

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SIEBENUNDZWANZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HÉRAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

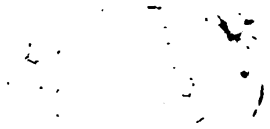
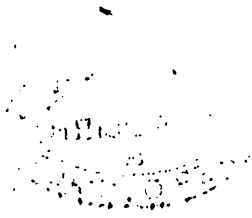
BAND 19.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.





INHALT

des neunzehnten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(20. Januar 1879.)

	Seite
Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: XXIX. Ueber die Bildungswärme der Schwefelmetalle	1
L. Barth und J. Schreder: Ueber Diphenole	22
P. Fritzsche: Ueber Oxyphenyllessigsäure; vorläufige Notiz.....	33
Dr. H. Ost: Ueber die Pyromekonsäure; vorläufige Notiz	34
Ludw. Schulerud: Ueber chromsaure und dichromsaure Salze.....	36
A. Bleunard: Ueber die Einwirkung von Trimethylamin auf Schwefelkohlenstoff.....	41
M. Blas: Ueber den Nachweis von Salicylsäure im Biere	43
H. Blaubigny: Ueber die Existenz und Bildungsweise des Nickeloxyduloxyds	46
M. Delafontaine: Untersuchungen über neue Elemente	47

Zweites, drittes und viertes Heft.

(17. März 1879.)

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Kobalt- ammoniakverbindungen; II. Ueber die Bromopurpureo- kobaltsalze.....	49
--	----

	Seite
C. M. Guldberg und P. Waage: Ueber die chemische Affinität.....	69
F. Stohmann; Eine calorimetrische Methode.....	115
v. Rechenberg: Ueber die Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser.....	142
Th. Thomsen: Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes.....	146
Dr. Max Schmöger: Ueber Isoäpfelsäure.....	168
R. Hermann: Ueber die specifischen Gewichte und Atomvolumen der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde..	172
Siegm. Byk: Entschwefelung von Rhodanganidin. (Vorläufige Notiz).....	174
L. Saarbach: Ueber Oxyphenylpropionsäure (Vorläufige Notiz).....	175
E. Hartwig: Zur Kenntniss des Weinöls. (Vorläufige Mittheilung).....	176

Fünftes, sechstes und siebentes Heft.

(8. Mai 1879.)

Hermann Ost: Ueber die Pyromekonsäure (erste Abhandlung).....	177
Hugo von Perger: Ueber das α -Diamidoanthrachinon...	209
Fred. B. Power: Untersuchung des Wassers der Mineralquelle zu Rosheim im Elsass.....	223
Peter Claesson: Ueber die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols.....	231
H. Schroeder: Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Selenate und Chromate einiger Metalle der Magnesiumreihe.....	266
J. M. Eder: Ueber das Verhalten von Leim und Kohlehydraten etc. gegen Chromate unter dem Einflusse des Lichtes.....	294
G. Hüfner: Zur Chemie der Galle.....	301
O. Loew: Ueber die Quelle der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser.....	301

	Seite
R. Schmitt: Ueber die Constitation des Dichlorazophenols.....	312
G. Fischer: Ueber einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol.....	317
A. Schertel: Einige Beobachtungen über die grane Modification des Zinns.....	322
H. von Miller: Notiz über Malonsäure.....	326
E. Drechsel: Ueber die Darstellung krystallisirter Eiweißverbindungen; vorläufige Mittheilung.....	331
G. Attenkofer: Ein vereinfachtes Gasometer.....	335
H. Greene: Ueber die Entstehung von Hexamethylbenzol aus Aceton.....	336

Achstes Heft.

(27. Mai 1879.)

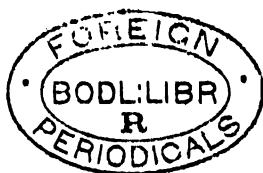
M. Nencki: Ueber die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff.....	337
A. Goldberg: Ueber Paraoxysalicylsäure.....	359
R. Möhlau: Ueber Orthodiamidodiphenetol.....	381
R. Schmitt u. Goldberg: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol.....	393
P. Giacosa: Vortheilhafte Darstellung der Phenolglycolsäure.....	396
G. Praetorius-Seidler: Zur Kenntniss des Cyanamids; vorläufige Mittheilung.....	399

Neuntes und zehntes Heft.

(16. Juni 1879.)

Hercules Tornøe: Resultate der norwegischen Nordmeeresexpedition. I. Ueber die im Seewasser enthaltene Luft.....	401
Nadina Sieber: Ueber die antiseptische Wirkung der Säuren.....	433
V. Bovet: Ueber die antiseptischen Eigenschaften der Pyrogallussäure.....	445
R. Kade: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl	461

	Seite
W. Ostwald: Chemische Affinitätsbestimmungen; erste Abhandlung.....	468
Ernst von Meyer: Notiz über Kyanäthin.....	484
H. Kolbe: Ueber die Zusammensetzung und Basicität der Unterschwefelsäure.....	485
Forcrand: Ueber Nitroessigsäureäther.....	487



Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXIX. Ueber die Bildungswärme der Schwefelmetalle.

In der Abhandlung XI: „Ueber die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden“ (Pogg. Ann. 148, 368) habe ich meine Untersuchungen über die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs, so wie auch über die Lösungswärme desselben mitgetheilt. Schon vorher (Pogg. Ann. 140, 513) hatte ich die Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs, d. h. die Wärmetönung bei der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf die in Wasser löslichen Basen, wie Natronhydrat, Baryhydrat und Ammoniak gemessen, und in meinen Abhandlungen XVI bis XXV in diesem Journal habe ich meine Untersuchungen über die Affinität der Metalle zum Sauerstoff und zur Chlorgruppe mitgetheilt. Ferner enthält meine Abhandlung X (Pogg. Ann. 143, 354) meine Untersuchungen über die Neutralisationswärme der Basen.

Aus diesen Daten lässt sich schon die Bildungswärme der in Wasser löslichen Schwefelmetalle berechnen, und zur Berechnung der Bildungswärme der in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle war demnach nur noch eine Versuchsreihe nöthig, nämlich die Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung der verschiedenen Metallsalze durch Schwefelnatrium in wässriger Lösung. Die vorliegende Arbeit enthält meine Versuche über die Wärmetönung dieser Reactionen.

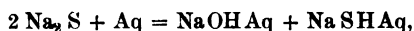
Aus meinen oben citirten Untersuchungen geht hervor, dass die Wärmetönung bei der Neutralisation einer in Wasser

2 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

gelösten Base mittelst Schwefelwasserstoffs proportional der Säuremenge ist, bis diese 1 Molekül für jedes Aequivalent der Basis beträgt; denn die Versuche gaben die folgenden Resultate:

$$\begin{aligned}
 (\text{Na OH Aq, } \frac{1}{2} \text{ S H}^2 \text{ Aq}) &= 3901^\circ \\
 (\text{Na OH Aq, S H}^2 \text{ Aq}) &= 7738 \\
 (\text{Ba O}^2 \text{ H}^2 \text{ Aq, S H}^2 \text{ Aq}) &= 7970 \\
 (\text{Ba O}^3 \text{ H}^2 \text{ Aq, 2 S H}^2 \text{ Aq}) &= 15748 \\
 (\text{NH}^3 \text{ Aq, } \frac{1}{2} \text{ S H}^2 \text{ Aq}) &= 3172 \\
 (\text{NH}^3 \text{ Aq, S H}^2 \text{ Aq}) &= 6196.
 \end{aligned}$$

Die Reaction findet hier zwischen in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff und Lösungen der Basen statt. Es stimmt dieses mit der Erfahrung überein; denn die normalen Schwefelmetalle, wie Na_2S und Ba S , spalten sich in verdünnten Lösungen unter Bildung von Hydraten und Sulphydraten, nämlich:



und ebenso für die alkalischen Erden. In wässriger Lösung tritt demnach der Schwefelwasserstoff als einbasische Säure auf. Die Neutralisationswärme derselben ist geringer als diejenige der Chlorwasserstoffsäure, aber der Unterschied ist constant für die löslichen Basen und Magnesia, nämlich:

Reaction.	R = Ba O ² H ²	R = Na ² O ² H ²	R = 2 NH ³	R = Mg O ² H ²
(R Aq, 2 HCl Aq)	27780°	27490°	24540°	27690°
(R Aq, 2 S H ² Aq)	15748	15476	12392	15680
Differenz	12032	12014	12148	12010

Die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure ist demnach um 12050° grösser als diejenige der Schwefelwasserstoffsäure in wässriger Lösung.

Die Bildungswärme der in Wasser löslichen Schwefelmetalle kann nun aus obigen Daten berechnet werden. Zur Berechnung der Wärmetönung der Reaction ($\overset{\text{H}}{\text{R}}, \text{O}^2, \text{H}^2, \text{Aq}$) dient die folgende Formel:

$$\begin{aligned}
 (\overset{\text{H}}{\text{R}}, \text{S}^2, \text{H}^2, \text{Aq}) &= (\overset{\text{H}}{\text{R}}, \text{O}, \text{Aq}) + 2 (\text{S}, \text{H}^2, \text{Aq}) + (\overset{\text{H}}{\text{R}} \text{O Aq, 2 S H}^2 \text{ Aq}) \\
 &\quad - (\text{H}^2, \text{O})
 \end{aligned}$$

Die Wärmetönung der Reactionen der rechten Seite der Gleichung sind alle nach meinen Untersuchungen bekannt, nämlich:

(S, H ² , Aq)	= 9260°
(H ² , O)	= 68360
(K ² , O, Aq)	= 164560
(Na ² , O, Aq)	= 155260
(Li ² , O, Aq)	= 166520
(Ba, O, Aq)	= 158260
(Sr, O, Aq)	= 157780
(Ca, O, Aq)	= 149460
(Mg, O, H ² O)	= 148960
(R ² O Aq, 2 S H ² Aq)	= 15480
(R O Aq, 2 S H ² Aq)	= 15750.

Man findet dann folgende Werthe für die Sulphydrate:

(K ² , S ² , H ² , Aq)	= 130200°
(Na ² , S ² , H ² , Aq)	= 120900
(Li ² , S ² , H ² , Aq)	= 132160
(Ba, S ² , H ² , Aq)	= 124160
(Sr, S ² , H ² , Aq)	= 123680
(Ca, S ² , H ² , Aq)	= 115360
(Mg, S ² , H ² , Aq)	= 114800,

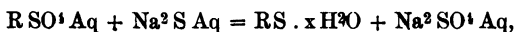
und hieran schliesst sich die Bildungswärme des Ammoniumsulfhydrats:

(NH ³ , S, H ² , Aq)	= 23890°
(N, S, H ⁵ , Aq)	= 50600.

In derselben Art findet man die Werthe der Reaction (R, S, Aq), wie ich diese unten mittheilen werde.

Zur Berechnung der Bildungswärme der in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle war noch eine Versuchsreihe nöthig, nämlich Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung der Metallsalze mittelst Schwefelnatriums in wässriger Lösung. Die Versuche wurden mit 11 Metallen durchgeführt, nämlich mit Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb, Tl, Hg und Ag.

Die Reaction verläuft theoretisch nach der folgenden Formel:



und in der That ist die Zersetzung vollständig in allen Fällen, d. h. der Niederschlag enthält die ganze Menge des Metalls

4 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

und des Schwefels. Einige der gefällten Schwefelmetalle enthalten Wasser, andere, wie Schwefelblei und Schwefelsilber, sind dagegen wasserfrei. Der Niederschlag setzt sich sehr leicht ab, und die resultirende Flüssigkeit ist neutral oder hat eine sehr schwache saure Reaction, wenn das Schwefelnatrium einen kleinen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff enthalten hat, welches schwierig zu vermeiden ist.

Nur bei der Zersetzung des Kupferoxydsalzes mit Schwefelnatrium zeigt sich eine abnorme Reaction. Die entstandene Lösung klärt sich selbst nach 24 Stunden nicht, sondern bildet eine anscheinend schwarze Flüssigkeit mit einem geringen Niederschlage. Eine nähere Untersuchung zeigte nun, dass der Niederschlag ein Gemisch von sehr fein vertheiltem Schwefel und einer niederen Schwefelungsstufe des Kupfers ist.

Während bei der Reaction von gleichen Aequivalenten Kupferoxydsalz und Schwefelnatrium eine schwarze, sich nicht klärende Flüssigkeit entsteht, bildet sich dagegen bei der Reaction von 2 Aequivalenten Schwefelnatrium auf 1 Aequivalent Kupfersalz ein schwarzer, sich sehr leicht absetzender Niederschlag und eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit. Der Unterschied ist darin begründet, dass in diesem Falle das zweite Aequivalent Schwefelnatrium den ausgeschiedenen Schwefel löst, während dieses im ersten Falle, als feines Pulver in der Flüssigkeit suspendirt, die Fällung des Schwefelmetalls verhindert.

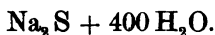
Das in kalten und verdünnten Lösungen mittelst 2 Aequivalenten Schwefelnatrium gefällte Schwefelkupfer zeigte die Zusammensetzung



über Kalk getrocknet verliert die Verbindung alles Wasser. Ein Viertel der ganzen Schwefelmenge wird demnach an das Schwefelammonium abgegeben. Auch das in sauren Lösungen mittelst Schwefelwasserstoffs gefällte Schwefelkupfer scheint eine ähnliche Zusammensetzung zu haben; denn übergiesst man den Niederschlag mit einer farblosen Lösung von Schwefelnatrium, so bildet sich eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren Schwefel gefällt wird.

Zur näheren Feststellung dieser Phänomene wurde die thermische Untersuchung beim Kupfersalz auch auf die Reaction eines Ueberschusses von Schwefelnatrium ausgedehnt.

Die Untersuchung wurde nun in folgender Weise durchgeführt. Eine Natronlösung von bekannter Stärke wurde mit Schwefelwasserstoff übersättigt; die Gewichtszunahme constatirte die Aufnahme eines Moleküls Schwefelwasserstoff durch ein Molekül Natronhydrat; ein kleiner Ueberschuss von Schwefelwasserstoff war stets vorhanden. Die gebildete Lösung wurde mit einer entsprechenden Menge der Natronlösung vermischt und dann durch Zusatz von Wasser auf die gewünschte Concentration gebracht. Die Stärke meiner Lösung war



Die Concentration meiner Salzlösungen war dieselbe, z. B. $\text{Cu SO}_4 + 400 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + 400 \text{H}_2\text{O}$ u. s. w. Die Versuche wurden im Mischungscalorimeter angestellt, und zwar enthielt der untere Behälter die Schwefelnatriumlösung, der obere die Lösung des Metallsalzes. Vom letzten wurde $\frac{1}{8}$ Valenz benutzt, d. h. $\frac{1}{16} \text{Cu SO}_4 + 450$ Grm. Wasser, $\frac{1}{16} \text{Ag}_2 \text{N}_2 \text{O}_6 + 450$ Grm. Wasser u. s. w. Von der Schwefelnatriumlösung wurden in jedem Versuche 465 Grm. benutzt, d. h. etwa 2 Proc. mehr als die zur Zersetzung nöthige Menge; die Wassermenge der letzten Lösung beträgt demnach 460 Grm.

Indem t_a und t_b , wie gewöhnlich, die Temperatur des oberen und des unteren Behälters, und t_c die Temperatur der Mischung bezeichnet, wird die Wärmetönung pro Molekül durch die Formel

$$R = 16 [(t_c - t_a) 450 + (t_c - t_b) 468]$$

berechnet; der Wasserwerth des Calorimeters beträgt nämlich 8 Grm. Das Detail der Untersuchung ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

6 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

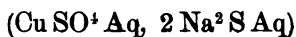
(Q Aq, Na² S Aq)

No.	Q	t _a	t _b	t _c	R
1477	Mn SO ₄	19,595	18,800	19,700	7783°
1478		19,577	18,623	19,600	7795
1479	Fe SO ₄	22,375	19,420	21,765	13176
1480		20,735	19,465	20,990	13255
1481	Ni SO ₄	20,445	19,685	21,080	15017
1482		20,355	19,940	21,175	15152
1488	Co SO ₄	20,325	19,140	20,800	16380
1484		19,390	18,810	20,170	16234
1485	Zn SO ₄	20,355	18,600	20,700	18209
1486		20,415	18,760	20,800	18047
1487	Cd SO ₄	20,235	20,230	22,100	27430
1488		19,520	18,745	20,950	26807
1489	Cu SO ₄	19,885	18,980	21,855	35712
1490		19,565	19,160	21,780	35565
1491	Cu ₂ Cl ₂	19,465	19,055	22,260	43611
1492		19,500	19,180	22,330	43459
1493	Hg Cl ₂	19,635	18,970	22,430	46032
1494		19,715	19,045	22,510	46070
1495	Pb N ₂ O ₆	20,140	19,850	22,100	30960
1496		20,160	19,885	22,130	30995
1497	Tl ₂ N ₂ O ₆	19,090	18,700	21,000	30974
1498		19,870	18,705	21,575	33766
1499	Ag ₂ N ₂ O ₆	19,870	19,400	21,925	33705
1500		20,395	19,220	24,360	67036
1501		21,040	19,455	24,815	67316

In den Versuchen No. 1491—92 enthielt der untere Behälter in Wasser suspendirtes Kupferchlorür; die Wassermenge desselben betrug 450 Grm. Der obere Behälter enthielt $\frac{1}{16}$ Mol. Na² S, dessen Wassermenge ebenfalls 450 Grm. betrug. Die Menge des Kupferchlorürs war grösser als $\frac{1}{16}$ Molekül, so dass das Schwefelnatrium vollständig in Cu₂ S und Na₂ Cl₂ zersetzt wurde. Zur Berechnung dieser beiden Versuche gilt die Formel:

$$R = 16 [(t_c - t_a) 450 + (t_c - t_b) 458].$$

Die Versuche, in welchen das Kupferoxydsalz mit dem doppelten Aequivalent Schwefelnatrium zersetzt wurde, sind die folgenden:



No.	t _a	t _b	t _c	R
1502	19,855	18,760	20,805	37319°
1503	19,840	18,860	20,860	37152

In diesen Versuchen enthielt der obere Behälter $\frac{1}{24}$ (Cu SO₄ + 400 H₂O), dagegen der untere Behälter 620 Grm. der Lösung Na²S + 400 H²O; die Wassermenge des oberen Behälters war demnach 300, diejenige des unteren 613 Grm., und die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel:

$$R = 24 [(t_c - t_a) 300 + (t_c - t_b) 621].$$

Zur Berechnung der Bildungswärme der Schwefelmetalle aus der die Zersetzung der Sulfate mittelst Schwefelnatriums begleitenden Wärmetönung dient die folgende Formel:

$$R = (M, S) + (Na^2, O, SO^3Aq) - (Na^2, S, Aq) - (M, O, SO^3Aq),$$

indem M das Metall bezeichnet. Nach meinen mitgetheilten Untersuchungen ist:

$$(Na^2, O, SO^3Aq) = 186640°$$

$$(Na^2, S, Aq) = 103970,$$

und es wird dann:

$$R + (M, O, SO^3Aq) - 82670° = (M, S).$$

In der folgenden Tafel ist R nach den oben stehenden Versuchen angegeben; ferner enthält die Tafel die von mir früher für die Reaction (M, O, SO³Aq) mitgetheilten Werthe und endlich den nach der Gleichung berechneten Werth (M, S), d. h. die Bildungswärme des Schwefelmetalls.

M	R	(M, O, SO ³ Aq)	(M, S)
Mn	7790°	121250°	46370°
Fe	13220	93200	23750
Ni	15090	86950	19370
Co	16310	88070	21710
Zn	18130	106090	41550
Cd	27120	89500	33950
Cu	35640	55960	8930
	37240	55960	10530

8 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Die Bildungswärme der Schwefelmetalle Cu_2S und HgS wird aus den Versuchen No. 1491—94 in folgender Art berechnet:

$R = (M, S) + (\text{Na}^2, \text{Cl}^2, \text{Aq}) - (\text{Na}^2, \text{S}, \text{Aq}) - (M, \text{Cl}^2, \text{Aq})$,
oder, da nach meinen Versuchen

$$(\text{Na}^2, \text{Cl}^2, \text{Aq}) = 193020^\circ,$$

so wird die Bildungswärme des Schwefelmetalls:

$$R + (M, \text{Cl}^2, \text{Aq}) - 89050^\circ = (M, S).$$

Die folgende Tafel enthält die Resultate:

M	R	(M, Cl ² , Aq)	(M, S)
Cu ₂	43540°	65750°	20240°
Hg	46050	59860	16860

Schliesslich resultirt die Bildungswärme der Verbindungen PbS , Tl_2S und Ag_2S aus den Versuchen No. 1495—1501 nach folgender Formel:

$R = (M, S) + (\text{Na}^2, \text{O}, \text{N}^2 \text{O}^5 \text{Aq}) - (\text{Na}^2, \text{S}, \text{Aq}) - (M, \text{O}, \text{N}^2 \text{O}^5 \text{Aq})$,
und da nach meinen Versuchen

$$(\text{Na}^2, \text{O}, \text{N}^2 \text{O}^5 \text{Aq}) = 182620^\circ,$$

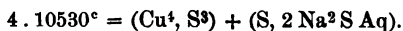
so wird die Bildungswärme dieser Metalle:

$$R + (M, \text{O}, \text{N}^2 \text{O}^5 \text{Aq}) - 78650^\circ = (M, S).$$

M	R	(M, O, N ² O ⁵ Aq)	(M, S)
Pb	30980°	68070°	20400°
Tl ₂	33740	66540	21630
Ag ₂	67180	16780	5310

Der Niederschlag, welcher sich in den Kupferoxydlösungen bildet, ist nach dem oben Mitgetheilten nicht die Verbindung CuS , sondern ein Gemisch von Schwefel und Cu_4S_3 . Die oben für die Bildung des Schwefelkupfers berechneten Werthe 8930° und 10530° entsprechen demnach nicht der Bildungswärme der Verbindung CuS . Im ersten Falle (No. 1489—90) reagirten gleiche Aequivalente Kupfersulfat und Schwefelnatrium auf einander und der Niederschlag ist demnach ein Gemisch von Cu_4S_3 und S . Die

Wärmetönung ist für diesen Fall sehr wahrscheinlich geringer, als sie bei völliger Präcipitation sein würde, denn die Lösung klärt sich nicht und der ausgeschiedene Schwefel ist wahrscheinlich in einem anderen Zustande, als der normale Schwefel. Die Bildungswärme des Cu_4S_3 ist demnach sehr wahrscheinlich grösser als 4.8930° . Im zweiten Falle (No. 1502—3) reagirten zwei Aequivalente Schwefelnatrium auf ein Aequivalent Kupfersulfat, und neben Cu_4S_3 bildet sich hier eine Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium; der gefundene Werth 10530° entspricht demnach der Summe beider Reactionen:



Die Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium ist sehr wahrscheinlich von einer Wärmeentwicklung begleitet, und es ist demnach die Bildungswärme des Cu_4S_3 kleiner als 4.10530° . Der mittlere Werth dieser beiden Grössen wird wahrscheinlich sehr nahe der Bildungswärme der Verbindung Cu_3S_3 entsprechen und diese wird alsdann $4.9730^\circ = 38920^\circ$. Vergleichen wir hiermit die Bildungswärme der Verbindung Cu_2S , für welche oben (No. 1491—92) 20240° gefunden wurden, dann geht hervor, dass die Affinität des Schwefels zum Kupfer bei der Bildung der Verbindung Cu_2S befriedigt ist, und dass eine fernere Aufnahme von Schwefel ohne namhafte Wärmetönung geschieht; denn nach den mitgetheilten Zahlen würde

$$(2 \text{Cu}^2\text{S}, \text{S}) = 38920^\circ - 40480^\circ = -1560^\circ,$$

d. h. die Wärmetönung ist jedenfalls sehr gering.

Resultate und theoretische Betrachtungen.

Im vorhergehenden Abschnitte habe ich die Bildungswärme der Schwefelmetalle aus den experimentellen Daten berechnet; ich werde sie nun näher besprechen. Die folgende Tafel enthält die Hauptresultate.

10 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Tafel 1. Bildungswärme der Schwefelmetalle.

a. In Wasser lösliche Schwefelmetalle.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(K ² , S, Aq)	119260°	(K, S, H, Aq)	65100°
(Na ² , S, Aq)	103970	(Na, S, H, Aq)	60450
(Li ² , S, Aq)	115220	(Li, S, H, Aq)	66080
(Ba, S, Aq)	107130	(Ba, S ² , H ² , Aq)	124160
(Sr, S, Aq)	106650	(Sr, S ² , H ² , Aq)	123680
(Ca, S, Aq)	98330	(Ca, S ² , H ² , Aq)	115360
(H ² , S, Aq)	9260	(Mg, S ² , H ² , Aq)	114800
		(NH ³ , S, H ² , Aq)	23890

b. Unlösliche Schwefelmetalle.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(Mn, S, n H ₂ O)	46370°	(Ti ² , S)	21630°
(Zn, S, n H ₂ O)	41550	(Pb, S)	20400
(Cd, S, n H ₂ O)	33950	(Cu ² , S)	20240
(Fe, S, n H ₂ O)	23750	(Hg, S)	16860
(Co, S, n H ₂ O)	21710	(Ag ² , S)	5310
(Ni, S, n H ₂ O)	19370	(H ² , S)	4510

Zur Vergleichung habe ich die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniumsulfhydrats der Tafel beigefügt. Die erste Abtheilung der Tafel enthält die Bildungswärme der normalen Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden in wässriger Lösung nach der Formel (R², S, Aq). Diese Verbindungen existiren freilich nicht in verdünnten Lösungen; für Berechnungen ist es aber zweckmässig, diese Werthe zur Verfügung zu haben. Die zweite Abtheilung enthält die Bildungswärme der Sulfhydrate derselben Metalle in wässriger Lösung. Die dritte Abtheilung enthält die Bildungswärme der unlöslichen Schwefelmetalle; ein Theil derselben wird als Hydrate gefällt, deren Wassermenge unbekannt, und ich habe dieses durch Hinzufügung von n H₂O ausgedrückt.

Eine Vergleichung der Bildungswärme der Schwefel-

metalle mit derjenigen der entsprechenden Metalloxyde oder Hydrate zeigt, dass die Wärmetönung im ersten Falle stets geringer ist, als im zweiten; d. h. die Affinität der Metalle zum Schwefel ist geringer als diejenige zum Sauerstoff.

Der Unterschied zwischen der Bildungswärme der Sauerstoff- und der Schwefelverbindungen in wässriger Lösung ist eine constante Grösse für die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden; sie beträgt durchschnittlich 51270° für die Substitution eines Schwefelatoms durch Sauerstoff. Es ist z. B.:

$$(K^2, O, Aq) - (K^2, S, Aq) = 164560 - 113260 = 51300^\circ$$

$$(K, O, H, Aq) - (K, S, H, Aq) = 116460 - 65100 = 51360$$

$$(Ca, O^2, H^2, Aq) - (Ca, S^2, H^2, Aq) = 217820 - 115360 = 102460.$$

Diese constante Differenz ist eine nothwendige Folge der Gleichheit der Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden; denn es ist:

$$(K^2O Aq, SH^2 Aq) = (K^2, S, Aq) - (K^2, O, Aq) + (H^2, O) - (S, H^2, Aq)$$

$$(KOH Aq, SH^2 Aq) = (K, S, H, Aq) - (K, O, H, Aq) + (H^2, O) - (S, H^2, Aq),$$

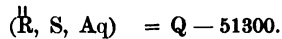
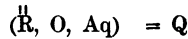
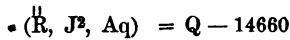
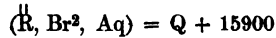
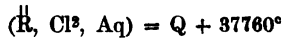
und da die beiden Glieder der linken Seite der Gleichung gleich gross sind, indem 1 und 2 Mol. Kalihydrat mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff gleich grosse Wärmetönung geben, so wird die fragliche Differenz ebenfalls gleich gross. Ebenso ist

$$(Ba O^2 H^2 Aq, 2 SH^2 Aq) = (Ba, S^2, H^2, Aq) - (Ba, O^2, H^2, Aq) + 2 (H^2, O) - 2 (S, H^2 Aq),$$

und da hier die linke Seite der Gleichung die Neutralisationswärme zweier Moleküle Schwefelwasserstoff enthält, so wird die fragliche Differenz hier doppelt so gross, wie in den beiden ersten Fällen.

Die Gleichheit der Neutralisationswärme sämmtlicher Alkalien und alkalischen Erden bedingt ebenfalls eine constante Differenz in der Bildungswärme der Oxyde und der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der entsprechenden Metalle in wässriger Lösung; bezeichnet man mit Q die Bildungswärme einer dieser Basen, dann wird

12 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:



Die Lösungswärme des Schwefelthalliums lässt sich aus diesen Daten mit Sicherheit berechnen, obgleich die Verbindung in Wasser unlöslich ist. Das Thalliumhydrat verhält sich nämlich nach meinen publicirten Versuchen ganz wie das Kaliumhydrat gegen die Sauerstoffsäuren, d. h. die Neutralisationswärme ist dieselbe, wenn die Salze in Wasser löslich sind. Bei der Reaction der Wasserstoffsäuren auf's Thalliumhydrat entstehen aber unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen, während das Kaliumhydrat leicht lösliche Verbindungen bildet; die Neutralisations- oder besser die Reactionswärme ist deshalb für die Wasserstoffsäuren beim Thallium grösser als beim Kalium. Wird eine Lösung von Thalliumoxydul mit Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, so ist bei vollständiger Präcipitation die Wärmetönung 47720° , während die Neutralisationswärme der Kalilösung 27500° beträgt. Die Lösungswärme des Chlorthalliums, durch directe Versuche gemessen, beträgt -20200° , und die Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls für Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung ist demnach 27520° , wenn kein Niederschlag entsteht; d. h. die Neutralisationswärme ist derjenigen des Kalihydrats gleich. Die grössere Wärmetönung bei der Reaction der Brom-, der Jod- und der Schwefelwasserstoffsäure auf Lösungen von Thalliumoxydul als diejenige, welche Kalilösungen zeigen, muss ebenfalls von der Präcipitationswärme der Thalliumverbindung herrühren. Nach den oben stehenden Formeln würde die Wärmetönung bei der Bildung eines in Wasser löslichen Schwefelthalliums $Q - 51300^\circ$ sein, wenn Q die Bildungswärme des Thalliumoxyduls in wässriger Lösung bezeichnet. Da nun

$$Q = (\text{TI}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 39160^\circ,$$

so wird die Bildungswärme des Schwefelthalliums in wässriger Lösung:

$$(\text{Ti}^2, \text{S}, \text{Aq}) = -12140^\circ.$$

Da ferner

$$(\text{Ti}^2, \text{S}) + (\text{Ti}^2 \text{S}, \text{Aq}) = (\text{Ti}^2, \text{S}, \text{Aq})$$

und nach den oben stehenden Versuchen

$$(\text{Ti}^2, \text{S}) = 21630^\circ,$$

so wird die Lösungswärme des Schwefelthalliums:

$$(\text{Ti}^2 \text{S}, \text{Aq}) = -33770^\circ.$$

In derselben Weise wird die Lösungswärme des Brom- und Jodthalliums gefunden.

Die Lösungswärme der Thalliumverbindungen wird dann nach den bekannten Daten die folgende sein:

$$(\text{Ti}^2 \text{O}, \text{Aq}) = -3080^\circ$$

$$(\text{Ti}^2 \text{S}, \text{Aq}) = -33770$$

$$(\text{Ti}^2 \text{Cl}^2, \text{Aq}) = -20200$$

$$(\text{Ti}^2 \text{Br}^2, \text{Aq}) = -27500$$

$$(\text{Ti}^2 \text{J}^2, \text{Aq}) = -35700.$$

Die Wärmeabsorption bei der Lösung der Verbindungen in Wasser ist demnach desto grösser, je mehr schwerlöslich die Verbindung ist.

Während bei den in Wasser löslichen Schwefelmetallen die Bildungswärme stets um eine constante Grösse kleiner ist, als diejenige der entsprechenden Oxyde in wässriger Lösung, beobachtet man bei den in Wasser unlöslichen Schwefelmetallen keine solche constante Differenz zwischen der Bildungswärme der Schwefelmetalle und der Oxyde; die Differenz variirt von 48400° für Mangan bis zu 590° beim Silber. Dagegen zeigt sich merkwürdiger Weise, dass die Bildungswärme der Schwefelmetalle ein Submultiplum derjenigen der entsprechenden Oxyde zu sein scheint. In der folgenden Tafel habe ich die fraglichen Werthe zusammengestellt.

14 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Tafel II. Vergleichung der Bildungswärme der Oxyde und der Schwefelmetalle.

R	(R, O, nH ² O)	(R, S, mH ² O)
Fe	68280° = 3. 22760°	23750°
Ni	60840 = 3. 20280	19370
Co	63400 = 3. 21133	21710
Mn	94770 = 2. 47385	46370
Zn	82680 = 2. 41340	41550
Cd	65680 = 2. 32840	33950
Tl ²	42240 = 2. 21120	21630
Cu ²	40810 = 2. 20405	20240
Hg	30660 = 2. 15330	16860
Ag ²	5900 = 1. 5900	5310
Pb	50300 = ⁵ / ₂ . 20120	20400

Die fünf letzten Verbindungen sind wasserfrei und es ist demnach n und m gleich Null. Die übrigen Verbindungen sind wasserhaltig, ob sie dieselbe Wassermenge enthalten, ist nicht untersucht.

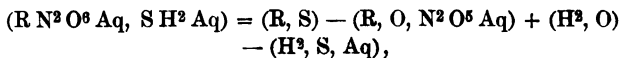
Ob die Bildungswärme der unlöslichen Schwefelmetalle ein Submultiplum derjenigen der entsprechenden Oxyde sein soll, oder ob das Zusammentreffen ein Zufall ist, mag bis auf Weiteres dahingestellt sein; ich habe es aber zweckmässig gefunden, auf diese Uebereinstimmung aufmerksam zu machen.

Die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Metalllösungen. Schwefelwasserstoff dient bekanntlich bei analytischen Arbeiten zur Trennung der Metalle, indem einige in sauren Lösungen gefällt werden, andere nur, wenn die Säure eine schwache ist, während wieder andere durchaus nicht in sauren Lösungen gefällt werden. Einige der aus sauren Lösungen gefällten Schwefelmetalle werden von mehr concentrirten Säuren wieder zersetzt. Diese Phänomene stehen in genauem Zusammenhang mit den Wärmetönungen, welche die Bildung der Schwefelmetalle begleitet.

Um die Phänomene bei sämtlichen von mir untersuchten Metallen gleichzeitig betrachten zu können, ist es zweckmässig, die Wärmetönung zu berechnen, welche bei einer Zersetzung der salpetersauren Salze mittelst Schwefel-

Ueber die Bildungswärme der Schwefelmetalle. 15

wasserstoffs in wässriger Lösung eintreten würde; denn die salpetersauren Salze sind alle löslich in Wasser. Die Wärmetönung kann durch die folgende Formel ausgedrückt werden:



indem der mögliche Wassergehalt des Schwefelmetalls in der Formel vernachlässigt ist. Die Glieder der rechten Seite dieser Formel sind nach meinen Untersuchungen alle bekannt. Die Differenz der beiden letzten Glieder ist

$$68360^\circ - 9260^\circ = 59100^\circ,$$

und in der folgenden Tafel habe ich die Werthe der übrigen Glieder, so wie die aus diesen berechneten Werthe der gesuchten Reaction zusammengestellt.

Tafel III. Wärmetönung der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung.

R	(R, S, nH ² O)	(R, O, N ² O ⁵ Aq)	(R N ² O ⁶ Aq, S H ² Aq)
Mn	46370°	117670°	— 12200°
Fe	23750	89620	— 6770
Ni	19370	83370	— 4900
Co	21710	84490	— 3680
Zn	41550	102510	— 1860
Cd	33950	86000	+ 7050
Pb	20400	68070	+ 11430
Tl ²	21630	66540	+ 14190
Cu	9730	52410	+ 16420
Hg	16860	97320	+ 38640
Ag ²	5310	16780	+ 47630

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt, dass Wärmetönung bei einer Zersetzung der salpetersauren Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung beim Mn, Fe, Ni, Co und Zn negativ sein würde, beim Cd, Pb, Tl, Cu, Hg und Ag dagegen positiv. Da nun eine Reaction gewöhnlich nur dann in wässrigen Lösungen stattfindet, wenn sie von einer Wärmeentwicklung begleitet sein würde, so

16 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

zeigt die Tafel, dass die 6 letztgenannten Metalle von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällt werden, die ersten 5 dagegen nicht, welches ganz mit der Erfahrung übereinstimmt.

Ein Ueberschuss an verdünnter Säure ändert die Wärmetönung nicht, weil keine Reaction zwischen der freien Säure und dem Salze stattfindet.

Ganz dieselben Wärmetönungen gelten für die Zersetzung der löslichen Chlor-, Brom- und Jodmetalle und aller übrigen Salze, deren Säure dieselbe Neutralisationswärme besitzt, wie die Salpetersäure. Dagegen werden die Wärmetönungen um etwa 3500° stärker negativ bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze, weil die Neutralisationswärme der Schwefelsäure um eben so viel höher als diejenige der Salpetersäure ist. Dadurch wird aber der positive und negative Charakter der Wärmetönung nicht geändert, und die Reaction verläuft demnach in schwefelsaurer, salpetersaurer oder salzsaurer Lösung in derselben Weise.

Wenn die Säure des Salzes eine schwächere ist, z. B. Essigsäure, deren Neutralisationswärme für diese Basen etwa 2000° geringer ist als diejenige der Salpetersäure, so wird die Wärmetönung bei der Zersetzung dieses Salzes um etwa 2000° stärker positiv als bei den salpetersauren Salzen. Dadurch ändert sich aber der Charakter der Wärmetönung beim Zinksalz, sie wird positiv, und der Erfahrung gemäss wird das Zinksalz in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Die oben mitgetheilten Zahlen gelten für die Reaction des Schwefelwasserstoffs in schwach sauren Lösungen. Ist dagegen die Säure stärker concentrirt, so ändert sich die Wärmetönung, indem sie ungefähr um so viel geringer wird, als diejenige Wärmemenge, welche 2 Aequivalente der Säure der fraglichen Concentration durch Verdünnung mit Wasser entwickeln würde. Dieses ist ohne Bedeutung für die Essigsäure, die mit Wasser eine sehr geringe Wärmemenge giebt; aber bei der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist die Verdünnungswärme sehr bedeutend, und die Art der Wärmetönung bei der Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die

Metallsalze kann deshalb in einigen Fällen sich ändern und von positiv in negativ übergehen. Dieses ist von den hier besprochenen Metallen der Fall mit dem Cadmium, und darin liegt die Ursache des Phänomenes, dass Cadmium in stark schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung nicht von Schwefelwasserstoff gefällt wird, dagegen Schwefelcadmium von starker Säure zersetzt wird.

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Metallsalze und der Schwefelmetalle gegen Säuren steht demnach in einem innigen Zusammenhange mit den diesen Reactionen entsprechenden Wärmetönungen.

Die Wärmetönung bei der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf die Metalloxyde lässt sich einfach aus den in der letzten Spalte der Tafel III enthaltenen Werthen berechnen, sie ist nämlich um die bei der Neutralisation der fraglichen Basen durch Salpetersäure entstehende Wärmetönung grösser, als die dort mitgetheilten Werthe; denn es ist



In der folgenden Tafel habe ich nun die in dieser Art berechneten Werthe zusammengestellt; einige dieser Werthe waren schon vorher von Favre und Silbermann (Ann. chim. phys. [3] 37, 456 ff.) und Berthelot (Compt. rend. 78, 1175) bestimmt; ich habe die von diesen Forschern gefundenen Werthe der Tafel beigelegt.

Tafel IV. Wärmetönung der Zersetzung der Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff.

	Thomsen.	Favre und Silbermann.	Berthelot.
(Mn O ² H ² , S H ² Aq)	10700°	—	10200°
(Fe O ² H ² , S H ² Aq)	14570	18530°	14600
(Ni O ² H ² , S H ² Aq)	18630	—	—
(Co O ² H ² , S H ² Aq)	17410	—	—
(Zn O ² H ² , S H ² Aq)	17970	15670	19200
(Cd O ² H ² , S H ² Aq)	27370	—	—
(Pb O, S H ² Aq)	29200	22350	26600

	Thomsen.	Favre und Silbermann.	Berthelot.
(Cu O, S H ² Aq)	31670°	32850°	31600°
(Hg O, S H ² Aq)	45300	—	48700
(Tl ² O, S H ² Aq)	38490	—	—
(Cu ² O, S H ² Aq)	38530	—	—
(Ag ² O, S H ² Aq)	58510	57520	55800

Von diesen 12 Reactionen hat Hr. Berthelot 7 untersucht; drei seiner Werthe (Mn, Fe und Cu) stimmen mit den meinigen überein; für die vier anderen finden grössere Differenzen von den von mir beobachteten statt. Für fünf Reactionen (Ni, Co, Cd, Tl und Cu₂O) waren bis jetzt keine Untersuchungen bekannt. Die von Hrn. Berthelot aus seinen Untersuchungen abgeleiteten allgemeinen Resultate bezüglich des Verhaltens der Metallösungen gegen Schwefelwasserstoff stimmen, so weit seine Untersuchung ausreicht, in den Hauptpunkten mit den von mir aus der Tafel III abgeleiteten.

Die hier erhaltenen Werthe können mit der Neutralisationswärme anderer Säuren nicht unmittelbar verglichen werden, denn die erhaltenen Produkte sind alle unlöslich in Wasser, und die Werthe werden demnach alle um die Präcipitationswärme der fraglichen Verbindung grösser. Dass diese letztere einen bedeutend hohen Werth haben kann, geht aus meiner oben besprochenen Berechnung der Lösungswärme des Schwefelthalliums hervor, denn das Resultat war — 33770°.

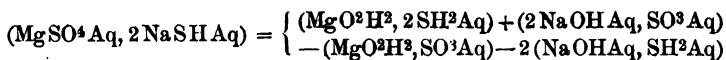
A n h a n g.

Magnesium- und Zinksulphydrat.

Schon vor 8 Jahren habe ich die Beobachtung mitgetheilt, dass eine Lösung von Magnesiumsulphydrat, Mg S² H², sehr leicht durch doppelte Zersetzung äquivalenter Lösungen von Magnesiumsulfat und Bariumsulphydrat dargestellt werden kann (Ber. Berl. chem. Ges. 3, 193). Die vom Bariumsulfat getrennte Lösung enthält das Magnesiumsulphydrat.

Da das Magnesiumhydrat in thermischer Beziehung sich den alkalischen Erden völlig anschliesst, so würde es nicht ohne Interesse sein, die Wärmetönung bei der Bildung des Magnesiumsulphhydrats kennen zu lernen. Ich zersetzte deshalb Magnesiumsulfat im Calorimeter mit einer äquivalenten Lösung von Natriumsulphhydrat. Die Lösungen hatten die Concentration $\text{Mg SO}_4 + 400 \text{ H}_2\text{O}$ und $2 \text{ NaSH} + 400 \text{ H}_2\text{O}$. Bei der Mischung dieser Flüssigkeiten entsteht kein Niederschlag, und die entstandene Lösung enthält Natriumsulfat und Magnesiumsulphhydrat. Die gebildete Lösung ändert sich nicht mit der Zeit, giebt aber sowohl mit Säure, als mit Alkalien einen Niederschlag. Der Luft ausgesetzt, zersetzt sie sich schnell an der Oberfläche, bildet aber dadurch eine zusammenhängende, dünne, feste Haut, welche gegen fernere Zersetzung schützt.

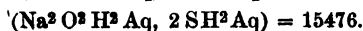
Die Reaction gab eine Wärmetönung von 360° (siehe Versuch No. 1508); nach der Formel:



folgt die Wärmetönung bei der Lösung von Magnesiahydrat in Schwefelwasserstoffwasser, oder



während meine schon mitgetheilten Versuche mit Baryt- und Natronlösungen folgende Werthe gegeben haben:



Das Magnesiumhydrat besitzt demnach dieselbe Neutralisationswärme wie in Wasser gelöste Alkalien und alkalische Erden, denn wir haben schon vorher die Gleichheit der Neutralisationswärme für Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Unterschwefelsäure nachgewiesen. Da das Magnesiumhydrat hier als fester Körper, die übrigen Hydrate dagegen als Lösungen reagiren, so darf man wohl den Schluss ziehen, dass die Lösungswärme des Magnesiumsulphhydrats Null ist, was ich schon früher angedeutet habe.

Zinksulphhydrat. Wenn eine Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge der Lösung Na^2SAq versetzt wird, wie dieses in den Versuchen No. 1485—86 geschehen ist, so bildet sich ein Niederschlag, welcher allen Schwefel und Zink enthält, und eine neutrale Lösung von Natriumsulfat; der Niederschlag ist deshalb sehr wahrscheinlich wasserhaltiges Schwefelzink. Wenn eine Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge einer Natriumsulphhydratlösung versetzt wird, so bildet sich ebenfalls ein Niederschlag, der die ganze Zinkmenge enthält, während die Flüssigkeit schwach sauer reagirt; der Niederschlag ist sehr wahrscheinlich Zinksulphhydrat. Wird dagegen die Zinksulfatlösung mit ihrem doppelten Aequivalent der Natriumsulphhydratlösung vermischt, so erhält man eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag. Die Lösung giebt sowohl mit Natron als mit Schwefelsäure einen Niederschlag von Schwefelzink oder wahrscheinlicher von Zinksulphhydrat. Auch zersetzt sich die Lösung nach Verlauf einiger Stunden, indem allmählich ein schleimiger Niederschlag ausgeschieden wird. Beim Erwärmen der Flüssigkeit löst sich der Niederschlag wieder.

Das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulphhydrat scheint ganz analog demjenigen der Lösung gegen Natronhydrat; denn eine äquivalente Menge Natronhydrat zersetzt die Zinklösung vollständig, indem sich Zinkoxydhydrat niederschlägt, während ein Ueberschuss von Natronhydrat mit dem Zinksulfat eine klare Lösung giebt, welche Zinkoxydnatronhydrat enthält; es löst sich das Zinksulphhydrat in Natriumsulphhydrat, wie das Zinkoxydhydrat in Natronhydrat.

Zur näheren Untersuchung des Verhaltens der Zinklösung zum Natriumsulphhydrat wurden die fraglichen Prozesse im Calorimeter vollzogen. Die Flüssigkeiten hatten die Concentration: $\text{Na}^2\text{S}^3\text{H}^2 + 400 \text{H}^2\text{O}$ und $\text{ZnSO}^4 + 400 \text{H}^2\text{O}$. In der ersten Versuchsreihe No. 1504—5 wurde $\frac{1}{16}$ Molekül jeder Lösung für jeden Versuch gemischt, in der zweiten Reihe No. 1506—7 wurde $\frac{1}{24}$ Molekül der ersten Lösung

Ueber die Bildungswärme der Schwefelmetalle. 21

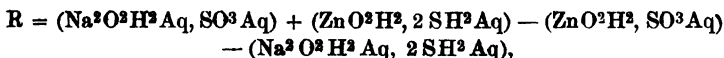
mit $\frac{1}{12}$ der letzten vermischt. Die auf 1 Mol. Zn SO_4 resultirende Wärmetönung wird durch die folgenden Formeln berechnet:

$$\text{für No. 1504, 5 und 8: } R = 16 [(t_c - t_a) 450 + (t_c - t_b) 458]$$

$$\text{„ „ 1506 und 7: } R = 24 [(t_c - t_a) 300 + (t_c - t_b) 608].$$

No.	Reaction.	t_a	t_b	t_c	R
1504	} $(\text{Zn SO}_4 \text{ Aq, Na}_2 \text{ S}_2 \text{ H}_2 \text{ Aq})$ {	17,595	17,400	18,360	12566
1505		18,760	18,560	19,530	12656
1506	} $(\text{Zn SO}_4 \text{ Aq, 2 Na}_2 \text{ S}_2 \text{ H}_2 \text{ Aq})$ {	18,835	18,675	19,345	13450
1507		18,820	18,680	19,310	13450
1508	$(\text{Mg SO}_4 \text{ Aq, Na}_2 \text{ S}_2 \text{ H}_2 \text{ Aq})$	17,885	17,380	17,630	360

Die Reaction ist im ersten Falle:



und es wird dann nach den bekannten Werthen:

$$(\text{Zn O}_2 \text{ H}_2, 2 \text{ SH}_2 \text{ Aq}) = 20120^\circ,$$

während wir oben

$$(\text{Zn O}_2 \text{ H}_2, \text{ SH}_2 \text{ Aq}) = 17970^\circ$$

fanden. Für den zweiten Process findet man in gleicher Weise:

$$(\text{Zn O}_2 \text{ H}_2, 2 \text{ SH}_2 \text{ Aq, 2 Na SH Aq}) = 20960^\circ;$$

im letzten Falle bleibt das Schwefelzink in der Lösung, im ersten Falle ist es dagegen niedergeschlagen. Aus diesen Zahlen geht die Bildung des Zinksulfhydrats deutlich hervor, denn zwei Moleküle Schwefelwasserstoffwasser geben bei der Reaction auf Zinkoxydhydrat eine um 2150° grössere Wärmetönung, als ein Molekül, welches nur von der Bildung des Zinksulfhydrats stammen kann. Ferner löst sich das Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat unter Entwicklung von 840° , ebenso wie Zinkoxydhydrat sich in Natronhydrat mit schwacher Wärmeentwicklung löst.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,

November 1878.

Ueber Diphenole;

von

L. Barth und J. Schreder.

(Aus Wien. Acad. Ber. 77, 451.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns¹⁾ eine Reaction beschrieben, bei welcher aus Phenol, unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis Salicylsäure, Oxybenzoësäure und hauptsächlich ein Körper von der Formel $C_{12}H_{10}O_2$, der Diphenol genannt wurde, entstand. Wir haben nun diesen letzteren Körper einer genaueren Untersuchung unterzogen, deren Resultate in Folgendem mitgetheilt sind.

Die Darstellung des Rohproduktes und die Trennung von den mitgebildeten Säuren geschah in der Weise, wie in der citirten Abhandlung beschrieben ist. Das Rohdiphenol erstarrte nach längerer Zeit mehr oder weniger krystallinisch.

Die weitere Verarbeitung war nun etwas abweichend von der früher angegebenen. Zunächst wurde die Masse im luftverdünnten Raume destillirt. Dabei ging sie bei einem Drucke von beiläufig 150 Mm. grösstentheils zwischen 310° bis 330° über. Der Rückstand, eine dunkel gefärbte, zähe Masse, etwa 5 Procente des Gesamtdiphenols betragend, wurde einstweilen bei Seite gestellt (A). Das Destillat wurde nach kurzer Zeit zu einer harten krystallinischen Masse, welche, schon mit freiem Auge wahrnehmbar, zwei verschiedene Krystallformen zeigte, lange, dünne Nadeln und Blättchen. Die früher angewendete Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde, als nicht zum Ziele führend, aufgegeben, dagegen erwies sich folgende Trennungsmethode als brauchbar.

Die Krystallmasse wurde in viel siedend heissem Wasser aufgenommen, worin sie unter vorherigem Schmelzen relativ nicht allzuschwer löslich ist. Die Lösung, welche so verdünnt sein muss, dass auch beim Abkühlen keine Trübung entsteht, wurde nun mit etwas Bleizucker versetzt, die ent-

¹⁾ Wien. Acad. Ber., II. Abth., 62, 547.

standenen dunkelbraunen Flocken entfernt, und das Filtrat dann mit Bleiessig ausgefällt. So erhielt man einen weissen voluminösen Niederschlag, der ausgewaschen, mit viel Wasser angerührt und in der Wärme durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach dem Filtriren und Verjagen des Schwefelwasserstoffes entzog Aether der Lösung ein nach dem Verdampfen desselben bald erstarrendes Oel. Dieses wurde nun in heissem Wasser gelöst, und die beim Erkalten auf die Zimmertemperatur sich milchig trübende Flüssigkeit so lange geschüttelt, bis die fein vertheilten öligen Tröpfchen sich vereinigt und als zusammenhängende Schicht am Boden gesammelt hatten. Die darüber stehende, ziemlich klare Flüssigkeit wurde nun zur Trennung von Spuren suspendirter Oeltröpfchen durch ein nasses Filter filtrirt. Nach einigem Stehen schied sich dann aus dem Filtrate eine ziemlich reichliche Krystallisation, vornehmlich an den Wänden der Krystallisationsgefässe haftend, ab. Die Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgegossen und neuerdings zur Auflösung der früher abgeschiedenen öligen Partie verwendet, und dieses Verfahren unter theilweiser Erneuerung des Wassers so lange fortgesetzt, bis sich schliesslich keine Krystalle mehr abschieden. Das übrig bleibende Oel war im Verlaufe der Operationen braun geworden und wurde nun neuerdings einer Bleibehandlung etc., wie oben beschrieben, unterworfen. Der erhaltene lichtgelbe Aetherrückstand erstarrte nach einiger Zeit wieder vollständig krystallinisch. Er wurde einer neuerlichen Auskochung mit siedendem Wasser unterzogen und lieferte eine weitere Menge von Krystallen. Dasselbe Verfahren konnte noch mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt werden, und es scheint, dass durch die Bleibehandlung eine geringe Menge eines die Krystallisation hindernden Körpers weggeschafft wird. Wir müssen noch bemerken, dass die von dem Bleiniederschlage ablaufende Flüssigkeit nur Spuren von organischer Substanz enthält.

Die so aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle zeigen nun auf das Deutlichste zweierlei Formen. Es ist uns nicht gelungen, durch verschiedene Lösungs- oder Fällungsmittel eine auch nur annähernd brauchbare Trennung

zu bewerkstelligen. Wir mussten uns daher auf die fractionirte Krystallisation beschränken, und zwar erwies sich auch hier Wasser als das beste Trennungsmittel. Ein sehr mühseliges und oft wiederholtes Umkrystallisiren und Abschlämmen führte wenigstens theilweise zum Ziele. Wir erhielten so von dem in Nadeln krystallisirenden Körper eine einigermaassen beträchtliche Quantität, von dem in Blättchen krystallisirenden nur so viel, um seine chemische Charakteristik geben zu können: Die Hauptmasse des Produktes blieb immer ein Gemisch der beiden Körper, das der weiteren Trennung spottete. Demgemäss können wir einstweilen auch nicht so ausführliche Angaben über beide Substanzen machen, als wir wohl gewünscht hätten. Der in weitaus vorwiegender Menge vorhandene Körper krystallisirt in langen, feinen, platten Nadeln, die eine Länge von oft mehr als 2 Cm. besitzen. Obwohl in Wasser leichter löslich, als der zweite Körper, krystallisirt er doch eben wegen seiner überwiegenden Menge zuerst heraus; ist er noch von diesem zweiten nicht getrennt, so bedecken sich seine Nadeln bald nach dem Erscheinen mit Schuppen und Körnchen des letzteren und erhalten dadurch eine raue Oberfläche. Ist er schon ziemlich rein, so trübt sich seine wässrige Lösung zuerst milchig, dann beobachtet man plötzlich das Erscheinen feiner Spiesse in der Flüssigkeit. Mit der Vermehrung derselben klärt sich dieselbe, bis endlich die Krystallisation mit einer fast quantitativen Ausscheidung beendet ist.

Der zweite Körper ist, wie erwähnt, in viel geringerer Menge vorhanden, in Wasser für sich schwerer löslich als der erste, und krystallisirt in kleinen flimmernden Blättchen. Beide Substanzen besitzen die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ und sind also isomere Diphenole. Da sie von den bis jetzt beschriebenen sich durch ihre Eigenschaften wesentlich unterscheiden, so bezeichnen wir den in Nadeln krystallisirenden Körper mit α -Diphenol und den in Blättchen krystallisirenden mit β -Diphenol.

α -Diphenol. Seine Krystallform und seine Löslichkeit in Wasser wurde schon angeführt. Es löst sich ferner leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol etc. Seine

wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rein kornblumenblaue Farbenreaction, welche wochenlang ohne Veränderung oder Trübung bestehen bleibt. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron tritt Entfärbung ein. Beim Erhitzen scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der jedoch nicht aus Eisenoxyd besteht. In Wasser schmilzt es schon unter 100°, für sich erhitzt aber ganz scharf bei 123°.

Das α -Diphenol krystallisirt wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3239 Grm. Substanz gaben 0,9205 Grm. CO₂ und 0,16 Grm. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden.
	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ .	
C	77,42	77,51
H	5,37	5,48

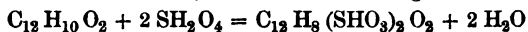
Zur Bestätigung der Formel wurde die Dampfdichte des Körpers nach der Methode von V. Meyer ausgeführt.

Angewandte Substanz	=	0,056 Grm.
Angewandtes Metall	=	313,5 „
Ausgeflossenes Metall	=	177,8 „
Barometer	=	739,35 Mm.
Wirksame Metallsäule	=	5 „

	Berechnet für	Gefunden.
	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ .	
D	6,44	6,40

Bei der Destillation über Zinkstaub liefert der Körper eine besonders reichliche Ausbeute an Diphenyl (über 70 Procent). Das Diphenyl wurde an allen äusseren Eigenschaften, Krystallform, Geruch und Schmelzpunkt, der genau bei 70,5 lag, erkannt. Mit Kalihydrat, Jodmethyl und mit etwas Methylalkohol in Röhren eingeschlossen und auf 130° durch einige Stunden erhitzt, lieferte er das bereits in der früheren Abhandlung erwähnte flüssige Dianisol.

Sulfosäure. Erwärmt man α -Diphenol mit wenig mehr englischer Schwefelsäure, als die Gleichung



verlangt, in der Platinschale, bis eben Dämpfe von SH₂O₄ aufzutreten beginnen, und sich die Masse röthlichbraun färbt, so erstarrt dieselbe nach dem Abkühlen körnig-krystallinisch.

Sie löst sich dann sehr leicht schon in kaltem Wasser. Eine Trennung der geringen Menge überschüssiger Schwefelsäure durch Behandeln mit kohlensaurem Blei oder Barium lässt sich in der gewöhnlichen Weise nicht ausführen, weil die gebildete Sulfosäure mit beiden Metallen fast unlösliche Salze erzeugt. Es empfiehlt sich daher, den geringen Ueberschuss der angewendeten Schwefelsäure annähernd mit berechneten Mengen von Bleicarbonat abzusättigen, das Filtrat von Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff zu befreien und nach dem Filtriren vom Schwefelblei zur Syrupconsistenz zu concentriren. Im Exsiccator erstarrt dann dasselbe zu einer lichtgrau gefärbten Krystallmasse. Die Säure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Bei 110° zersetzt sich dieselbe unter Braunfärbung in eine firnissartige, äusserst hygroskopische Masse. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei längerem Trocknen an der Luft bei 100° statt. Zur Analyse wurde die im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknete Säure verwendet.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,456 Grm. CO_2 und 0,091 Grm. H_2O .
0,307 Grm. Substanz gaben 0,399 Grm. Ba SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_{12} \text{H}_8 (\text{SHO}_3)_2 \text{O}_2$.	Gefunden.
C	41,61	41,45
H	2,89	3,37
S	18,49	17,85

Die Verbindung ist demgemäss als eine Disulfosäure anzusprechen.

Natriumsalz. Durch genaues Sättigen der Sulfosäure mit kohlensaurem Natron erhalten, scheidet sich dasselbe in Form feiner sternförmig gruppirter Nadeln aus. Es krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser, die es bei 200° verliert.

0,4275 Grm. lufttrockne Substanz verloren 0,0345 Grm. H_2O .

I. 0,307 Grm. Substanz gaben 0,109 Grm. $\text{Na}_2 \text{SO}_4$.

II. 0,393 Grm. Substanz gaben 0,136 Grm. $\text{Na}_2 \text{SO}_4$.

	$\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_8$.	Gefunden.	
		I.	II.
Na	11,79	11,50	11,21

$C_{12}H_8Na_2S_2O^8 + 2H_2O$	Gefunden.
H_2O	$8,45$
	$8,07$

Natriumbestimmungen, die aus Krystallisationen der Mutterlauge erhalten waren, ergaben einen etwas kleineren Natriumgehalt. Dieselbe Beobachtung der Verminderung des Gehaltes an Basis wurde auch bei anderen Salzen gemacht, und es deutet dies darauf hin, dass sich beim Concentriren der wässrigen Lösung der Salze schon ein Theil der Sulfo-
gruppen abspaltet.

Das Kaliumsalz* krystallisirt ebenfalls in Nadeln mit einem Moleküle H_2O .

Bariumsalz. Erhalten durch Fällen des Kalium- oder Natriumsalzes mit Chlorbarium, als krystallinischer Niederschlag.

0,2355 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1155 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	28,48	28,83

Das Krystallwasser konnte nicht genau bestimmt werden.

Dibrenzkatechin. Erhitzt man das Kaliumsalz der vorbeschriebenen Disulfosäure mit überschüssigem Aetzkali, so wird nach einiger Zeit die Schmelze gelb, und entwickelt beim Ansäuern reichlich schweflige Säure. Aether entzieht dann der Schmelze das gebildete Produkt, das nach dem Verjagen des Aethers in Wasser aufgenommen und im Vacuum zur Krystallisation gebracht wurde. Man erhält so eine bräunliche Krystallmasse, die aus feinen verfilzten Nadelchen besteht, aber geringe Mengen eines die Krystallisation hindernden Körpers enthalten muss, da sie nicht ganz fest wird. Die Substanz ist ungemein luftempfindlich und zersetzlich, und alle Versuche, sie vollkommen rein und farblos für die Analyse herzustellen, scheiterten. Es waren daher von letzterer auch nur annähernde Zahlen zu erwarten.

0,2889 Grm. bei 100° im Wasserstoffstrome getrockneter Substanz gaben 0,717 Grm. CO_2 und 0,1247 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$.	Gefunden.
C	66,06	67,68
H	4,59	4,79

Nur durch Sublimation im Wasserstoffstrome liess sich ein kleiner Theil des Körpers als farbloser krystallinischer Anflug gewinnen, die Hauptmasse wird aber auch hierbei zersetzt und hinterbleibt als schwarzbraun gefärbter Syrup. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag bei 84° . Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction, die auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung dunkelblau, bei weiterem Zusatz violett und endlich roth wird. Diese Reaction ist genau dieselbe, welche Brenzkatechin zeigt, nur ist die erste Grünfärbung heller. Wir haben deshalb für die Substanz den Namen Dibrenzkatechin gewählt, um an ihre Formel und die analogen Farbenerscheinungen zu erinnern. Das nicht sublimirte Produkt, wie es zur Analyse verwendet wurde, zeigte dieselben Färbungen mit Eisenchlorid und Sodalösung, nur hatte das Grün einen Stich in's Bräunliche. Die Reaction ist äusserst empfindlich, und verschwindende Spuren des Körpers können esedilbe noch hervorrufen, namentlich intensiv sind die blauen und violetten Nuancen.

β -Diphenol. In reinem Zustande stellt es kleine, flimmernde Blättchen dar. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, ohne darin früher zu schmelzen wie das α -Diphenol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction. Nach einiger Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit und es scheiden sich unter Entfärbung grüne Flocken aus. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich ganz gleich dem α -Diphenol. Bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte es ebenfalls reichlich Diphenyl, das an seinen Eigenschaften und Schmelzpunkt sicher erkannt wurde. Das β -Diphenol schmilzt bei 190° , ist wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,335 Grm. Substanz gaben 0,951 Grm. CO_2 und 0,1668 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$.	Gefunden.
C	77,42	77,42
H	5,37	5,53

Die Dampfdichte im Schwefeldampfe ausgeführt, ergab:

Angewandte Substanz	0,0523 Grm.	
Angewandtes Metall	337,9	„
Ausgeflossenes Metall	167,0	„
Barometer	744,9	Mm.
Wirksame Metallsäule	5	„

Daraus berechnet sich die Dichte 6,39 statt der berechneten 6,44.

Auf gleiche Weise wie beim α -Diphenol wurde auch aus dem β -Diphenol ein Dianisol dargestellt. Dasselbe erstarrte nach dem Destilliren in kurzer Zeit krystallinisch. Unter dem Mikroskope waren deutlich Oktaëder zu erkennen. Der Siedepunkt konnte, weil zum Versuche zu geringe Mengen von Substanz verwendet wurden, nicht bestimmt werden. Dasselbe wurde vornehmlich deshalb dargestellt, um die Bildung des in der früheren Abhandlung erwähnten krystallisirten Dianisols zu erklären, was hiermit auf befriedigende Weise geschehen war.

Da das β -Diphenol, wie schon angeführt wurde, in viel geringerer Menge als die α -Verbindung gebildet wird, und die vollkommene Reindarstellung desselben viel schwieriger ist, so fehlte es uns an Materiale, um daraus weitere Derivate in genügender Menge zu gewinnen.

Beide Diphenole erzeugen, wie uns qualitative Versuche gelehrt haben, eine Anzahl interessanter Abkömmlinge, die aber erst dann einem genauen Studium unterzogen werden können, wenn eine zweckmässige Trennungsmethode dieser Isomeren gefunden werden wird.

Der Eingangs mit *A* bezeichnete Rückstand wurde nach Entfernung des Thermometers für sich destillirt, und nach dem Abkühlen als dunkelgelbe kolophonumartige Masse erhalten, während in der Retorte etwas Kohle zurückblieb. Durch wiederholtes Auskochen des Destillates mit Wasser wurden noch gewisse Mengen der beschriebenen Diphenole,

und zwar vornehmlich β -Diphenol erhalten. Der auf diese Weise erschöpfte Rückstand, dunkelbraun von Farbe, schien in dieser Form nicht tauglich zur weiteren Untersuchung. Er wurde deshalb mit Zinkstaub gemengt und im Wasserstoffstrome destillirt, um zu erfahren, ob er noch Diphenol oder vielleicht ein höher condensirtes Produkt enthalte. Es war nämlich zu erwarten, dass die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe sich leichter würden von einander trennen lassen. Das Reactionsprodukt stellt eine gelbbraunliche halbfeste Masse dar, die deutlich nach Diphenyl riecht. — Durch wochenlanges Erwärmen im Wasserbade unter Darüberleiten von trockenem Wasserdampf konnte daraus eine nicht unbedeutliche Menge Diphenyl gewonnen werden, das in den bekannten irisirenden Blättchen absublimirte. Der Rückstand war dunkel gefärbt und lieferte, für sich destillirt, wobei er bei ausnehmend hoher Temperatur überging, ein gelbliches Oel, das sofort nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrte, aber etwas weich blieb. In starkem Alkohol löst sich der Körper beim Kochen fast ganz und das Filtrat erfüllt sich bald mit weissen krystallinischen Flocken, die nach dem Erkalten gesammelt und umkrystallisirt wurden. Sie stellen nach dem Trocknen ein weisses lockeres Pulver dar, das unter dem Mikroskope Blättchen zeigt, die häufig an einander gereiht und sternförmig gruppirte waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 206° .

Bei der Analyse gaben 0,1446 Grm. Substanz 0,496 Grm. CO_2 und 0,075 Grm. H_2O .

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$.
C	93,54	93,91
H	5,76	6,08

Eine Dampfdichte nach V. Meyer wurde mit folgendem Resultate ausgeführt:

Angewendete Substanz	0,0182 Grm.
Angewandtes Metall	256,3 "
Ausgeflossenes Metall	41,3 "
Barometer	736,7 Mm.
Wirksame Metallsäure	36 "

	Gefunden.	Berechnet für $C_{18}H_{14}$.
D	7,70	7,94

Demnach ist der Körper unzweifelhaft ein Diphenylbenzol und zwar, nach seinem Schmelzpunkte zu schliessen, das sogenannte Paradiphenylbenzol, welches von G. Schulz¹⁾ als Nebenprodukt bei der Diphenyldarstellung aus Benzol erhalten wurde.

Die vom genannten Kohlenwasserstoffe getrennte alkoholische Lösung gab beim Concentriren noch etwas Diphenylbenzol, gemischt mit harzigen, gelben Flocken, und durch Filtration von diesen getrennt, nach dem vollständigen Verjagen des Alkohols einen zähflüssigen Syrup, der noch Kohlenwasserstoff enthielt, aber nach einer damit vorgenommenen Analyse auch sauerstoffhaltig war, und daher der Reduction zum Theile entgangen war. Zu weiteren Versuchen reichte seine Menge nicht aus.

Es ist nun allerdings möglich, dass das Diphenylbenzol ein secundäres, aus Diphenyl entstandenes Produkt ist, aber mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Muttersubstanz scheint es wahrscheinlich, dass dasselbe aus einem höher condensirten Phenole (Triphenol) durch Reduction gebildet wurde.

Nach der im Vorstehenden mitgetheilten Charakterisirung der beiden Diphenole sind nun von den zahlreichen möglichen Isomeren vier bekannt²⁾: 1. das von Griess aus Tetrazodiphenyl, später von Lincke aus Phenolparasulfosäure erhaltene, 2. das von Engelhardt und Latschinoff aus Diphenyldisulfosäure dargestellte, dann von Döbner genauer untersuchte, und endlich 3. und 4. die von uns beschriebenen. Die Substanzen unterscheiden sich scharf durch

1) Ann. Chem. Pharm. 174, 201.

2) Griess, Lieb. Jahresb. 1864, S. 435; Lincke, dies. Journ. [2] 8, 43; Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1871, S. 259; Döbner, Ber. Berl. chem. Ges. 9, 129.

ihre Schmelzpunkte: 1. schmilzt bei 156° — 158° , 2. bei 269° bis 270° , 3. bei 123° , 4. bei 190° .

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das erste nicht reducirt, die anderen drei geben fast quantitativ Diphenyl. Die Färbungen durch Eisenchlorid, so wie das Verhalten gegen Bleizucker und Bleiessig sind für die erstgenannten nicht mitgetheilt. Was die Constitution betrifft, so kommt dem Diphenol von Griess und Lincke wohl sicher die Parastellung zu, es kann daher als Paradiphenol bezeichnet werden. Der Körper von Engelhardt und Latschinoff und Döbner enthält nach den Untersuchungen des Letzteren die beiden Hydroxyle in einem Benzolkerne. — Der Name Diphenol, der zuerst von dem Einen von uns gebraucht wurde, erscheint daher für denselben nicht passend, insofern er ausdrücken soll, dass zwei Phenolmoleküle unter Verlust von H_2 sich zu einem Molekül vereinigt haben.

α - und β -Diphenol könnten vielleicht als Ortho-, resp. Meta-Diphenol bezeichnet werden, insofern durch die bei ihrer Entstehung gleichzeitig mitgebildeten Säuren (Salicylsäure in überwiegender, Oxybenzoësäure in geringerer Menge, während Paraoxybenzoësäure nie beobachtet wurde) ein Anhaltspunkt für die Stellung der Hydroxyle gegenüber der Verbindungsstelle gewonnen werden kann, wonach das in bei Weitem grösserer Quantität auftretende α -Diphenol als Ortho-, das andere als Metaverbindung erschiene.¹⁾ Freilich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch ein Ortho-Metadiphenol entsteht. Diese Auffassungen der drei eigentlichen Diphenole sind allerdings abhängig von der Annahme der Erklärung ihrer Bildungsweise. Es lässt sich nicht leugnen, dass der Mechanismus der Reaction in allen drei Fällen viele Aehnlichkeiten zeigt, indem beim Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat die Auslösung von Wasserstoff an der Ortho- und Metastelle, beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure die Auslösung von SHO_3 an der Parastelle

¹⁾ In der früheren Abhandlung wurde nach den damaligen Anschauungen Ortho statt Meta und umgekehrt gebraucht.

erfolgt, und in allen Fällen dann zwei solche Phenolreste sich mit einander zu Diphenolen vereinigen. Diese von dem Einen von uns gegebene Erklärung hat auch Lincke (l. c.) fast wörtlich acceptirt.

Ueber Oxyphenylessigsäure;

vorläufige Notiz

von

P. Fritzsche.

Die von W. Heintz¹⁾ 1859 entdeckte und beschriebene Phenoxacetsäure, welche als Essigsäure aufzufassen ist, in deren Methylnradikal Oxyphenyl die Stelle von einem Atom Wasserstoff vertritt: $C \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_6H_5O \end{matrix} \right\} COOH$, und die ich daher Oxyphenylessigsäure nenne, ist seit ihrer Entdeckung nicht wieder untersucht worden. Es erschien daher von Interesse, diese Verbindung einer erneuten eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Ich bin vorläufig zu folgenden Resultaten gelangt.

Schon durch Erhitzen mit Aethylalkohol lässt sich die Säure vollständig in den Aethyläther überführen, eine bei 251° siedende, dickliche Flüssigkeit, von der Zusammensetzung: $C_8H_7O_3C_2H_5$.

Beim längeren Stehen unter concentrirter Ammoniakflüssigkeit wird aus dem Aether das Amid in langen weissen seidenglänzenden Nadeln abgeschieden, welche der Säure selbst nicht unähnlich aussehen.

Aus dem Amid hoffe ich durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid Oxyphenylacetonitril zu gewinnen.

Das Kalksalz der Oxyphenylessigsäure liefert bei der trocknen Destillation reichliche Mengen einer hoch siedenden Flüssigkeit, mit deren näherer Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

¹⁾ Pogg. Ann. 109, 489.

Kalte concentrirte Salpetersäure wirkt nicht auf Oxyphenylelessigsäure ein; beim Erwärmen beider im Wasserbade ist jedoch eine lebhaft Reaction zu bemerken. Das Produkt ist eine in Wasser sehr schwer lösliche, daraus in kleinen federähnlich gruppirtten Nadeln krystallisirende Säure von der Zusammensetzung:



Es ist mir bisher nicht gelungen, die Einwirkung der Salpetersäure auf Oxyphenylelessigsäure so zu regeln, dass nur ein Wasserstoffatom der letzteren durch den Salpetersäurerest ersetzt wird. Um Mononitrooxyphenylelessigsäure zu gewinnen, habe ich Nitrophenolnatron, und zwar zuvörderst das aus mit Wasserdämpfen flüchtigem Nitrophenol entstehende, der Einwirkung von monochloressigsaurem Natron ausgesetzt. Das Produkt ist eine bei 153° schmelzende, starke, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige Säure von der Zusammensetzung $C_8 H_7 NO_5 = CH_2 (C_6 H_4 NO_2 O) COOH$.

Ueber diese Körper, sowie namentlich über das Verhalten der Oxyphenylelessigsäure gegen Brom und gegen salpetrige Säure hoffe ich bald ausführlicher berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im December 1878.

Ueber die Pyromekonsäure;

von

Dr. H. Ost.

(Vorläufige Mittheilung.)

In Besitz grosser Mengen Mekonsäure, welche ich der Güte der Herren P. S. Smith und G. Delitsch in Edinburgh verdanke, habe ich eine Untersuchung der noch wenig bekannten Pyromekonsäure begonnen. Diese aus der Mekonsäure durch Abgabe von zwei Molekülen Kohlensäure entstandene, mit der Brenzschleimsäure isomere Verbindung, $C_8 H_4 O_3$, ist eine sehr schwache einbasische Säure. Ausser

den neutralen Salzen: $C_5H_3O_2 \cdot OM$ liefert sie noch saure ($C_5H_3O_2 \cdot OM + C_5H_3O_2 \cdot OH$), welche leicht ein Molekül freie Pyromekonsäure abspalten. Beide Reihen der gut krystallisirenden Salze reagiren alkalisch.

Mit Salzsäuregas giebt Pyromekonsäure in ätherischer Lösung eine Doppelverbindung: $C_5H_4O_3 + HCl$, mit Schwefelsäure zwei solche: $C_5H_4O_3 + SO_4H_2$ und $2C_5H_4O_3 + SO_4H_2$, Verbindungen, welche in Berührung mit Wasser oder Alkohol sofort in ihre Bestandtheile zerfallen.

Salpetersäurehydrat verwandelt die in Eisessig gelöste Pyromekonsäure in Nitropyromekonsäure $C_5 \overset{H_2}{NO_2} O_2 \cdot OH$, eine schön krystallisirende einbasische Säure, welche nur neutrale Salze bildet. Durch Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man daraus ohne Schwierigkeit salzsaure Amidopyromekonsäure: $C_5 \overset{H_2}{NH_2} O_2 \cdot OH \cdot HCl + H_2O$, welche in Wasser leicht löslich ist und in grossen farblosen Prismen krystallisirt. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich die freie Basis in langen Nadeln ab.

Leitet man in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure salpetrige Säure, so fällt eine citrongelbe krystallinische Verbindung $C_{10}H_7NO_7$ nieder, welche wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Nitrosopyromekonsäure mit Pyromekonsäure ist: $(C_5 \overset{H_2}{NO} O_2 \cdot OH + C_5H_3O_2 \cdot OH)$. Durch längeres Einleiten von salpetriger Säure geht sie in die schon erwähnte Nitroverbindung über.

Die sehr unbeständige Nitrosoverbindung nimmt in Berührung mit Wasser, glatter unter gleichzeitiger Mitwirkung von schwefliger Säure, zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in die sehr schön krystallisirende Doppelverbindung $(C_5 \overset{H_4}{NO} O_2 \cdot OH + C_5H_3O_2 \cdot OH)$, welcher das eine Molekül Pyromekonsäure durch Kochen mit Chloroform leicht entzogen werden kann. Die resultirende Hydronitroso-

pyromekonsäure $C_6 \frac{H_4}{NO} O_2 \cdot OH$ ist eine ziemlich stark einbasische Säure, zersetzt kohlen saure Salze, bildet aber auch, wie die Pyromekonsäure, neben den neutralen noch saure Salze. Löst man Hydronitrosopyromekonsäure in concentrirter Salzsäure, so krystallisirt die salzsaure Verbindung $C_6 \frac{H_4}{NO} O_2 \cdot OH \cdot HCl$ aus, die durch Wasser sofort zersetzt wird. Ganz ebenso verhält sie sich gegen Jodwasserstoff.

Die Hydronitrosopyromekonsäure ist ausserordentlich leicht oxydirbar; sie scheidet aus salpetersaurem Silber sofort metallisches Silber ab, ohne Zusatz von Ammoniak und schon in der Kälte. Krystallisirende Oxydationsprodukte habe ich bisher weder mit Silberlösung, noch auf andere Weise erhalten. Durch Reduction giebt sie eine schwer lösliche Amidoverbindung.

Die Pyromekonsäure, so wie alle bis jetzt untersuchten Abkömmlinge derselben sind gegen Alkalien und Basen überhaupt äusserst unbeständig; der geringste Ueberschuss Alkali zu einem neutralen Salz hinzugefügt, bewirkt schon in der Kälte rasch Zersetzung, wobei grosse Mengen Ameisensäure entstehen. Salpetersäure liefert unter stürmischer Gasentwicklung neben anderen Gasen sehr viel Blausäure.

Die ausführliche Abhandlung wird binnen Kurzem in diesem Journal erscheinen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1879.

Ueber chromsaure und dichromsaure Salze;

von

Ludwig Schulerud.

Während die meisten Metalle mit der eigentlichen Chromsäure neutrale Salze bilden, kennt man nur eine geringe Anzahl Salze der Dichromsäure. Um über die Fähigkeit der letzteren, Salze zu bilden, Aufschluss zu gewinnen, unternahm ich vor einiger Zeit, auf Anregung des

Herrn Professor Kolbe, eine Untersuchung chromsaurer und dichromsaurer Salze, mit besonderer Berücksichtigung der letzteren. Wenn nun auch die Resultate dieser Untersuchung, die ich im Folgenden mittheilen will, keinen absoluten Beweis geben, so weisen sie doch unzweideutig darauf hin, dass nur die einwerthigen Metalle fähig sind, dichromsaure Salze zu bilden.

Die Metalle, deren Chromsäuresalze untersucht wurden, waren Barium, Blei, Quecksilber(oxydul), Silber, Thallium(oxydul) und Lithium. Die Salze wurden sämmtlich, mit Ausnahme der leicht löslichen des Lithiums, durch Fällung mit äquivalenten Mengen chromsaurer und dichromsaurer Kalis dargestellt; einzelne Modificationen sind an den entsprechenden Stellen angegeben.

Barytsalz.

In beiden Fällen, bei Anwendung von chromsaurer und dichromsaurer Kali, wurden identische Niederschläge erhalten, selbst wenn die Fällung mit dichromsaurer Kali in der sauren Lösung von Chlorbarium vorgenommen wurde. Nur im Aeusseren zeigte sich ein geringer Unterschied, indem der mittelst dichromsaurer Kalis gefällte Niederschlag, besonders im feuchten Zustande, einen etwas dunkleren Farbenton besass. Die Identität beider Salze ergibt sich aus den Analysen.

1) Mit chromsaurer Kali erhalten:

1,0190 Grm. lieferten 0,9332 Grm. $\text{Ba SO}_4 = 53,85\%$ Ba,
und 0,3046 „ $\text{Cr}_2 \text{O}_3 = 20,48\%$ Cr.

2) Mit dichromsaurer Kali erhalten:

0,9665 Grm. lieferten 0,8780 Grm. $\text{Ba SO}_4 = 53,41\%$ Ba,
und 0,2909 „ $\text{Cr}_2 \text{O}_3 = 20,62\%$ Cr.

Die Formel Ba CrO_4 verlangt $54,11\%$ Ba und $20,62\%$ Cr.

Im Handwörterbuch der Chemie, Bd. II, 2 Seite 1235, ist angegeben, dass sich aus einer Lösung von chromsaurer Baryt in Chromsäure beim Abdampfen ein krystallinisches dichromsaurer Salz ausscheidet. Die Darstellung dieses Salzes ist mir nicht gelungen; ich konnte überhaupt jene Beobachtung, dass sich chromsaurer Baryt in Chrom-

säurelösung löst, nicht bestätigen; selbst als ich überschüssige Chromsäure mit einer Lösung von Barythydrat versetzte, ging keine Spur Baryt in Lösung. Der Umstand, dass meine Chromsäurelösung nicht völlig schwefelsäurefrei war, konnte hierbei doch von keinem Einflusse sein, da die angewandte Menge Barythydrat natürlich mehr als hinreichend war, um die kleine Menge Schwefelsäure auszufällen.

Ebensowenig gelang mir die Darstellung des an demselben Orte, Seite 1240, beschriebenen krystallisirten dichromsauren Kalkes. Chromsaurer Kalk löst sich zwar verhältnissmässig leicht in überschüssiger Chromsäure; als ich aber diese Lösung, durch Abdampfen concentrirt, einige Zeit über Schwefelsäure hatte stehen lassen, schied sich eine Masse aus, welche augenscheinlich nur ein Gemenge von chromsaurem Kalk mit Chromsäure war.

Bleisalz.

Das Blei verhält sich dem Barium ganz analog; nur zeigte sich hier fast gar kein Unterschied in der Farbe der auf verschiedene Weise gewonnenen Niederschläge.

1) Mit chromsaurem Kali gewonnen:

1,0618 Grm. gaben 0,9936 Grm. $\text{Pb SO}_4 = 63,92\%$ Pb.

2) Mit dichromsaurem Kali gewonnen:

1,0968 Grm. gaben 1,0255 Grm. $\text{Pb SO}_4 = 63,88\%$ Pb.

Die Formel Pb CrO_4 verlangt $64,05\%$ Pb.

Quecksilbersalz.

In Betreff dieses Metalls und des Silbers wurden nur die mit dichromsaurem Kali gefällten Niederschläge untersucht.

Eine Lösung von dichromsaurem Kali wurde mit der für die Bildung eines etwaigen dichromsauren Salzes berechneten Menge salpetersauren Quecksilberoxyduls versetzt; dabei blieb aber viel Chromsäure in Lösung, und die Fällung war erst vollständig, nachdem noch eine gleiche Menge Quecksilbersalz zugefügt war. Wie demnach zu erwarten war, erwies die Analyse die Zusammensetzung des chromsauren Quecksilberoxyduls.

3,3895 Grm. gaben 0,4972 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 10,05\%$ Cr.
Die Formel Hg_2CrO_4 verlangt $10,11\%$ Cr.

Silbersalze.

Beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von dichromsaurem Kali scheidet sich ein dunkelrothes krystallinisches Pulver, dichromsaures Silber, aus. Nimmt man die Fällung in heisser und stark saurer Lösung vor, so erhält man wohl ausgebildete rothe Kryställchen. Heisses Wasser entzieht dem Salze Chromsäure unter Zurücklassung von chromsaurem Silber.

1,0688 Grm. lieferten 0,7066 Grm. $\text{AgCl} = 49,76\%$ Ag.
Die Formel $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verlangt $49,95\%$ Ag.

Dasselbe Salz, mit heissem Wasser gewaschen:
1,1628 Grm. lieferten 0,9722 Grm. $\text{AgCl} = 62,93\%$ Ag.
Die Formel Ag_2CrO_4 verlangt $65,02\%$ Ag.

Thalliumsalze.

Eine Lösung von kohlensaurem Thallium giebt mit chromsaurem Kali einen hellgelben Niederschlag von chromsaurem Thallium; fällt man mit dichromsaurem Kali, so hat der Niederschlag eine verschiedene Zusammensetzung, je nachdem die Lösungen neutral oder sauer sind. Aus neutraler Lösung scheidet sich nämlich ein Gemenge von chromsaurem und dichromsaurem Thallium aus, aus saurer Lösung ausschliesslich dichromsaures Salz mit orangegelber Farbe.

- 1) Mit chromsaurem Kali dargestellt:
1,0146 Grm. gaben 1,2808 Grm. $\text{TlJ} = 77,80\%$ Tl.
Die Formel Tl_2CrO_4 verlangt $77,83\%$ Tl.
- 2a) Mit dichromsaurem Kali in neutraler Lösung gefällt:
1,0233 Grm. gaben 1,2158 Grm. $\text{TlJ} = 73,22\%$ Tl.
1,0060 Grm. gaben 1,2078 Grm. $\text{TlJ} = 74,00\%$ Tl.
- 2b) Mit dichromsaurem Kali in saurer Lösung gefällt:
1,0929 Grm. gaben 1,1564 Grm. $\text{TlJ} = 65,21\%$ Tl.
Die Formel $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verlangt $65,34\%$ Tl.

Lithiumsalze.

Dieses Metall bildet mit der Chromsäure und Dichromsäure sehr schöne krystallisirte Salze. Sie werden in der

40 Schulerud: Chromsaure und dichromsaure Salze.

Weise erhalten, dass man in Chromsäurelösung die berechneten Mengen kohlen-saures Lithion einträgt, die Lösungen durch Abdampfen concentrirt und längere Zeit über Schwefelsäure stehen lässt. Nur in dieser Weise erhält man ausgebildete Krystalle; dampft man nämlich ein, bis sich Salz auszuscheiden anfängt, so bekommt man Massen, welche zur Analyse unbrauchbar sind.

Diese Salze, die wohl weniger bekannt sind (Angaben über das dichromsaure Lithion habe ich gar nicht gefunden), will ich etwas genauer beschreiben

Das chromsaure Lithion krystallisirt in gelben, durchscheinenden Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, die zerrieben ein rein gelbes Pulver geben; es zerfliesst leicht und verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 130° ; in höherer Temperatur schmilzt es ohne Zersetzung.

Das dichromsaure Lithion, welches gleichfalls mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt, bildet harte, fast schwarze, dicke Tafeln, die sich zu grösseren Krusten an einander lagern; an den Kanten sind sie roth durchscheinend; das Pulver derselben ist orangefarbig. Dieses Salz ist auch zerfliesslich und verliert das Krystallwasser ebenfalls vollständig erst bei 130° ; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Abgabe von Sauerstoff.

In Betreff der Analyse des chromsauren Lithions muss ich bemerken, dass es durch etwas anhängendes kohlen-saures Lithion verunreinigt war, und dass aus dem Grunde der Gehalt an Chromsäure und Wasser herabgedrückt wurde; ein Zweifel über die Zusammensetzung kann wohl kaum vorhanden sein.

1) Chromsaures Lithion:

0,9951 Grm. gaben 0,4472 $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 68,54\%$ CrO_4 .

1,6210 " " 0,3453 $\text{H}_2\text{O} = 21,30\%$ H_2O .

Die Formel $\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{aq}$ verlangt 69,92% CrO_4 und 21,66% H_2O .

2) Dichromsaures Lithion:

0,9772 Grm. gaben 0,5557 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 80,75\%$ Cr_2O_7 .

0,9772 " " 0,4184 " $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 5,45\%$ Li.

3,1347 " " 0,4235 " $\text{H}_2\text{O} = 13,51\%$ H_2O .

Die Formel $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{aq}$ verlangt:

81,23% Cr_2O_7 , 5,26% Li und 13,51% H_2O .

Die Existenz dieses dichromsauren Salzes kann als Beweis für die Einwerthigkeit des Lithiums gelten, wenn man den Satz zulässt, dass die Dichromsäure nur mit einwerthigen Metallen Salze bildet.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1879.

Ueber die Einwirkung von Trimethylamin auf Schwefelkohlenstoff;

von

A. Bleunard.

(Auszug aus Compt. rend. 87, 1040.)

Durch die Untersuchungen A. W. Hofmann's kennt man das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu primären und auch secundären Aminen. Von Methylamin z. B. vereinigen sich direct 2 Moleküle mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff zu methylsulfo-carbaminsaurem Methylamin: $2 \left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$

+ $\text{CS}_2 = \text{CS} \begin{array}{l} \text{NHCH}_3 \\ \text{SNH}_3(\text{CH}_3) \end{array}$. Ein analoges Verhalten zeigt das

Dimethylamin. — A. Bleunard hat die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine tertiäre Base, das Trimethylamin, studirt und ist dabei zu überraschenden Resultaten gekommen.

Das zur Untersuchung dienende Trimethylamin, welches aus Rübenmelasse gewonnen wurde, zeigte den Siedepunkt 9° bis 10° ; sein specifisches Gewicht betrug 0,673 bei 0° . Lässt man Schwefelkohlenstoff in abgekühltes Trimethylamin tropfen, so erfolgt die Vereinigung beider so energisch unter starker Wärmeentwicklung, dass ein Theil des Trimethylamins herausgeschleudert, und die neue Verbindung zum Theil zersetzt wird. — Leicht gewinnt man die letztere durch Einleiten von Trimethylamingas in eine Lösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol.

42 Bleunard: Einw. v. Trimethylamin auf Schwefelkohlnst.

Man unterbricht die Operation, wenn eine mit der Lösung benetzte Glasplatte sich sofort mit Krystallen bedeckt. Beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung aus, und zwar bei Anwendung von gleichen Vol. Schwefelkohlenstoff und Alkohol in feinen weissen Nadeln; ist mehr Alkohol vorhanden, so sind die Krystalle voluminöser, zeigen aber immer dieselben orthorhombischen Formen.

Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel: $\text{CS}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$.¹⁾ Die Verbindung ist also durch Vereinigung gleicher Moleküle Schwefelkohlenstoff und Trimethylamin entstanden. Sie schmilzt gegen 125° unter partieller Zersetzung, ist in Weingeist und in Chloroform leicht, in absolutem Alkohol, Aether, Benzol sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff kaum löslich. Wasser löst die Verbindung unter Zersetzung. — Sie ist gegen Temperaturerhöhung sehr empfindlich und zerfällt in der Wärme vollständig in ihre beiden Componenten, Schwefelkohlenstoff und Trimethylamin. — Auch durch Zutritt von Luft erleiden die Krystalle Zersetzung.

Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens ist die Verbindung dadurch ausgezeichnet, dass sie sich mit Mineralsäuren zu Salzen vereinigt. Durch Zusammenbringen gleicher Moleküle verdünnter Salzsäure und jener Verbindung erhält man eine neutrale Lösung, welche das Salz: $\text{CS}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ enthält. Setzt man dazu $\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure, so entsteht eine neue salzartige Verbindung: $[\text{CS}_2 (\text{CH}_3)_3\text{N}]_2 \cdot 3\text{HCl}$. — Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen ähnliche Verbindungen. Mit Phosphorsäure bildet Schwefelkohlenstoff-Trimethylamin ein Salz von der Zusammensetzung: $[\text{CS}_2 (\text{CH}_3)_3\text{N}]_2 \text{POO}_3\text{H}_3$.

Concentrirte Mineralsäuren zersetzen Schwefelkohlenstoff-Trimethylamin, indem sie sich mit Trimethylamin vereinigen, den Schwefelkohlenstoff aber in Freiheit setzen. — Alkalien zerlegen ebenfalls die Verbindung unter Ent-

¹⁾ A. Bleunard gebraucht die alten Atomgewichte $\text{C} = 6$, $\text{S} = 16$ und giebt der Verbindung die Zusammensetzung: $\text{C}_2\text{S}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)_3\text{N}$; er nennt sie „sulfocarbamate de trimethylamine“.

wickelung von Trimethylamin. — Chlor und Brom liefern damit eigenthümliche Verbindungen. Endlich vereinigt sich Schwefelkohlenstoff-Trimethylamin mit vielen Salzen, z. B. mit 1 Mol. Quecksilberchlorid, zu Doppelverbindungen.

Die bisherigen Angaben über das Verhalten des Schwefelkohlenstoff-Trimethylamins genügen noch nicht, eine bestimmte Ansicht über dessen chemische Constitution zu begründen; man hat wohl den Körper vorläufig als eine sogen. Molecularverbindung aufzufassen.

Ueber den Nachweis von Salicylsäure im Biere;

von

Prof. M. Blas.

(Aus dem Bulletin de l'Acad. royale de medecine de Belgique
Bd. 12, No. 9.)

Nach den zahlreichen, in Deutschland, Frankreich, England und Belgien ausgeführten Versuchen ist man darin übereingekommen, dass die Salicylsäure, wenn davon 0,1 bis 0,2 Grm. einem Liter Bier zugesetzt wird, dasselbe vor schädlicher Nachgährung bewahrt, ohne dessen Geschmack und Aussehen im Geringsten zu verändern.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um zu erkennen, in wie weit die Salicylsäure in die Praxis der Brauereien Eingang gefunden habe; die Untersuchung hat sich lediglich auf Biere erstreckt, welche in Belgien bereitet waren.

Zum Nachweis geringer Mengen Salicylsäure in Bier hat Blas verschiedene Methoden eingeschlagen, welche alle darin übereinkommen, dass die Gegenwart der Säure an ihrem Verhalten zu Eisenchlorid erkannt wird. Das zu prüfende Bier wurde entweder direct mit diesem Reagens versetzt, oder zuvor mit Bleiessig gefällt, und das gelöste Bleisalz durch Schwefelsäure entfernt, oder mit Aether geschüt-

44 Blas: Nachweis von Salicylsäure im Biere.

telt, und die ätherische Lösung auf Salicylsäure untersucht. Auch durch Behandeln des Bieres mit wenig Thierkohle, von welcher die Salicylsäure festgehalten wird, und Auslaugen derselben mit Alkohol versuchte man den Nachweis der Salicylsäure. Es hat sich dabei ergeben, dass die letztere nur dann mit Sicherheit aufgefunden wird, wenn ihre Menge 0,075 bis 0,1 Grm. pro Liter Bier beträgt. Bei dunkel gefärbten Bierem ist diese Grenze sogar zu niedrig.

Viel einfacher und sicherer gestaltet sich der Nachweis der Salicylsäure, wenn man nach dem Genuss des zu prüfenden Bieres den Harn darauf untersucht. In der That sind nach Verlauf einiger Stunden 50—60 pCt. der genossenen Salicylsäure in dem Urin aufzufinden. Dazu kommt der günstige Umstand, dass ausserordentlich geringe Mengen der Säure, nämlich 1 Thl. in 80000 Thln. Harn oder 0,0012 pCt. durch Eisenchlorid nachweisbar sind. Die Empfindlichkeit der Reaction ist nahezu 5mal so gross, als bei directer Prüfung des Bieres.

Es gelingt nach Blas, Salicylsäure, auch wenn man davon nur 0,025 Grm. in Bier genossen hat, mit Sicherheit nachzuweisen. Zweckmässig ist, den vor dem Genuss des Bieres gelassenen Urin mit Eisenchlorid zu prüfen, da zufällig darin enthaltenes Phenol oder ein Rhodansalz, welche beide aber nur ausnahmsweise vorkommen, eine ähnliche Färbung, wie Salicylsäure, veranlassen könnten. — Von dem, am besten etwa 3 Stunden nach dem Genuss des Bieres, aufgesammelten Urin werden 20 Ccm. mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, welches zunächst einen gelblich-weissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisen erzeugt. Derselbe hindert nicht die Beobachtung der Salicylsäurereaction; nach Ausfällen der phosphorsauren Salze genügt ein Tropfen Eisenchlorid, um die intensiv violette Färbung hervorzurufen.

Folgende Versuche sollten die Genauigkeit dieser Methode des Nachweises von Salicylsäure zeigen:

1) Zu 1 Liter Bier wurde 0,1 Grm. Salicylsäure gesetzt; in dem 2 Stunden, 5 Stunden und 10 Stunden nach dem Genuss des Bieres gesammelten Harn liess sich ganz scharf

Salicylsäure nachweisen; die reichlichste Menge war in der zweiten Portion enthalten.

2) Der vorige Versuch wurde wiederholt mit 1 Liter Bier; welcher 0,05 Grm., und 1 Liter, welcher 0,025 Grm. Salicylsäure enthielt. In beiden Fällen war es leicht, in dem Urin die Gegenwart von Salicylsäure sicher nachzuweisen.

Nach zahlreichen Versuchen muss man leichten Bieren, um sie zu conserviren, mindestens 0,05 Grm. Salicylsäure auf den Liter zusetzen; bei schwereren Bieren ist dieser Zusatz bis auf 0,2 Grm. zu steigern und muss sogar noch erhöht werden, wenn ein Bier längere Zeit in der heissen Jahreszeit aufbewahrt werden soll. Wie sich aus obigen Versuchen ergibt, so kann man also in höchst einfacher Weise jedes Bier auf einen etwaigen Gehalt an Salicylsäure prüfen.

Blas hat in dieser Richtung verschiedene belgische Biere untersucht und gefunden, dass mehrere Brauereien in Löwen, Charleroi und Brüssel theils regelmässig, theils nur in der warmen Jahreszeit ihren Bieren Salicylsäure zusetzen, und zwar etwa 0,1 Grm. pro Liter.

Blas erörtert noch die Frage, ob diese im Biere genossene Menge Salicylsäure der Gesundheit schädlich sein könne; er verneint, gestützt auf Versuche, welche er an sich selbst und mit Anderen vornahm, entschieden diese Frage.

Dass der Zusatz von Salicylsäure zum Biere nicht als Verfälschung desselben angesehen werden dürfe, begründet Blas folgendermaassen: Die Salicylsäure ist nicht im Stande, irgend einen integrirenden Bestandtheil des Bieres, wie Hopfen oder Malz, zu ersetzen; sie stört in keinerlei Weise das Gleichgewicht zwischen den constituirenden Gemengtheilen des Bieres; sie wirkt ausschliesslich als Präservativ gleich der schwefligen Säure oder dem schwefligsauren Kalk, welche zu diesem Zwecke immer ausgedehntere Anwendung finden.

Eine Ueberschreitung der oben angegebenen Mengen Salicylsäure seitens der Bierbrauer ist nicht zu befürchten, weil das Bier dann einen Nachgeschmack haben und zu theuer werden würde. Auch käme durch ein Uebermaass von Salicylsäure die langsame alkoholische Gährung des

46 Baubigny: Bildungsweise des Nickeloxyduloxyds.

Bieres in's Stocken, durch welche dasselbe moussirend und wohlschmeckend wird.

Es ist selbstverständlich, dass nur die völlig reine Salicylsäure, deren alkoholische Lösung einen weissen Rückstand hinterlässt, und welche, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, diese nicht färbt, zur Conservirung von Bier angewendet werden darf.

Ueber die Existenz und Bildungsweise des Nickeloxyduloxyds;

von

H. Baubigny.

(Auszug aus Compt. rend. 87, 1082.)

Das dem Magneteisenerz, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, und dem damit isomorphen Kobaltoxyduloxyd, $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, entsprechende Nickeloxyduloxyd ist bislang nicht bekannt gewesen. Nach den Untersuchungen von Baubigny bildet sich das letztere unter verschiedenen Bedingungen, seine Entstehung ist aber stets von gewissen Temperaturen abhängig. Dem Umstande, dass das Nickeloxyduloxyd nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen entstehen kann, ist zuzuschreiben, dass es bis dahin unbekannt blieb.

Erhitzt man Nickelchlorür (welches bei 100° 2 Mol. Wasser enthält: $\text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) in einem Strom trocknen Sauerstoffs auf 350° , so ist erst nach Verlauf einiger Stunden eine geringe Veränderung zu beobachten, indem an der Oberfläche des Chlorürs eine Schwärzung eintritt, ohne dass sein Gewicht merklich abnähme. — Steigert man aber die Temperatur auf 440° , so erfolgt eine ziemlich glatte Reaction: unter Entwicklung von Chlor geht das Chlorür in das Nickeloxyduloxyd über.

Noch schneller vollzieht sich diese Umwandlung, wenn feuchter Sauerstoff bei 440° auf Nickelchlorür einwirkt. Hierbei tritt ausser Chlor noch Chlorwasserstoff aus. Nach

einigen Stunden ist alles Nickelchlorür in einen grauen, metallisch aussehenden Körper umgewandelt, welcher, in Wasser ganz unlöslich, aus mikroskopischen Oktaedern besteht.

Dieses Produkt ist das reine Nickeloxyduloxyd, welches keine Spur Chlor mehr enthält; es löst sich schwer in heisser Salzsäure unter Entwicklung von Chlor, verhält sich also wie ein Superoxyd. Oberhalb der Bildungstemperatur 440° giebt dasselbe Sauerstoff ab und geht in Nickeloxydul, NiO , über; der gefundene Gewichtsverlust = 6,6 pCt. stimmt mit dem berechneten überein. — Das durch Glühen gewonnene Nickeloxydul ist direct nicht fähig, Sauerstoff aufzunehmen und damit das obige Oxyduloxyd zu liefern: ein Umstand, welcher bei der analytischen Bestimmung des Nickels in's Gewicht fällt.

Erhitzt man dagegen metallisches Nickel, welches durch Reduction des Oxyduls zu gewinnen ist, im Sauerstoffstrom bei 440° , so resultirt das Nickeloxyduloxyd. — Es verdient noch bemerkt zu werden, dass dasselbe aller magnetischen Eigenschaften baar ist.

Untersuchungen über neue Elemente;

von

M. Delafontaine.¹⁾

In einer Abhandlung weist Delafontaine die Ansprüche von Lawrence Smith zurück, welcher in einem amerikanischen Mineral, dem Samarskit, das Oxyd eines neuen Elementes, des von ihm Mosandrum genannten Metalls, entdeckt zu haben glaubt. Delafontaine hat nämlich kürzlich²⁾ den Nachweis geliefert, dass in demselben Mineral das lange Zeit angezweifelte Element Terbium, und zwar als Oxyd und Begleiter der Ytter- und Erbinerde enthalten ist. Terbium und Mosandrum sind nach Delafontaine absolut identisch.

In dem Samarskit sind nach Letzterem noch zwei neue, bislang übersehene Elemente neben den oben genannten vorhanden; dieselben werden von dem Entdecker Philippium

¹⁾ Auszug aus Compt. rend. 87, 559, 600 und 633.

²⁾ Arch. sc. phys. nat. März 1878.

und Decipium¹⁾ genannt. Die Symbole für beide sind Pp und Dp.

Das Philippiumoxyd lässt sich von seinen Begleitern, namentlich der Ytter- und Terbinerde, nur schwierig vollständig trennen; die genaue Methode, jene Körper zu isoliren, ist nicht beschrieben. Die Salze des Philippiums unterscheiden sich mehr oder weniger von denen des Yttriums, Erbiums und Terbiums. Die concentrirten Lösungen der ersteren zeigen bei spectroscopischer Untersuchung einen ausgezeichneten Absorptionsstreifen im Indigblau, welcher den übrigen Salzlösungen fehlt. Andere, sehr schwache Absorptionsstreifen sind wohl weniger den Salzen des Philippiums eigen, als auf Verunreinigungen der letzteren mit denen des Yttriums zurückzuführen.

Eine sichere Atomgewichtsbestimmung des Philippiums fehlt begreiflicherweise noch. Delafontaine giebt an, der Werth für Pp liege zwischen 90 und 95, falls das Oxyd als aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt angenommen werde.

Das zweite Element, Decipium, scheint sich hinsichtlich der Eigenschaften seiner Verbindungen den Metallen der Cergruppe anzuschliessen. Seine vollständige Trennung von Didym ist noch nicht gelungen.

Die Lösungen von Decipiumsalzen zeigen im Spectroskop mehrere Absorptionsstreifen. — Als Atomgewicht des Decipiums giebt Delafontaine mit einiger Reserve die Zahl 106 an, die Zusammensetzung des Oxyds = DpO vorausgesetzt.

Trotz der grossen Unsicherheit, welche allen solchen Atomgewichtsbestimmungen anhaftet, glaubt Delafontaine auf gewisse Regelmässigkeiten der Atomgewichtszahlen hinweisen zu sollen. Die Differenzen zwischen letzteren sind nach Delafontaine einfache Multipla von 8.

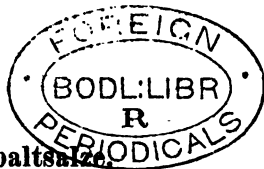
Dass noch keine Aussicht auf Vereinfachung der zahlreichen zu der Cer- und Yttriumgruppe gehörenden Elemente vorhanden ist, ergibt sich daraus, dass nach den Untersuchungen von Delafontaine das als Element angesprochene Didym kein einfacher Körper, sondern ein Gemenge von mindestens 2 Grundstoffen ist. Doch fehlt für eine solche Annahme noch der sichere Beweis.

¹⁾ Das erstere hat seine Bezeichnung nach dem Vornamen des Herrn Plantamour in Genf erhalten; Decipium soll wohl durch seine Ableitung von „decipere“ daran erinnern, dass eine Täuschung möglicherweise nicht ausgeschlossen ist.

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniak- verbindungen;

von

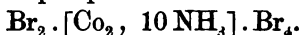
S. M. Jørgensen.



II. Ueber die Bromopurpureokobaltsalze.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die aus dem sog. Purpureokobaltchlorid abgeleiteten Verbindungen als Chloropurpureokobaltsalze beschrieben. Denselben ganz analog verhalten sich die hier zu beschreibenden Bromverbindungen, von welchen gar keine früher bekannt ist. Ich fange mit dem Salz an, welches zum Ausgangspunkt der ganzen Reihedient hat, nämlich das Bromopurpureokobaltbromid, und lasse dann die Beschreibung der übrigen folgen. Die ausserordentliche Analogie mit der Chlororeihe lässt es als ganz unzweifelhaft erscheinen, dass auch in den Bromverbindungen 2 Atome Brom als radical auftreten, obwohl dieselben für Silbersalze leichter zugänglich sind, als die entsprechenden Chloratome in der Chlororeihe. So ist ja aber fast immer das Verhältniss zwischen radicalem Chlor und Brom.

Bromopurpureokobaltbromid.



1) Das Salz kann dem Chloropurpureokobaltchlorid ganz ähnlich dargestellt werden, indem man kohlen-saures Kobaltoxydul in sehr überschüssiger Bromwasserstoffsäure auflöst, von etwa vorhandenem Kobaltoxyhydrat abfiltrirt und das Filtrat stark mit Ammoniak übersättigt. Ohne Rücksicht auf das sich hierbei abscheidende blassrothe, aus Oktaedern bestehende Krystallpulver (aller Wahrscheinlichkeit nach von $6 \text{NH}_3, \text{CoBr}_2$)²⁾, welches sehr schwer löslich in Ammoniak erscheint, leitet man Luft durch die Flüssigkeit, bis dieselbe

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 209.

²⁾ Vergl. über die analoge Chlorverbindung, Gmelin-Kraut III, S. 477.

kirschroth geworden ist und das blassrothe Krystallpulver sich grossentheils gelöst hat. Dann wird filtrirt. Der ungelöste Rückstand von blassrothem Krystallpulver, Kobaltoxydhydrat, Kobaltoxybromidammoniak u. m. a. wird in Bromwasserstoffsäure gelöst und bei der nächsten Darstellung mitgenommen. Das oxydirte Filtrat aber wird mit Bromwasserstoffsäure stark übersättigt und dann, ohne Rücksicht auf sich zuweilen abscheidendes Roseokobaltbromid, ein paar Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich fast alles vorhandene (oder richtiger bei dem Erhitzen gebildete) Bromopurpureobromid abscheidet. Die Flüssigkeit wird noch heiss abfiltrirt. Sie enthält Luteokobaltbromid, das sich grossentheils beim Erkalten abscheidet, aber sehr wenig Bromopurpureobromid.¹⁾ Das Bromobromid wird auf dem Filtrum mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein blauviolett erscheint, dann mit Weingeist von 90° T. Das so erhaltene, als blauviolettes Krystallpulver erscheinende Bromopurpureobromid ist fast chemisch rein und zu den meisten Zwecken verwendbar. Es lässt sich aber reinigen beim Einfliessenlassen der kalt gesättigten Lösung in verdünnte Bromwasserstoffsäure (1 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure + 2 Vol. Wasser), wo es sich vollständig abscheidet. oder durch Auflösen auf dem Filtrum in fast siedendem, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser, Einfiltriren der Lösung in eiskalte conc. Bromwasserstoffsäure, Erhitzen des Niederschlags mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und dann säurefrei mit Weingeist von 90° T. Auch lässt sich das Salz aus heissem Wasser umkrystallisiren, worüber weiteres unten.

¹⁾ Das Filtrat vom Luteobromid enthält grosse Mengen Bromammonium, etwas Luteobromid u. a. m. Es wird zum Trocknen verdampft und dann mit 1 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser destillirt, wo conc. Bromwasserstoffsäure, welche nur leicht zu beseitigende Spuren von Schwefelsäure enthält, übergeht. Anfangs ist dieselbe durch Brom ein wenig gefärbt, wird aber sehr bald farblos. Sie wird vortheilhaft zu späteren Darstellungen verwendet. So habe ich mehrere Kgrm. conc. Bromwasserstoffsäure gewonnen.

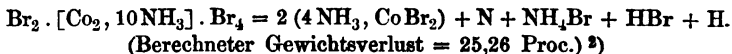
Schneller wird das Bromobromid auf zwei andere Weisen erhalten. So kann man 2) gewöhnliches Roseokobaltsulfat¹⁾ in heissem Wasser unter Zusatz von ein wenig Bromwasserstoffsäure auflösen, die Lösung mit 1 bis 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure versetzen und das Ganze auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzen, wo sich fast alles Kobalt als Bromöpurpleokobaltchlorid abscheidet. Dasselbe ist nach Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (1:2) dann einige Mal mit kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist, schwefelsäurefrei. Noch besser löst man das Roseosulfat in Ammoniak, das es sehr reichlich aufnimmt, und kocht mit sehr überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Oder man kann 3) das Chloropurpleochlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd und etwas kaltem Wasser zersetzen. Hierbei erhält man ein Filtrat, das hauptsächlich Roseokobalthydrat²⁾ enthält, und welches mit Bromwasserstoffsäure stark übersättigt und erhitzt wird. Das abgeschiedene Bromobromid ist wie das aus Roseosulfat dargestellte zu reinigen.

Das Bromopurpleobromid bildet ein blauviolettes Kristallpulver von mikroskopischen Oktaëdern. Die Oktaëder zeigen Dichroismus: || der Oktaëderaxe violett, + gelblich-roth. Aus heissem, mit ein wenig Bromwasserstoff angesäuertem Wasser lässt es sich umkrystallisiren und tritt dann in grösseren, dunkelvioletten, fast schwarzen Oktaëdern auf. Dabei ist so zu verfahren, dass man das heisse angesäuerte Wasser auf das auf einem Filtrum befindliche Bromid giesst, weil das Salz so möglichst kurze Zeit dem zersetzenden Einfluss des heissen Wassers ausgesetzt bleibt. Auch die schwach saure Lösung wird nämlich noch weit leichter als die des Chlorochlorids durch Erhitzen unter Bil-

¹⁾ D. h. das gewöhnliche Salz, welches sich nach Gibbs (Amer. Acad. Proc. 11, 12; 1876) in etwa 58 Th. Wasser von 27° löst, womit meine Löslichkeitsbestimmungen fast ganz genau übereinstimmen.

²⁾ Dasselbe enthält zwar ein wenig Chlor; jedoch ist das erhaltene Bromobromid (s. die dritte Analyse desselben) chlorfrei oder enthält doch so wenig Chlor, dass es bei der quantitativen Analyse nicht erkennbar ist. Selbst aus einer Roseochloridlösung erhält man beim starken Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure, und indem man übrigens wie oben verfährt, ein chlorfreies Bromobromid.

dung von Roseosalz zersetzt. Ueber diesen merkwürdigen, bisher gar nicht beachteten Uebergang von Purpureo- in Roseosalze, welcher zu nicht unerheblichen Fehlschlüssen Veranlassung gewesen ist, werde ich aber später eingehend berichten. Hier will ich nur hervorheben, dass es aus diesem Grunde nothwendig ist, zur Darstellung der Bromo- wie der Chloropurpureosalze¹⁾ durch Doppelzersetzung mit kalten oder doch nur mit schwach erwärmten Lösungen zu operiren. — Das spec. Gewicht des Salzes mit dem des Wassers bei 4° = 1 ist bei 17,8° 2,483. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur schwache Spuren hygroskopischen Wassers. Beim Erhitzen, bei Weitem nicht zum Glühen, schmilzt die Verbindung zu einer blauen Masse unter 24,3 Proc. Gewichtsverlust, wenn nur eben bis zum Schmelzen erhitzt wurde, wahrscheinlich unter folgender Zersetzung:



Die Analyse des Bromobromids ergab folgende Resultate³⁾:

0,5253 Grm. gaben 0,2132 Grm. CoSO_4 .

0,4444 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,6524 Grm. AgBr (= 62,46 Proc. Brom).

0,6130 Grm. (Darst. 3) gaben 0,8995 Grm. AgBr (= 62,46 Proc. Brom, welche in 0,687 Grm. AgCl verwandelt wurden (= 62,45 Proc. Brom).

0,5342 Grm. lieferten 84 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 755,3 Mm. und 13°.

Rechnung.		Gefunden.	
		1.	3.
10 N	18,23	18,39	—
2 Co	15,37	15,45	—
6 Br	62,50	62,47	62,46

Das Bromopurpureobromid löst sich weit schwieriger in Wasser als das Chlorochlorid, und zwar mit blauvioletter

1) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 219.

2) Vergl. Gmelin-Kraut III, S. 477.

3) Zur Analyse wurde dieses Salz so wie alle folgenden, wo nicht anders bemerkt ist, bei 100° getrocknet, wo die lufttrocknen wasserfreien Salze gewöhnlich eine Spur hygroskopischen Wassers verlieren.

Farbe. Bei 16° braucht es etwa 530 Thle. Wasser zur Lösung, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht.

34,925 Grm. der bei 16,5° gesättigten Lösung verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 6,15 Ccm. $\frac{1}{10}$ normale Lösung von Silbernitrat; 1 Thl. Salz löst sich in 526 Thln. Wasser.

33,329 Grm. der bei 15,8° gesättigten Lösung wurden mit Bromwasserstoffsäure gefällt; das niedergeschlagene, mit Weingeist gewaschene und bei 100° getrocknete Brombromid wog 0,0624 Grm.; 1 Thl. braucht 533 Thle. Wasser zur Lösung.

In Weingeist, Bromammonium- und Bromkaliumlösung ist das Salz unlöslich, so auch in wässrigem Bromwasserstoff, und zwar scheidet schon $\frac{1}{2}$ Vol. verdünnter Bromwasserstoffsäure das Salz sofort und vollständig aus der wässrigen Lösung ab. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Behandelt man dagegen das Salz mit kalter verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser, so erhält man eine erheblich concentrirtere Lösung, mit welcher sich verschiedene Reactionen beobachten lassen (so z. B. die unten erwähnte wichtige mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure), welche die wässrige Brombromidlösung wegen zu grosser Verdünnung nicht zeigen. Die kalt und frisch bereitete wässrige Lösung des Brombromids zeigte folgendes Verhalten gegen verschiedene Reagentien.

1 Vol. schwache Salpetersäure (aus 1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gew. und 3 Vol. Wasser bereitet) scheidet sofort ausgezeichnet schön violett gefärbtes, krystallinisches Bromnitrat ab. Die Fällung ist nach kurzem Stehen vollständig.

1 Vol. verdünnte Salzsäure (aus 1 Vol. Säure von 1,19 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser bereitet) fällt sofort und vollständig krystallinisches Bromchlorid, etwas röthlicher violett als das Brombromid.

Beim Schütteln mit festem Jodkalium scheidet sich alles Kobalt aus der Flüssigkeit als graubraunes Bromjodid, welches bei starker Vergrößerung ganz die Formen des Chloropurpureokobaltchlorids zeigt; jedoch treten seltener reine Oktaëder auf, gewöhnlich sind die Krystalle prismenähnlich ausgebildet. Auch 1 Vol. $\frac{1}{4}$ normale Jodkaliumlösung fällt sogleich, jedoch kaum vollständig.

Natriumquecksilberchlorid fällt einen reichlichen Niederschlag von lilafarbenen millimeterlangen Nadeln.

Kaliumquecksilberbromid giebt eine prachtvoll glänzende Fällung von hellilafarbenen, halbcentimeterlangen Nadeln, jedoch weniger vollständig als das vorhergehende Salz.

Kaliumquecksilberjodid fällt nicht, erst nach langem Stehen erscheinen spärliche braune Nadeln, mit rothen Jodquecksilberkrystallen gemischt.

Wasserstoffplatinchlorid erzeugt sofort einen graubraunen krystallinischen Niederschlag. Die Krystallaggregate sind denen des Chloropurpleokobaltplatinchlorids sehr ähnlich, jedoch weniger regelmässig ausgebildet. Die Fällung ist eine fast ganz vollständige. Die überstehende Flüssigkeit scheint keinen Bromplatinwasserstoff zu enthalten, so dass wahrscheinlich alles Brom in den Niederschlag eingeht.

Natriumplatinbromid giebt einen schön rothbraunen grosskrystallinischen Niederschlag von Bromopurpleokobaltplatinbromid.

Kaliumchromat fällt sofort braunes Bromopurpleokobaltchromat.

Giesst man die Bromidlösung in diphosphorpentamolybdänsaures Ammon, so löst sich der entstehende Niederschlag anfangs, scheidet sich aber bald als violette Kryställchen wieder aus.

Ueberschüssige Pikrinsäure fällt kleine schmutziggelbe Nadelsterne.

Ferrocyankalium und Schwefelammonium verhält sich wie gegen das Chloropurpleochlorid.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser geschüttelt, wird das Bromopurpleobromid sofort in Rosekobalthydrat verwandelt. Silbernitrat scheidet aus der Lösung des Bromobromids sehr bald, beim Erwärmen sofort, alles Brom als Bromsilber ab, und das Filtrat enthält Roseonitrat. Auch mit überschüssigem, frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser geschüttelt liefert das Salz ein völlig bromfreies alkalisches Filtrat, welches nur Rosekobaltcarbonat enthält. Mit sehr überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber und Wasser geschüttelt verliert das Bromobromid dagegen nur

die 4 extraradicalen Bromatome, und das Filtrat enthält Bromopurpureochlorid.

Wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Bromobromids sind mehrere charakteristische Verbindungen der Reihe nicht unmittelbar aus demselben darzustellen. Die betreffenden Reactionen sollen daher bei dem Bromochlorid erwähnt werden.

Das wichtige Verhalten des Bromobromids gegen concentrirte Schwefelsäure wird bei dem Bromosulfate auseinandergesetzt.

Bromopurpureokobaltchlorid. $\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4$.

Aus der kalt bereiteten Lösung des Bromobromids schlägt, wie schon erwähnt, verdünnte Salzsäure das Bromochlorid als blauviolette Krystallpulver nieder, das jedoch etwas röthlicher als das Bromobromid erscheint. Behandelt man das Bromobromid auf dem Filtrum mit Wasser von etwa 40° und lässt die Lösung in kalte stärkere Salzsäure einfiltriren, so wird etwas leichter dieselbe Verbindung erhalten. In beiden Fällen ist der Niederschlag zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist von 90° säurefrei zu waschen. Das Salz besteht aus mikroskopischen Oktaedern, wesentlich von denselben optischen Eigenschaften wie das Bromobromid. Es lässt sich, wie letztere Verbindung, aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird dann in stecknadelkopfgrossen dunkelvioletten Oktaedern erhalten. Das spec. Gewicht derselben (mit dem des Wassers von 4° als Einheit) ist bei $16,8^\circ$ 2,095. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

0,5091 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,8209 Grm. Ag (Br, Cl), welche in 0,7448 Grm. AgCl verwandelt wurden.

0,5497 Grm. lieferten 0,239 Grm. CoSO_4 .

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	20,00	20,06
2 Br	27,12	26,88
4 Cl	24,07	24,27

Das Salz löst sich ziemlich schwierig, jedoch viel leichter als das Bromobromid in kaltem Wasser. Die Lösung liefert

mit verdünnter Bromwasserstoffsäure sofort das Brombromid. Dieses eigenthümliche Verhalten, dass die wässrige Lösung des Brombromids mit Salzsäure das Bromchlorid und die Lösung des letzteren wieder mit Bromwasserstoffsäure das Brombromid liefert, ist, wie es scheint, ein recht gewöhnliches in diesen Reihen (vergl. die Chloropurpureosalze) und vielleicht gewöhnlicher, als man allgemein annimmt. So ist der aus Chlorbariumlösung durch Salpetersäure abgeschiedene salpetersaure Baryt nach Waschen mit Salpetersäure absolut chlorfrei, und umgekehrt, das aus salpetersaurem Baryt durch Salzsäure gefällte Chlorbarium nach Waschen mit Salzsäure ganz salpetersäurefrei. — In verdünnter Salzsäure und in Weingeist ist das Bromchlorid ganz unlöslich.

Die wässrige Lösung giebt mehrere Reactionen, welche als charakteristisch für die Reihe bezeichnet werden müssen, aber welche die grosse Verdünnung der kalt bereiteten Brombromidlösung nicht auszuführen gestatten. Dieselben Reactionen finden sich auch bei dem Bromnitrate wieder; da aber letzteres Salz etwas schwerlöslicher als das Bromchlorid erscheint, so treten sie nicht so schnell und vollständig ein.

Starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure liefert mit der kalt gesättigten und kalt bereiteten Lösung des Bromchlorids fast augenblicklich einen glänzenden violetten Niederschlag von Bromopurpureokobalt-Siliciumfluorid (s. u.).

Oxalsaures Ammoniumoxyd giebt beim Schütteln sofort violette Nadeln des Bromopurpureokobaltoxalats (s. u.). Die Fällung ist nach einigen Stunden vollständig, die überstehende Flüssigkeit farblos.

Ganz entsprechend verhält sich dithionsaures Natron.

Nach kurzem Stehen und besonders schnell beim Schütteln liefert dichromsaures Kali braune, mehrere Millimeter lange Nadeln, zuweilen rectangulär, noch häufiger aber schräg abgeschnitten. Bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit scheinen sie sich ähnlich wie das Chloropurpureodichromat¹⁾ zu verändern.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 235.

Kaliumquecksilberjodid scheidet nach einigem Stehen braune, glänzende, oftmals federförmige Nadelaggregate aus. Versetzt man die Bromochloridlösung zuerst mit etwas Jodkaliumlösung, dann mit Kaliumquecksilberjodid¹⁾, so setzen sich sehr allmählich einige grössere Krystallkörner ab, wie es scheint, von dem Bromojodid.

Bromopurpureokobalt-Quecksilberchlorid.



Diese Verbindung wird in schönen violetten Nadeln erhalten beim Einfliessenlassen der lauwarmen Lösung des Bromonitrats (s. u.) in eine kalte Lösung von überschüssigem Natriumquecksilberchlorid. Die Nadeln sind wasserfrei und schwer in kaltem Wasser löslich, daher schnell mit kaltem Wasser unter Saugen zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen.

0,9695 Grm. wurden schwach erhitzt, bis alles Quecksilber verdunstet²⁾, dann mit Vitriolöl befeuchtet und schwach gegläht. So wurden 0,1363 Grm. CoSO_4 erhalten.

0,8934 Grm. gaben 0,1263 Grm. CoSO_4 .

0,4590 Grm. wurden mit Zink und Wasser gekocht u. s. w.³⁾ und lieferten 0,5534 Grm. Ag (Br, Cl), welche in 0,5353 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden.

0,9529 Grm. lieferten auf dieselbe Weise 1,1433 Grm. Ag (Cl, Br) und 1,1056 Grm. AgCl.⁴⁾

1) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 228 und oben (S. 53).

2) Sonst entsteht beim späteren Verdampfen mit Vitriolöl plötzlich ein gewaltsames Stossen, und die Bestimmung geht unvermeidlich verloren.

3) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 227.

4) Bei diesen indirecten Analysen, wo bekanntlich verhältnissmässig sehr kleine Ungenauigkeiten grosse Fehler in dem Resultate veranlassen, möchte ich auf einige Vorsichtsmaassregeln aufmerksam machen, welche, wie es scheint, nicht immer beobachtet werden. Das Filtriren und Auswaschen ist beim Lampenlicht auszuführen, der sich vom Filtrum leicht abtrennende Niederschlag ist für sich zu schmelzen, und weil der Tiegel während des Erkaltes nicht selten springt, stellt man ihn während des Schmelzens und Erkaltes in einen anderen, etwas grösseren, mitzuwiegenden Tiegel. Das schwache Glühen im Chlorstrom ist äusserst zweckmässig nach Gibbs unter einer dünnen

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	5,33	5,35	5,38
2 Br	7,22	7,09	7,11
16 Cl	25,53	25,76	25,56

Versucht man die Verbindung aus dem Bromobromid darzustellen, so erhält man zwar immer Salze von Bromopurpureokobalt, welche auf 2 Atome Kobalt 6 Atome Quecksilber enthalten, aber das Verhältniss zwischen Chlor und Brom variirt erheblich nach den Darstellungsbedingungen. Im Aeusseren sind die so erhaltenen Salze nicht sehr unter einander und von dem obigen reinen Bromopurpureokobaltquecksilberchlorid verschieden. Ich habe 4 solcher Salze untersucht, welche alle heller oder dunkler violett gefärbte, glänzende, kleinere oder grössere Nadeln darstellen.

Filtrirt man lauwarmer Bromobromidlösung in überschüssiges Natriumquecksilberchlorid, so enthalten die Krystalle sehr nahe:



0,9009 Grm. lieferten nach Auflösen in lauwarmer Cyankaliumlösung und Fällung mit Schwefelwasserstoff 0,5426 Grm. HgS.

0,8393 Grm. gaben 1,0022 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,9522 Grm. AgCl

0,7227 Grm. einer anderen Darstellung lieferten 0,8572 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,8129 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
6 Hg	53,09	52,78	—
3 Br	10,62	10,71	11,03
15 Cl	23,56	23,31	23,00

Verfährt man wie oben, aber wendet überschüssiges Quecksilberchlorid (8 Mol.) an, so hat das gebildete Salz sehr annähernd die Zusammensetzung:



1,188 Grm. lieferten 0,1583 Grm. CoSO_4 .

0,6561 Grm. gaben 0,7804 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,7309 Grm. AgCl.

Platte von künstlichem Bimstein vorzunehmen. Das Filtrum wird in einem besonderen Tiegel eingesichert und der Rückstand erst nach dem Glühen im Chlorstrom gewogen. Aus dem aus dem eigentlichen Niederschlage erhaltenen Ag (Cl, Br) und AgCl berechnet man, wie viel Ag (Cl, Br) diesem Rückstande, nach Abzug der Filterasche, entspricht.

0,8785 Grm. einer anderen Darstellung mit unbestimmtem, jedoch reichlich überschüssigem Quecksilberchlorid lieferten 1,0425 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,9773 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	5,12	5,16	—
4 Br	13,88	13,57	13,34
14 Cl	21,56	21,50	21,60

Versetzt man die lauwarne Bromidlösung mit nicht hinreichendem Quecksilberchlorid, so erhält man nach kurzem Stehen prachtvolle, dunkelviolette, ziemlich grosse Nadeln von je nach der zugesetzten Quecksilberchloridmenge verschiedener Zusammensetzung. Bei 4 Mol. Quecksilberchlorid waren sie zusammengesetzt:

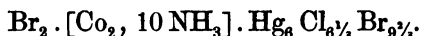


1,0633 Grm. lieferten 0,1314 Grm. CoSO_4 .

0,8101 Grm. gaben 0,9518 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,8272 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	4,69	4,70	
$6\frac{3}{4}$ Br	27,82	27,71	
$9\frac{1}{4}$ Cl	13,05	12,99	

Bei Anwendung von 3 Mol. Quecksilberchlorid hatten die Krystalle die Zusammensetzung:



0,7260 Grm. gaben 0,8435 Grm. Ag (Cl, Br) und 0,7021 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
$6\frac{1}{3}$ Cl	8,53	8,39	
$11\frac{2}{3}$ Br	35,26	35,01	

Das Bromopurpureokobalt scheint daher nicht geeignet, Quecksilberdoppelsalze mit 4 oder $4\frac{1}{2}$ Atomen Quecksilber zu bilden, wie solche bei dem Chloropurpureokobalt vorkommen.¹⁾ Dass alle obigen Salze Bromopurpureokobalt enthalten, geht daraus hervor, dass sie alle, mit kalter verdünnter Salzsäure geschüttelt, Bromopurpureokobaltchlorid liefern, während alles Quecksilber in Lösung geht.

¹⁾ Vergl. Gibbs (Proceed. Amer. Acad. 10, 34) und dies. Journ. [2] 18, 224, 226.

Bromopurpureokobalt-Quecksiberbromid.



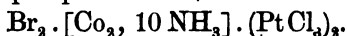
Selbst dieses Salz gehört noch demselben Typus an wie die obigen. Es wird als prachtvoll seidenglänzende, lilafarbene, lange Nadeln aus der kalt gesättigten oder lauwarmen Lösung des Bromobromids durch Kaliumquecksilberbromid abgeschieden und ist leichter löslich als das Chloriddoppelsalz.

1,0497 Grm. lieferten 0,1129 Grm. CoSO_4 .

0,4892 Grm. gaben 0,2323 Grm. HgS .

Rechnung.		Gefunden.
2 Co	4,03	4,08
6 Hg	40,98	40,94

Bromopurpureokobalt-Platinchlorid.



In der kalt gesättigten Lösung des Bromochlorids oder des Bromonitrats erzeugt überschüssiges Wasserstoffplatinchlorid eine sicherlich ganz vollständige havannabraune oder graubraune Fällung des fraglichen Doppelsalzes. Unter dem Mikroskop zeigen die Krystallaggregate sich denen des Chlorpurpureokobaltplatinchlorids ganz ähnlich. In kaltem Wasser fast oder ganz unlöslich. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

0,6073 Grm. wurden mit kohlen-saurem Natron geschmolzen und lieferten so 0,2625 Grm. $\text{Pt} + \text{Co}_8 \text{O}_7$ (oder 43,22 Proc.; Rechn. 43,41) und ferner 1,0039 Grm $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl})$ und 0,9620 Grm. AgCl . Aus dem Gemisch von Platin und Kobaltoxyd wurden 0,1887 Grm. Platin erhalten.

Rechnung.		Gefunden.
2 Co	9,21	9,23
2 Pt	31,18	31,07
2 Br	12,60	12,40
12 Cl	33,54	33,68

Bromopurpureokobalt-Platinbromid.



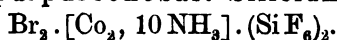
Wird wie das vorhergehende Salz erhalten nur aus der kalt gesättigten Bromobromidlösung und Natriumplatin-

bromid. Schön rothbrauner, glänzender, krystallinischer Niederschlag, schwer, aber etwas in kaltem Wasser löslich, wasserfrei. Zeigt unter dem Mikroskop genau dieselben Formen wie das Chloropurpleokobaltplatinchlorid.

0,4562 Grm. lieferten, wie oben, 0,1378 Grm. Pt + Co₆ O₇ und 0,6665 Grm. AgBr.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co + 2 Pt	28,49	28,26
14 Br	62,08	62,17

Bromopurpleokobalt-Siliciumfluorid.



Uebergiesst man das Bromonitrat oder das Bromochlorid auf dem Filtrum mit durch ganz wenig verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser von ca. 35° und filtrirt die Flüssigkeit in kalte, am besten ziemlich starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort das Bromosiliciumfluorid als prachtvoller, dunkelvioletter Niederschlag ab. Derselbe besteht aus stark glänzenden, oftmals millimetergrossen rhombischen Tafeln von sehr nahe 73°; häufig sind es reine Rhomben, am häufigsten sind die stumpfen, jedoch auch oft die spitzen Winkel gerade abgeschnitten. Das Salz ist folglich mit dem entsprechenden Chlorosalz¹⁾ isomorph und wie dieses dichroitisch: || der langen Diagonale violett, + röthlichgelb. Die Fällung ist nicht ganz vollständig. Jedoch ist das Salz in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in Weingeist löst es sich nicht, und ist daher zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist zu waschen. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl und bei 100° nur schwache Spuren. Mit kalter verdünnter Salpetersäure zusammengerieben wird es zu Bromnitrat, mit kalter verdünnter Salzsäure giebt es auf dieselbe Weise Bromochlorid.

0,4585 Grm. (bei 100°) wurden erhitzt, jedoch nicht bis zum Glühen, dann wiederholt mit Flusssäure und Schwefelsäure abgedampft; so wurden 0,1987 Grm. Co SO₄ erhalten.

0,5740 Grm. (desgl.) wurden mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt, das gebildete Bromonitrat auf dem Filtrum mit kalter ver-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 230.

dünnter Salpetersäure gewaschen, dann säurefrei mit Weingeist. Das auf dem Filtrum getrocknete Salz wurde dann in kochendem, durch etwas verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, und die Lösung in Natron einfiltrirt, wo sich sofort Kobaltoxydhydrat abschied. Nach Kochen mit Natron und Filtriren vom Kobaltoxydhydrat wurde das Brom wie gewöhnlich bestimmt. Ich erhielt 0,2970 Grm. AgBr.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	16,12	16,08
2 Br	21,86	22,02

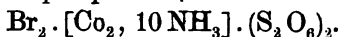
Bromopurpureokobaltnitrat. $\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10\text{NH}_3] (\text{NO}_3)_4$.

Man übergiesst das Bromobromid auf dem Filtrum mit Wasser von 30 bis 40° unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche das Auflösen sehr erleichtert, und filtrirt die Lösung in mit seinem Volum Wasser verdünnte, kalte, starke Salpetersäure, wo sich das Bromonitrat sehr vollständig als ausgezeichnet schön und klar violettes Krystallpulver abscheidet; dasselbe ist mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen. Unter dem Mikroskop dem Chloronitrate ganz ähnlich, nur von anderer Farbe. In verdünnter Salpetersäure und Weingeist ganz unlöslich, in Wasser leichter löslich als das Bromobromid, etwas schwieriger als das Bromochlorid, lässt es sich aus heissem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf dieselbe Weise wie das Bromobromid umkrystallisiren, und tritt dann in stecknadelkopfgrossen, dunkelvioletten Oktaedern auf von 1,956 spec. Gew. bei 17,1° (spec. Gew. des Wassers bei 4° = 1). Aus der Lösung wird das Salz durch verdünnte Salpetersäure unverändert gefällt, verdünnte Bromwasserstoffsäure scheidet Bromobromid, verdünnte Salzsäure Bromochlorid ab. Gegen Reagentien verhält es sich wie das Bromobromid und das Bromochlorid, nur treten die bei dem letzteren ausgeführten Fällungen wegen der etwas geringeren Löslichkeit des Nitrats etwas langsamer und weniger vollständig ein. Silbersalpeter fällt nicht sofort die kalt bereitete Lösung; aber schon nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit zu opalisiren. Beim kurzen Erwärmen scheidet sich reichlich Bromsilber ab, und die Lösung hat jetzt die Farbe der Rosekobaltsalze. Das Salz ist wasserfrei.

0,5202 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2800 Grm. Ag Cl.

Rechnung.		Gefunden.
2 Br	22,99	22,91

Bromopurpureokobaltdithionat.



Scheidet sich beim Einfiltriren der lauwarmen Lösung des Bromochlorids oder des Bromonitrats in eine kalte Auflösung von unterschwefelsaurem Natron allmählich, aber fast vollständig, als schöne, glänzende, violette Prismen ab. Dieselben sind vier- oder sechsseitig, gewöhnlich gerade abgeschnitten und erreichen zuweilen Centimeterlänge. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und in Wasser fast unlöslich.

0,5374 Grm. gaben, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,2632 Grm. Ag Br.

0,4336 Grm. hinterliessen beim schwachen Glühen 0,1746 Grm. CoSO_4 , welche nach Befeuchten mit Schwefelsäure und wiederholtem schwachem Glühen das Gewicht nicht änderten.

Rechnung.		Gefunden.
2 Co	15,36	15,33
2 Br	20,83	20,84
$\text{S}_2 \text{O}_6$	20,83	20,78

Bromopurpureokobaltsulfat

wird nur mit einiger Schwierigkeit aus dem Bromobromid erhalten. Zerreibt man 1 Mol. des letzteren Salzes (7,7 Grm.) mit etwa 12 Mol. conc. Schwefelsäure, so entweicht zwar reichlich Bromwasserstoff, das Vitriolöl oxydirt jedoch einen Theil desselben, so dass der Rückstand, mit 50 Ccm. Wasser von 70° behandelt, sich nur theilweise löst, während unverändertes Bromobromid mit ziemlich viel einer braunrothen Verbindung zurückbleibt. Die letztere besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Bromosulfatperbromid; denn versetzt man das saure, tief violette Filtrat, welches saures Bromosulfat mit überschüssiger Schwefelsäure enthält, mit einer Lösung von Brom in Bromkalium, so scheidet sich fast augenblicklich ein rothbrauner Niederschlag einer solchen

Verbindung in glänzenden, rechtwinkeligen, jedoch häufig zer-rissenen dünnen Blättchen ab.¹⁾ Indessen setzt jenes saure, tiefviolette Filtrat für sich beim Stehen einen violetten, kry-stallinischen Niederschlag ab, theilweise aus Nadeln bestehend, welche sicherlich das saure Bromosulfat repräsentiren, welche ich aber nicht rein habe erhalten können. Daher habe ich jenes saure Filtrat sofort mit Wasser verdünnt und dann mit Weingeist gefällt. Hierbei bildet sich ein blauvioletter Niederschlag, welcher, mit Weingeist säurefrei gewaschen, das normale Bromosulfat darstellt.²⁾

0,4169 Grm. (bei 100° getrocknet) hinterliessen nach schwachem Glühen 0,2025 Grm. CoSO_4 , welche mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder schwach geglüht 0,2023 Grm. CoSO_4 wogen.

Rechnung für		
Br ₂ · [Co ₂ , 10 NH ₃] · (SO ₄) ₂ .		Gefunden.
2 Co	18,44	18,47
2 SO ₃	25,00	25,07

Dieses Salz zeigt selbst unter dem Mikroskope kaum Spuren von Krystallisation. Wird es aber auf dem Filtrum mit heissem, schwefelsaurem Wasser behandelt, so krystal-lisiren beim Stehen bald kleine, tief violette, fast schwarze, glänzende oktaëdrische Krystalle des wasserfreien Bromo-sulfats, bald und besonders bei niedriger Temperatur grössere, dunkelviolette, an der Luft rasch verwitternde Krystalle des gewässerten Salzes, bald und gewöhnlich ein Gemisch von beiden.³⁾

Von einer Probe des wasserfreien Salzes, welche in luft-trocknem, unverwittertem Zustande bei 100° nur eine Spur hygroskopischen Wassers verlor, ohne Spur von Verwite-rung zu zeigen, lieferten

0,4325 Grm. (bei 100° getrocknet) 0,2566 Grm. AgBr.

¹⁾ Auch eine Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid in schwacher Schwefelsäure liefert mit Brom in Bromkalium einen prachtvoll kry-stallinischen, tief zinnoberrothen Niederschlag von der entsprechenden Chlorverbindung (mikroskopische, rechtwinkelige Tafeln). Beide Salze sind wenig stabil.

²⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 18, 214.

³⁾ Dasselbst S. 213.

Rechnung für		
Br. $[\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot (\text{SO}_4)_2$.		Gefunden.
2 Br	25,00	25,25

Dieses Salz entspricht folglich gänzlich dem wasserfreien Chlorosulfat. Dagegen scheint das gewässerte Salz mehr Wasser (6 Mol. gegen 4) als das gewässerte Chlorosulfat zu haben. Die Analysen sind jedoch zu wenig, um hierüber ganz sicher entscheiden zu können.

1) 0,675 Grm. (lufttrocken, noch nicht verwittert) verloren bei 100° 0,0689 Grm. Wasser. Nach Kochen mit Natron wurde das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt; der eine lieferte 0,2256 Grm. Ba SO_4 , der andere 0,1786 Grm. Ag Br .

2) 0,7448 Grm. (lufttrocken, schon ein wenig verwittert) verloren bei 100° 0,1029 Grm. H_2O .

3) 0,5655 Grm., aus dem Bromochlorid (s. u.) dargestellt, lieferten in völlig trockenem, aber noch unverwittertem Zustande 0,0805 Grm. H_2O und 0,2856 Grm. Ag Br , welche letztere in 0,2187 Grm. Ag Cl verwandelt wurden.

Rechn. f. entwässertes Salz.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
2 Br	25,00	25,07	—	25,15
2 SO_3	25,00	25,55	—	—
Rechn. f. 6 H_2O in gewäss.	14,55	10,21	13,83	14,24

Dabei muss bemerkt werden, dass 1. ziemlich viel wasserfreies Salz enthielt, was erst nach dem Trocknen sichtbar wurde, 3. nur unerhebliche Spuren, 2. zwar ebenfalls nur Spuren, das letzte war aber schon etwas verwittert. 4 Mol. Wasser entsprechen 10,11 Proc.

Weit leichter werden diese Sulfate aus dem Bromochlorid gewonnen, welches beim Behandeln von 1 Mol. (5,9 Grm.) mit 12 bis 14 Mol. conc. Schwefelsäure in der Kälte alles oder doch fast alles Chlor als Chlorwasserstoff entweichen lässt, während alles Brom unverändert bleibt. Dies ist ein sehr wichtiger Beweis für die eigenthümliche Stellung der zwei Bromatome in diesen Verbindungen. Versetzt man, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört, die halbflüssige Masse mit ca. 30 Ccm. Wasser von 70° , so löst sich fast Alles, und die schnell filtrirte Flüssigkeit erstarrt sehr bald zu einem Magma von feinen, blauvioletten Nadeln

des sauren Bromosulfats, welches sich jedoch auch hier kaum rein erhalten lässt. Wendet man statt 30 Ccm. 50 Ccm. Wasser von 70° an, so entstehen bald in dem Filtrat violette Krystallkrusten und die hiervon decantirte Flüssigkeit setzt ein Gemenge ab von dem sauren Salze (in durch Wasser zersetzbaren Nadeln), von grossen, anscheinend monoklinischen, leicht verwitternden Krystallen des normalen gewässerten Salzes und von kleinen, schwarzen, nicht verwitternden Oktaedern des normalen wasserfreien Bromosulfates. Es wird daher auch hier am zweckmässigsten sein, die ursprüngliche saure Flüssigkeit zu verdünnen, mit Weingeist zu fällen und wie oben zu verfahren.¹⁾

Die ursprüngliche saure Lösung liefert mit Jod in Jodkalium einen grosskrystallinischen, schwarzen, glänzenden Niederschlag, ganz von dem Ansehen des Chlorosulfatperjodids, welches ja auch auf analoge Weise erhalten wird²⁾, und wie dieses aus rechteckigen Tafeln bestehend, welche kräftig polarisiren: || hell olivengrau, + tief indigoblau, fast undurchsichtig. Liegen zwei Tafeln senkrecht über einander, so zeigt sich die schneidende Fläche in gewöhnlichem durchfallenden Lichte blutroth. In dem lufttrocknen Salze habe ich gefunden: 12,04 Proc. Kobalt, 42,09 Jod und 16,05 Brom; wahrscheinlich ist die Zusammensetzung daher der des Chlorosalzes analog (Rechn. 12,13; 39,16; 16,44), aber der wenig stabile Charakter des Salzes macht die Reindarstellung schwierig.

Bromopurpureokobaltchromat.



Schon aus der kalt gesättigten Lösung des Bromobromids, weit reichlicher aus der des Bromochlorids, scheidet normales chromsaures Kali das Bromochromat als havannabraunes Krystallpulver, in Wasser fast ganz unlöslich, ab. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als sehr kleine Krystall-

1) Eine Analyse des so dargestellten gewässerten Salzes ist S. 65 unter 3. aufgeführt.

2) Siehe dies. Journ. [2] 15, 419.

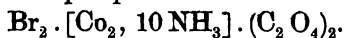
körner, häufig zu sechsstrahligen Aggregaten vereinigt. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und verliert nur Spuren bei 100°.

0,5094 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2837 Grm. Ag Br.

0,4188 Grm. hinterliessen beim Glühen zuerst an der Luft, dann in Wasserstoff 0,1675 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Co}$.

Rechnung.		Gefunden.
2 Br	23,50	23,70
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Co}$	39,79	40,00

Bromopurpureokobaltoxalat.



Wird sehr leicht erhalten beim Einfiltriren der 30 bis 40° warmen Lösung des Bromochlorids oder Bromonitrats in eine kalte Lösung von oxalsaurem Ammoniak. Schöne, mehrere Millimeter lange, violette Nadeln, in Wasser ganz oder fast ganz unlöslich. Unter dem Mikroskope erscheint das Salz als rechteckige Prismen, häufig mit den langen Seiten convex ausgebildet, häufig hohlmeisselförmig gebaut. Besonders etwas dickere Exemplare zeigen deutlichen Dichroismus: || der Längsseite tief violett, fast violettblau, + gelblich rosa. Wasserfrei.

0,4743 Grm. ergaben 0,2850 Grm. Ag Br.

Rechnung.		Gefunden.
2 Br	25,64	25,57

Im Vorhergehenden habe ich verschiedene Gründe hervorgebracht, welche unzweifelhaft darthun, dass in den Chloro- und Bromopurpureokobaltverbindungen zwei Chlor-, resp. Bromatome eine eigenthümliche (radicale) Stellung einnehmen. So das Verhalten der Salze bei Doppelzersetzungen, wo in der Kälte jene zwei Chlor- oder Bromatome unverändert bleiben und zwar in dem Maasse, dass lösliche und sogar unlösliche Silbersalze (Silbercarbonat in der Chlorreihe, Silberchlorid in der Bromreihe) dieselben nicht abscheiden, und dass conc. Schwefelsäure aus dem Chlorochlorid nur die 4 Chloratome, aus dem Bromochlorid nur das Chlor, aus dem Bromobromid nur die 4 Bromatome als

Wasserstoffsäuren entwickelt. So auch das Verhalten bei Bildung von Doppelchloridsalzen, wo nur die extraradicalen, keineswegs aber auch die radicalen Chlor- oder Bromatome sich zur Bildung solcher Salze betheiligen: die Platinhaloid-doppelsalze enthalten nur 2 und nicht 3PtX_2 (wo $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br), und selbst bei den Quecksilbersalzen, unter welchen es solche giebt, die 6HgX_2 enthalten, geht es besonders aus dem Verhalten der Bromopurpureosalze gegen kalte verdünnte Salzsäure unzweifelhaft hervor, dass die Bromopurpureogruppe unversehrt geblieben, indem durch jene Reaction unverändertes Bromopurpureochlorid zurückgebildet wird. Hier möchte ich noch ein Verhalten erwähnen, welches zweifellos in dieselbe Richtung zeigt, nämlich das Verhältniss zwischen den Molecularvolumina dieser Verbindungen. Zu diesem Zwecke habe ich das spec. Gew. (mit dem des Wassers bei $4^0 = 1$) von 4 hier besonders in's Gewicht fallenden Verbindungen bestimmt, und zwar habe ich gefunden:

das spec. Gew. des	Chloropurpureokobaltchlorids	bei $15^0 = 1,802$ und $1,808$ ¹⁾
" " " "	Chloropurpureokobaltbromids	bei $17^0 = 2,161$ und $2,165$
" " " "	Bromopurpureokobaltchlorids	bei $17^0 = 2,094$ und $2,096$
" " " "	Bromopurpureokobaltbromids	bei $18^0 = 2,482$ und $2,483$.

Hieraus folgt als mittleres Molecularvolum für:

$\text{Cl}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4$	277,7	} Diff. $\div 3,9$	} und daraus im Mittel für
$\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4$	281,6		
$\text{Cl}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Br}_4$	313,9	} Diff. $+ 4,6$	} (Cl—Br) im Radical $+ 0,4$.
$\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Br}_4$	309,3		

Dagegen erhält man aus den Molecularvolumina für

$\text{Cl}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4$	277,7	} Diff. $\div 36,2$	} im Mittel für (Cl—Br) ausserhalb des Radicals
$\text{Cl}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Br}_4$	319,9		
$\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4$	281,6	} Diff. $\div 27,7$	} $\div 8,0$.
$\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Br}_4$	309,3		

¹⁾ Gibbs und Genth fanden dasselbe 1,803 bei 23^0 .

Während der Unterschied im Molecularvolumen des radicalen Chlors und Broms so gering ist, dass er fast innerhalb der Beobachtungsfehler fällt, so zeigt sich bei dem extraradicalen Chlor und Brom ein erheblicher Unterschied, und zwar fällt derselbe in dieselbe Richtung, wie die gewöhnliche Differenz zwischen den Molecularvolumina fester Metallchloride und -Bromide¹⁾, und zeigt annähernd dieselbe Grösse, wie bei den Chlor- und Bromalkalimetallen.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, Januar 1879.

Ueber die chemische Affinität;

von

C. M. Guldberg und P. Waage.

§ 1. Einleitung.

Im Jahre 1867 haben wir unter dem Titel: „Etudes sur les affinités chimiques“ eine Arbeit über die chemische Affinität veröffentlicht²⁾, in welcher wir uns vorzüglich mit der chemischen Massenwirkung beschäftigten. Wir sprachen es als unsere Anschauung aus, dass das Resultat eines chemischen Processes nicht allein von denjenigen Stoffen abhängt, welche in die neue chemische Verbindung eingehen, sondern auch von allen anderen bei dem Prozesse gegenwärtigen Stoffen, welche letztere wir mit einem gemeinschaftlichen Namen als fremde Stoffe bezeichneten, insofern dieselben einen merkbaren Einfluss ausüben, obschon sie selbst keine chemische Veränderung während des Processes erleiden. Zu diesen fremden Stoffen rechneten wir namentlich auch die Auflösungsmittel.

Die chemischen Kräfte, welche zwischen den Stoffen in

1) Vergl. Topsøe's vorzügliche Zusammenstellung in Tidsskrift for Physik og Chemi. Bd. 8, 12.

2) Als Universitätsprogramm erschienen. 1. Semester 1867.

Wirksamkeit treten, sind abhängig von der Temperatur, dem Drucke, dem Aggregatzustande und dem Mengenverhältniss.

Wir unterschieden zwei Hauptgruppen von chemischen Kräften: die eigentlichen Affinitätskräfte, welche die Bildung neuer chemischer Verbindungen zu Stande bringen, und die secundären Kräfte, deren Wirkung auf die fremden Stoffe zurückzuführen ist.

Solche chemische Prozesse, welche sich am besten dazu eignen, um an ihnen die chemischen Kräfte zu studiren, sind nach unserer Anschauung diejenigen, in welchen ein Gleichgewichtszustand zwischen den Kräften eintritt, oder mit anderen Worten: Prozesse, in welchen die chemische Reaction gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich geht. Als Beispiele wollen wir anführen:

1. Ein Metall wird mittelst Wasserdampf oxydirt, und das Metalloxyd unter denselben Umständen mittelst Wasserstoffs reducirt.

2. Dissociation eines Körpers AB , bei welcher gleichzeitig die beiden Bestandtheile A und B und der ursprüngliche Stoff AB vorhanden sind.

3. Zwei auflösliche Stoffe geben Veranlassung zu einer doppelten Substitution; so werden Alkohol und Essigsäure theilweise in Aether und in Wasser übergehen, und umgekehrt werden Aether und Wasser auch theilweise in Alkohol und Essigsäure übergehen.

4. Ein auflösliches und ein unauflösliches Salz tauschen theilweise die Säuren; so werden schwefelsaures Kali und kohlen-saurer Baryt theilweise in kohlen-saures Kali und schwefel-sauren Baryt übergehen; und umgekehrt werden ebenfalls kohlen-saures Kali und schwefelsaurer Baryt theilweise in schwefelsaures Kali und kohlen-sauren Baryt sich umsetzen.

Diese letzte Klasse von chemischen Processen war es vorzüglich, welche wir zum Gegenstand unserer experimentalen Untersuchungen machten.

Aus unseren eigenen Experimentaluntersuchungen in Verbindung mit dem sonst bereits bekannten Material, leiteten wir das Gesetz für die chemische Massenwirkung ab, welches wir folgendermaassen aussprechen:

Wenn zwei Stoffe A und B sich in zwei neue Stoffe A' und B' umsetzen, so wird die chemische Kraft, mit welcher A und B gegenseitig auf einander einwirken, gemessen durch die in der Zeiteinheit gebildete Menge der neuen Stoffe A' und B' .

Die Menge, mit welcher ein bestimmter Stoff in der Volumeneinheit des Körpers auftritt, in welchem der chemische Process vorgeht, haben wir die active Masse des Stoffes genannt.

Eigentlich verstehen wir unter der activen Masse nur die Menge des Stoffes innerhalb der Actionssphäre; unter sonst gleichen Umständen kann aber die Actionssphäre durch die Volumeneinheit repräsentirt werden.

Die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe A und B auf einander einwirken, ist gleich dem Produkte ihrer activen Massen, multiplicirt mit den Affinitätscoëfficienten (siehe „études sur les affinités chimiques“ S. 6).

Unter den Affinitätscoëfficienten wird ein Coëfficient verstanden, der von der chemischen Natur der beiden Stoffe und von der Temperatur abhängt. Werden die activen Massen von A und B mit p und q bezeichnet, und bezeichnet k den Affinitätscoëfficienten, so wird die zwischen A und B wirkende chemische Kraft durch kpq ausgedrückt; dieser Ausdruck repräsentirt demgemäss die Mengen von A und B , welche in der Zeiteinheit in A' und B' umgesetzt werden.

Wenn in einem chemischen Processe A und B in A' und B' umgesetzt werden, und umgekehrt A' und B' in A und B sich umsetzen lassen, so tritt Gleichgewicht ein, wenn die zwischen A und B wirkende chemische Kraft der zwischen A' und B' wirkenden chemischen Kraft gleich ist.

Bezeichnet man die activen Massen von A' und B' mit p' und q' und ihren Affinitätscoëfficienten mit k' , so wird die chemische Kraft, welche zwischen A' und B' wirksam ist, durch $k'p'q'$ ausgedrückt. Dieser Ausdruck repräsentirt, wie oben, die Mengen von A' und B' , welche in der Zeiteinheit in A und B umgesetzt werden.

Die Bedingung des Gleichgewichts wird also durch die Gleichung:

$$k p q = k' p' q'$$

ausgesprochen.

Die oben ausgesprochenen Sätze umfassen in kürzester Darstellung das Gesetz der Massenwirkung und die Bedingung des Gleichgewichts unter der Voraussetzung, dass die secundären Kräfte ausser Betracht gelassen werden dürfen (siehe „études“ § 5).

In unserer oben citirten Arbeit haben wir das Gesetz der Massenwirkung verificirt und dazu, neben Anderem, besonders folgende zwei Klassen von chemischen Processen benutzt:

1. Die Wirkung kohlenaurer Alkalien auf schwefelsauren Baryt und die Wirkung schwefelsaurer Alkalien auf kohlenaurer Baryt.

2. Die Aetherbildung, siehe Berthelot und Saint Gilles, Ann. chim. phys. 1862.

Im Jahre 1869 veröffentlichte J. Thomsen in Kopenhagen (s. Pogg. Ann. Bd. 138) thermochemische Untersuchungen über die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen in wässriger Auflösung, und das Resultat dieser Untersuchungen bestätigt ebenfalls unser Gesetz der Massenwirkung.

Ebenso hat W. Ostwald in Dorpat 1876 die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen mit Hilfe der Volumveränderungen zu bestimmen versucht (s. dies. Journ. [2] 16, 385) und dadurch eine weitere Bestätigung der Thomsen'schen Resultate geliefert. Gleichzeitig hat Ostwald aus seinen Versuchen eine Eigenschaft des Affinitätscoefficienten abgeleitet, welche durch folgenden Satz ausgesprochen werden kann: Der Affinitätscoefficient ist das Produkt zweier Coefficienten, von denen der eine dem Stoffe *A* und der andere dem Stoffe *B* angehört.

Im Jahre 1877 hat Horstmann eine Theorie über die Verbrennung von Mischungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgestellt (Ann. Chem. Pharm. 190). Diese Theorie ist aber in Wirklichkeit nichts anderes, als unser

Gesetz der Massenwirkung. Lässt man in obiger Gleichung p die Wasserstoffmenge, q die Kohlensäuremenge, p' die Wasserdampfmenge und q' die Kohlenoxydmenge vorstellen (alles nach Abschluss der Verbrennung), so findet Horstmann aus seinen Versuchen, dass das Verhältniss $k:k'$ von der Temperatur abhängig ist. In demselben Jahre (1877) hat ferner van't Hoff (Ber. Berl. chem. Ges. 10) die Aetherbildung nach einer Formel berechnet, welche vollständig mit jener Gleichung übereinstimmt. Wie oben erwähnt, hatten wir diese Berechnung bereits in unserer 1867 veröffentlichten Arbeit ausgeführt.

Da in solcher Art das Gesetz über die Massenwirkungen für unauflösliche, auflösliche und gasförmige Stoffe zu gelten schien, so wird man zu der Annahme getrieben, dasselbe als ein allgemeines Gesetz zu betrachten, welches bei allen chemischen Processen Geltung hat. Im Nachfolgenden werden wir versuchen, diese Annahme noch näher zu begründen, theils dadurch, dass wir die physikalische Bedeutung dieses Gesetzes noch weiter entwickeln, theils dadurch, dass wir seine Anwendbarkeit auf eine Reihe verschiedenartiger chemischer Prozesse nachweisen.

Wie oben erwähnt, haben wir zum Studium der chemischen Affinität vorzugsweise uns an diejenigen chemischen Prozesse gehalten, in welchen die chemische Reaction gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen kann. Dergleichen Prozesse sind freilich bisher in der Chemie als vereinzelte Phänomene angesehen worden. Wir glauben indessen Grund zu haben, die Auffassung geltend zu machen, dass gerade diese Prozesse, in welchen gleichzeitig zwei entgegengesetzte Reactionen zum Vorschein kommen, als die eigentlichen oder vollkommenen chemischen Prozesse zu betrachten sind, und dass im Gegensatz dazu die Fälle, in welchen nur die eine Seite der Reaction zu Tage tritt, als unvollkommene chemische Prozesse anzusehen sind, welche sich jedoch ohne Schwierigkeit unter erstere einordnen lassen. Die verschiedenartigsten Umstände können Veranlassung dazu geben, dass ein chemischer Process sich als solch unvollkommener Process darstellen muss.

Die entgegengesetzte Reaction kann so schon dann nicht zur Erscheinung kommen, wenn einer oder mehrere der neu gebildeten Stoffe sich der chemischen Reaction entziehen, sei es nun dadurch, dass sie einfach aus dem Prozesse austreten, oder sei es dadurch, dass die neu gebildeten Stoffe zu anderweitigen chemischen Reactionen Veranlassung geben, in welchem Falle das entsteht, was man einen zusammengesetzten chemischen Process nennt.

Wenn z. B. Salzsäure auf Zink einwirkt, so erhält man Chlorzink, und der Wasserstoff entweicht in Gasform. Schliesst man aber die Flüssigkeit hermetisch in einem Gefässe ein und hindert dadurch den Wasserstoff am Entweichen, so kommt auch die entgegengesetzte Reaction zum Vorschein, insofern nämlich die Wasserstoffentwicklung nach einiger Zeit aufhört. Hier bestehen nun alle vier Stoffe neben einander, und es ist somit Gleichgewicht eingetreten.

Als Beispiel einer zusammengesetzten chemischen Reaction kann gelten das Verhalten der Flusssäure zur Kieselsäure und die Bildung von Kieselfluorwasserstoff aus Fluorkiesel und Wasser.

Die entgegengesetzte chemische Reaction kommt ferner nicht zur Erscheinung, wenn die Temperatur der gebildeten Stoffe einen Werth annimmt, der innerhalb gewisser Grenzen liegt. Dies tritt z. B. ein, wenn die entgegengesetzte Reaction aus einer Dissociation besteht, und die Temperatur unter die Dissociationsgrenze sinkt. So wird Wasserstoff mit Sauerstoff unter Verbrennung Wasserdampf bilden, aber die Temperatur des letzteren sinkt (unter den gewöhnlichen Verhältnissen) rasch unter die Dissociationsgrenze. Ist dagegen die Temperatur hinreichend hoch, so wird die Dissociation des Wasserdampfes gleichzeitig vor sich gehen, und ein Gleichgewichtszustand sich etabliren.

Die entgegengesetzte Reaction kommt endlich auch dann scheinbar nicht zu Stande, wenn die Affinitätscoefficienten solche Werthe annehmen, dass das Gleichgewicht schon durch die Gegenwart so kleiner Mengen der betreffenden Stoffe zu Wege gebracht wird, dass man dieselben durch gewöhnliche Reactionen häufig nicht nachweisen kann. Wenn man bei-

spielsweise salpetersauren Baryt mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure zusammenbringt, so wird die Reaction anscheinend vollständig vor sich gehen und man wird kaum die Gegenwart von freier Schwefelsäure und salpetersaurem Baryt nachweisen können. Wenn man dagegen statt Schwefelsäure Oxalsäure anwendet, wird nur ein Theil des Baryts gefällt werden, und alle vier Stoffe sind nachweisbar. Zwischen diesen beiden Fällen besteht aber nur ein quantitativer Unterschied, insofern die Gleichgewichtsgleichungen die gleiche Form, die Coëfficienten dagegen verschiedene Zahlenwerthe haben.

§ 2. Theorie der chemischen Massenwirkung, wenn die secundären Kräfte ausser Betracht gelassen werden.

Betrachtet man einen chemischen Process, der unter solchen Umständen vorgeht, dass zwei Stoffe A und B in zwei neue Stoffe A' und B' umgesetzt werden können, während gleichzeitig auch eine Umsetzung der beiden Stoffe A' und B' in die ursprünglichen A und B stattfinden kann, so reicht zur Erklärung der beiden Reactionen, welche hier vor sich gehen, die einfache Annahme von Attraktionskräften, welche zwischen den Stoffen oder ihren Bestandtheilen auftreten, nicht aus, sondern man muss für diesen Zweck auch auf die Bewegungen der Atome und Moleküle Rücksicht nehmen.

Der Gleichgewichtszustand, welcher bei derartigen chemischen Processen eintritt, ist ein Zustand des beweglichen Gleichgewichts, da gleichzeitig zwei entgegengesetzte chemische Reactionen statthaben, insofern nicht nur eine Neubildung von A' und B' , sondern auch eine Rückbildung in A und B vor sich gehen. Wenn in der Zeiteinheit gleichviel von jedem dieser beiden Paare gebildet wird, so ist Gleichgewicht vorhanden. Die chemische Reaction, durch welche A und B in A' und B' umgesetzt wird, wird ausgedrückt durch die Gleichung:



Besteht das Molekül A aus den Atomen oder Molekülen α und γ , so werden α und γ innerhalb des zusammengesetzten Moleküls A ihre eigenthümlichen Bewegungen ausführen. In Folge dieser Sonderbewegungen werden α und γ bald einander sich nähern, bald von einander sich entfernen, und unter gewissen Umständen werden diese Bewegungen eine solche Ausdehnung erlangen, dass das Molekül A sich in seine beiden Bestandtheile α und γ spaltet. In derselben Weise verhält es sich mit den beiden Bestandtheilen β und δ , aus welchen man sich das Molekül B zusammengesetzt denkt. Da nun aber auch von den zusammengesetzten Molekülen A und B jedes wieder seine Eigenbewegung hat, so wird von Zeit zu Zeit ein Molekül A mit einem Molekül B zusammentreffen. Geschieht nun aber dieses Zusammentreffen von A und B unter solchen Umständen, dass entweder sowohl α und γ , als auch β und δ ganz von einander getrennt sind, oder doch wenigstens der Abstand zwischen α und γ auf der einen, und β und δ auf der anderen Seite beinahe die Grenze der Actionssphäre erreicht hat, so werden die chemischen Attraktionskräfte zwischen β und γ und zwischen α und δ nur bewirken können, dass die Bildung zweier neuer Moleküle A' und B' eintritt, wo $A' = \alpha + \delta$ und $B' = \beta + \gamma$ ist. In derselben Weise wird aber auch das Zusammentreffen von 2 Molekülen A' und B' zur Bildung der Moleküle A und B Veranlassung geben können, so oft bei demselben die Bestandtheile α und δ einerseits und β und γ andererseits entweder ganz von einander getrennt sind oder doch soweit von einander sich entfernt haben, dass die Attraktionskräfte zwischen α und γ und zwischen β und δ in den Stand gesetzt werden, die Bildung der neuen Moleküle $A = \alpha + \gamma$ und $B = \beta + \delta$ zu bewirken.

Eine ähnliche Betrachtungsweise ist geltend zu machen, wenn statt der doppelten Substitution eine Addition vorliegt. Ein zusammengesetztes Molekül ABC kann unter gewissen Bedingungen sich in seine 3 Bestandtheile A und B und C spalten, während gleichzeitig durch das Zusammentreffen der Moleküle A , B und C neue Moleküle von der Form ABC sich bilden können.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, lässt sich nun in folgender Weise bestimmen. Bezeichnet p und q die Anzahl der Moleküle von A und B in der Volumeneinheit, so wird die Häufigkeit des Zusammentreffens der Moleküle von A und B durch das Produkt pq repräsentirt. Wäre nun jede Begegnung der verschiedenartigen Moleküle gleich günstig für die Bildung neuer Stoffe, so würde die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Process fortschreitet, oder, mit anderen Worten, die Menge, welche in der Zeiteinheit sich umsetzt, gleich φpq gesetzt werden können, wo der Geschwindigkeitscoefficient φ von der Temperatur abhängig zu denken ist.

Diese Betrachtungsweise, die bereits aus der Dissociationstheorie der Gasarten bekannt ist, lässt sich nun aber in folgender Weise so erweitern, dass sie im Allgemeinen für alle Aggregatzustände anwendbar wird.

Unter den p Molekülen von A , welche sich in der Volumeneinheit vorfinden, wird im Allgemeinen bloß ein Bruchtheil a sich in dem Zustande befinden, dass sie beim Zusammentreffen mit Molekülen von B zu einer Umsetzung Veranlassung geben können. Ebenso werden unter den q Molekülen von B , welche die Volumeneinheit enthält, auch bloß ein Bruchtheil b in dem Zustande sich befinden, dass ihr Zusammentreffen mit A die Veranlassung zu einer Umsetzung wird. In der Volumeneinheit giebt es also ap Moleküle des Stoffes A und bq Moleküle des Stoffes B , welche bei ihrem gegenseitigen Zusammentreffen in neue Stoffe umgesetzt werden können. Folglich wird die Häufigkeit des Zusammentreffens umsetzbarer Moleküle durch das Produkt $ap \cdot bq$ dargestellt werden, und die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe von Statten geht, ist somit auszudrücken durch:

$$\varphi apbq = k pq,$$

wenn man der Kürze wegen $\varphi ab = k$ setzt.

Diese Betrachtungsweise ist aber noch weiterer Ausdehnung fähig, so dass sie auf jede Reaction Anwendung finden kann, ganz abgesehen von der Anzahl der dabei in Betracht kommenden Stoffe. Wird z. B. die Bildung neuer

Verbindungen dadurch bedingt, dass 3 verschiedene Stoffe *A*, *B* und *C* zusammentreffen müssen, und wird die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle dieser Stoffe beziehungsweise durch *p*, *q* und *r* dargestellt, und bezeichnen endlich *a*, *b* und *c* die den Stoffen eigenthümlichen Coëfficienten, so ist der Ausdruck für die Geschwindigkeit:

$$\varphi \cdot apbqcr = kpqr,$$

indem man wieder der Kürze wegen das Produkt der Coëfficienten durch *k* ersetzt.

Hat man aber beispielsweise eine Additionsverbindung $\alpha A + \beta B + \gamma C$ vor sich, welche aus α Molekülen von *A*, β Molekülen von *B* und γ Molekülen von *C* besteht, so wird die Geschwindigkeit ausgedrückt durch:

$$\begin{aligned} \varphi \cdot apap \dots bq bq \dots cr cr \dots \\ = \varphi \cdot a^\alpha p^\alpha b^\beta q^\beta c^\gamma r^\gamma \\ = kp^\alpha q^\beta r^\gamma, \end{aligned}$$

wo *k* das Produkt aller Coëfficienten bedeutet.

Sowohl der Geschwindigkeitscoëfficient, als auch die Coëfficienten *a*, *b*, *c*, welche nach der Natur der Stoffe sich richten, müssen als von der Temperatur abhängig gedacht werden. Welcher Art indessen diese Abhängigkeit sein mag, kann allein durch Versuche ermittelt werden.

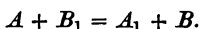
Ist aber die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, in solcher Weise bestimmt, so braucht man, um die Bedingungen für den Gleichgewichtszustand zu erhalten, nichts Weiteres zu thun, als die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reactionen einander gleich zu setzen.

Wünscht man die absolute Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Process fortschreitet, kennen zu lernen, so ist leicht zu ersehen, dass diese der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten gleich ist, mit welchen die beiden entgegengesetzten Reactionen vor sich gehen. Aus der absoluten Geschwindigkeit ergibt sich die Zeit für das Fortschreiten des chemischen Processes. (Beispiele hierfür findet man in: *Etudes sur les affinités chimiques*, S. 55 und 61.)

Obige Entwicklung ruht auf der Voraussetzung, dass die secundären Wirkungen nicht in Betracht genommen zu werden brauchen. Ein solches Absehen von doch thatsächlich vorhandenen Kräften scheint indessen bei sehr verdünnten Auflösungen statthaft zu sein. Ein charakteristisches Kennzeichen derartiger Lösungen bietet uns die Thermochemie darin, dass ein weiterer Zusatz von Wasser keine merkbare Wärmeentwicklung hervorruft. Wir wollen nun zur Betrachtung verschiedener Systeme chemischer Reactionen übergehen und die Theorie der Massenwirkungen auf dieselben anwenden.

§ 3. System aus 4 auflösliehen Stoffen bestehend.

Wir wollen eine Auflösung betrachten, in welcher vier auflösliehe Stoffe A , A_1 , B und B_1 enthalten sind, und dabei annehmen, dass das eine Paar A und B_1 in das andere Paar A_1 und B sich umsetzen lässt nach der Gleichung:



Als weitere Voraussetzung möge gelten, dass die Paare A und A_1 , B und B_1 , A und B , so wie auch A_1 und B_1 keine Veranlassung zu irgend welcher chemischen Reaction bieten dürfen.

Bezeichnet man die im Gleichgewichtszustande vorhandenen Mengen der einzelnen Stoffe mit p , p_1 , q und q_1 , indem man sich im Interesse der Einfachheit diese Mengen in Aequivalenteinheiten ausgedrückt denkt, und stellt V das Volumen der ganzen Auflösung vor, so werden:

die activen Massen durch $\frac{p}{V}$, $\frac{p_1}{V}$, $\frac{q}{V}$ und $\frac{q_1}{V}$,

die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung von A_1

und B vor sich geht, durch $\varphi \cdot a \frac{p}{V} \cdot b_1 \frac{q_1}{V}$,

und die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung von

A und B_1 vor sich geht, durch $\varphi \frac{a_1 p_1}{V} \cdot \frac{b q}{V}$

dargestellt werden, wobei angenommen ist, dass der Geschwindigkeitscoëfficient φ für beide Reactionen gleichen

Werth hat. Die Bedingung des Gleichgewichts lässt sich dann so schreiben:

$$(1) \dots \dots \dots \varphi \frac{a^p}{V} \frac{b_1 q_1}{V} = \varphi \frac{a_1 p_1}{V} \frac{b q}{V},$$

oder

$$(2) \dots \dots \dots \frac{a}{b} \cdot \frac{p}{q} = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{p_1}{q_1}.$$

Wird hier $\frac{a}{b} = k$ und $\frac{a_1}{b_1} = k_1$ gesetzt, so erhält man:

$$(3) \dots \dots \dots k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1}.$$

Geht man nun davon aus, dass die ursprünglichen Mengen P , P_1 , Q und Q_1 betragen haben, und dass der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, nachdem von den Stoffen A und B_1 eine Menge ξ umgesetzt war, so ist:

$$\begin{aligned} p &= P - \xi, & p_1 &= P_1 + \xi, \\ q &= Q + \xi & \text{und} & & q_1 &= Q_1 - \xi. \end{aligned}$$

Werden diese Werthe in die Gleichung (3) eingesetzt, so bekommt man eine Gleichung, die in Bezug auf ξ vom 2. Grade ist; und wird diese aufgelöst, indem man der Kürze wegen

$$\frac{k}{k_1} = x$$

setzt, so erhält man:

$$(4) \xi = \frac{x(P+Q_1) + P_1 + Q}{2(x-1)} \mp \sqrt{\left\{ \frac{x(P+Q_1) + P_1 + Q}{2(x-1)} \right\}^2 + \frac{P_1 Q - x P Q_1}{x-1}}$$

Hier gilt das obere Zeichen, wenn $x > 1$ und das untere Zeichen, wenn $x < 1$. Der Werth von ξ in dieser Gleichung wird positiv, wenn $x \frac{P}{Q} > \frac{P_1}{Q_1}$.

Dagegen wird ξ negativ, was so viel sagen will, als dass von den Stoffen A_1 und B die Menge ξ in A und B_1 umgesetzt wird, wenn $x \frac{P}{Q} < \frac{P_1}{Q_1}$.

Will man das Fortschreiten der Reaction mit der Zeit studiren, so wird man die absolute Geschwindigkeit einführen müssen. Bezeichnet x die Menge von A und B_1 , welche in

der Zeit t in A_1 und B umgesetzt wurde, so wird in der unendlich kurzen Zeit dt eine Menge dx umgesetzt werden, und die Geschwindigkeit ist somit $\frac{dx}{dt}$. Zur Zeit t sind aber die activen Mengen $\frac{P-x}{V}$, $\frac{P_1+x}{V}$, $\frac{Q+x}{V}$ und $\frac{Q_1-x}{V}$, und da nun die absolute Geschwindigkeit der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reactionen entspricht, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \varphi \left\{ a \frac{P-x}{V} \cdot b_1 \frac{Q_1-x}{V} - a_1 \frac{P_1+x}{V} \cdot b \frac{Q+x}{V} \right\} \\ &= \varphi \frac{a_1 b}{V^2} \left\{ \frac{k}{k_1} (P-x)(Q_1-x) - (P_1+x)(Q+x) \right\} \dots (5) \end{aligned}$$

Setzt man in dieser Gleichung $x = \xi$, so wird die Geschwindigkeit der Null gleich, und man erhält wieder die Gleichung (1).

Setzt man der Kürze wegen:

$$h = \frac{\kappa(P+Q_1) + P_1 + Q}{\kappa - 1} - \xi, \dots (6)$$

so kann die Gleichung (5) nach den nothwendigen Reductionen auf folgende Form gebracht werden:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b}{V^2} (\kappa - 1) (\xi - x) (h - x). \dots (7)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich durch Integration:

$$\log \text{nat} \left(\frac{\xi}{\xi - x} \cdot \frac{h - x}{h} \right) = \varphi \frac{a_1 b}{V^2} (\kappa - 1) (h - \xi) \cdot t \dots (8)$$

Aus dieser Gleichung scheint zu folgen, dass x erst nach unendlich langer Zeit den Grenzwert ξ erreicht, der dem Gleichgewichtszustande entspricht. Die in der Gleichung (8) enthaltene Function ist indessen von solcher Beschaffenheit, dass der Unterschied zwischen ξ und x bereits nach verhältnissmässig kurzer Zeit so klein wird, dass er für den Beobachter verschwindet. Ein analoges Beispiel liefert uns die Hydraulik in dem Falle, wo man Wasser aus einem Gefässe ausströmen lässt. Die Geschwindigkeit beginnt hier mit Null und nähert sich schnell einem Grenzwert, der

mathematisch gesprochen, erst nach unendlich langer Zeit eintreten sollte, während in der Praxis dieser Grenzwert schon wenige Augenblicke nach Eröffnung der Mündung als erreicht angesehen werden darf.

Erstes Beispiel.

 $A = \text{Essigsäure.}$ $A_1 = \text{Aether.}$ $B = \text{Wasser.}$ $B_1 = \text{Alkohol.}$

Versuche über die Aetherbildung sind, wie oben erwähnt, von Berthelot und St. Giles angestellt. Aus diesen Versuchen ergibt sich das Verhältniss

$$\frac{k}{k_1} = 4.$$

Im Gleichgewichtszustande hat man also:

$$4 \frac{\text{Menge der Essigsäure}}{\text{Menge des Wassers}} = \frac{\text{Menge des Aethers}}{\text{Menge des Alkohols}},$$

wenn die Mengen dieser vier Stoffe in Aequivalenten ausgedrückt sind.

Mit Hilfe der Gleichung (4) sind in nachfolgender Tabelle die Mengen von Essigsäure und Alkohol, welche in Aether und Wasser umgesetzt worden sind, berechnet, und mit den Resultaten der Beobachtungen zusammengestellt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass eine vollständige Berechnung sämtlicher Versuche darauf hindeutet, dass die secundären Wirkungen in diesem Process eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Dies schreibt sich besonders daher, dass Aether und Wasser sich nur mit Schwierigkeit zu einer homogenen Lösung vereinigen lassen.

Ursprüngliche Mengen von				Umgesetzte Mengen von	
Essigsäure.	Alkohol.	Aether.	Wasser.	beobachtet.	berechnet.
P	Q_1	P_1	Q	ξ	ξ
1	1	0	0	0,665	0,667
1	2	0	0	0,828	0,845
1	4	0	0	0,902	0,930
2	1	0	0	0,858	0,845
1	1	1,6	0	0,521	0,492
1	1	0	3	0,407	0,409
1	1	0	23	0,116	0,131
1	2	0	98	0,073	0,073

Um die Anwendung der Gleichung (8) zu erläutern, haben wir eine Reihe Versuche berechnet, welche das Fortschreiten der Reaction nachweisen, wenn 1 Molekül Essigsäure und 1 Molekül Alkohol unter gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Aus der Gleichung (6) finden wir $h = 2$, wenn $\xi = \frac{2}{3}$ ist, und die Gleichung (8) nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\log \left(\frac{2-x}{2-3x} \right) = \psi t,$$

wenn die Zeit in Tagen ausgedrückt wird, und ψ das Produkt aus den verschiedenen Coëfficienten mit Einschluss des Moduls der briggischen Logarithmen vorstellt. Aus den Versuchen ergibt sich: $\psi = 0,0025$.

1 Molekül Essigsäure + 1 Molekül Alkohol
bei gewöhnlicher Temperatur.

Tage.	x beobachtet.	x berechnet.
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098
41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
103	0,345	0,365
137	0,421	0,429
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499

Zweites Beispiel.

A = Eisenchlorid.

A_1 = Eisenoxyd.

B = Salzsäure.

B_1 = Wasser.

Die Versuche sind von G. Wiedemann ausgeführt. (S. Ueber die Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze. Pogg. Ann. Bd. 5. 1878.)

Bezeichnet f den Eisengehalt in 10 Cc. der angewendeten Auflösung, so ist die in derselben enthaltene Eisenchloridmenge gleich αf , wenn $\alpha = \frac{325}{112}$, wobei aber vorausgesetzt wird, dass die Lösung neutral ist. Bezeichnet x den

84 Guldberg u. Waage: Ueber die chemische Affinität.

Theil des Eisens, der in colloidisch aufgelöstes Eisenoxyd übergeht, so kann man für den Gleichgewichtszustand setzen:

$$\begin{array}{ll} \text{Menge des Eisenchlorids} & p = \alpha f (1 - x), \\ \text{Menge des Eisenoxyds} & p_1 = \alpha f x, \\ \text{Menge der Salzsäure} & q = \alpha f x. \end{array}$$

Um die Wassermenge zu bestimmen, muss man das spezifische Gewicht der Auflösung kennen. Bezeichnet man dieses mit s , so ist in 10 Cc. der Auflösung die Wassermenge $10 \cdot s - \alpha f$ enthalten, und um diese im Aequivalenzverhältniss zum Eisenchlorid auszudrücken, ist dieselbe mit $\frac{325}{54} = \beta$ zu multipliciren. Wird ausserdem angenommen, dass die umgesetzte Eisenchloridmenge im Verhältniss zur Wassermenge nur klein ist, so kann die Wassermenge während der Reaction als constant betrachtet werden, und man darf setzen:

$$\text{Menge des Wassers } q_1 = \beta (10 s - \alpha f).$$

Werden nun diese Werthe in die Gleichgewichtsgleichung (3) eingesetzt, so erhält man:

$$k \frac{\alpha f (1 - x)}{\alpha f x} = k_1 \beta \frac{\alpha f x}{(10 s - \alpha f)}.$$

Setzt man hier, um abzukürzen, die relative Wassermenge gleich M , so ist:

$$M = \beta \frac{(10 s - \alpha f)}{\alpha f}$$

und die Gleichung lässt sich schreiben:

$$x \cdot x = \frac{k}{k_1} \cdot M (1 - x).$$

Bei den Versuchen sind indessen die Auflösungen nicht neutral, sondern basisch gewesen. Bezeichnet darum ϵ die fehlende Menge von Salzsäure, so wird man die Salzsäuremenge in der letzten Gleichung durch $x - \epsilon$ (statt x) auszudrücken haben, und erhält dann:

$$x (x - \epsilon) = \frac{k}{k_1} M (1 - x),$$

woraus man findet:

$$x = \frac{1}{2} \left(\epsilon - \frac{k}{k_1} M \right) + \sqrt{\frac{k}{k_1} M + \frac{1}{4} \left(\epsilon - \frac{k}{k_1} M \right)^2}.$$

Da mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass das Eisenchlorid 12 Moleküle Wasser gebunden enthält, so darf M nicht die ganze Wassermenge bezeichnen, sondern die Wassermenge vermindert um diese vom Eisenchlorid gebundene Wasserquantität. In Anbetracht dessen, dass die Eisenchloridmenge sich nur unbedeutend ändert, kann man dem zufolge setzen:

$$M = \beta \frac{10s - \alpha f}{\alpha f} - 4.$$

Aus den Versuchen findet man:

$$\frac{k}{k_1} = 0,000064.$$

$\varepsilon = 0,007$				$\varepsilon = 0,031$			
f	M	beob. x	berechn. x	f	M	beob. x	berechn. x
1,61	7,4	0,014	0,025	1,49	8,6	0,032	0,043
1,21	11,6	0,012	0,030	1,12	13,4	0,043	0,048
0,81	20	0,025	0,039	0,75	23	0,056	0,056
0,404	46,4	0,032	0,057	0,375	50	0,083	0,072
0,202	98	0,086	0,079	0,184	107	0,097	0,096
0,138	146	0,092	0,095	0,129	152	0,117	0,110
0,071	291	0,112	0,130	0,062	327	0,141	0,150

Drittes Beispiel.

A = Salpetersäure.

A_1 = Schwefelsäure.

B = Salpetersaures Natron.

B_1 = Schwefelsaures Natron.

Versuche über die Theilung einer Base zwischen zwei Säuren sind, wie anfangs erwähnt, von J. Thomsen angestellt worden. Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man einem Aequivalent schwefelsauren Natrons verschiedene Mengen Salpetersäure zusetzte und die dabei eingetretene Wärmeabsorption mass. Durch zahlreiche Versuche über die Wärmeerscheinungen, welche bei der Mischung oben genannter Säuren und Salze in den verschiedensten Verhältnissen beobachtet werden, war man in den Stand gesetzt, berechnen zu können, ein wie grosser Theil des schwefelsauren Natrons in salpetersaures Natron und freie Schwefelsäure umgesetzt war. Da diese Berechnung indessen etwas

weil häufig ausfällt, ist es bequemer, die Wärmeabsorption zu berechnen, welche eintreten würde, wenn bestimmte Mengen schwefelsaures Natron in salpetersaures Natron umgesetzt worden wären, und mit diesen berechneten Werthen die beobachtete Wärmeabsorption zu vergleichen. Die von Thomsen in solcher Weise ermittelten Zahlen haben wir in der unten stehenden Tabelle zusammengestellt, und es gewähren dieselben einen klaren Beweis für die Uebereinstimmung der Theorie mit den Versuchen. Bezüglich der Berechnung der Wärmeabsorption verweisen wir übrigens auf Thomsen's oben citirte Abhandlung.

Aus den Versuchen findet man das Verhältniss

$$\frac{k}{k_1} = 4,$$

weshalb man für den Gleichgewichtszustand

$$4 \frac{\text{Menge der Salpetersäure}}{\text{Menge d. salpetersauren Natrons}} = \frac{\text{Menge der Schwefelsäure}}{\text{Menge d. schwefelsauren Natrons}}$$

annehmen muss.

In nachfolgender Tabelle ist $P_1 = 0$, $Q = 0$, $Q_1 = 1$, und der Werth von ξ nach der Gleichung (4) berechnet.

***P* Aequivalente Salpetersäure + 1 Aequivalent schwefelsaures Natron.**

<i>P</i>	ξ	Wärmeabsorption	
		beobacht.	berechnet.
$\frac{1}{4}$	0,121	452	462
$\frac{1}{2}$	0,232	808	828
$\frac{3}{4}$	0,423	1292	1331
1	0,667	1752	1773
2	0,845	2024	1974
3	0,903	2050	2019

Betrachten wir die Gleichung:

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1},$$

so ist ersichtlich, dass man aus den Versuchen allein das Verhältniss $k_1 : k$ bestimmen kann. Unternimmt man Versuche mit einem neuen System von Stoffen *A*, *B*, *A*₂ und

B_2 , so kann man das neue Verhältniss $k_2 : k$ feststellen, und in dieser Weise mit weiteren Systemen von Stoffen verfahren. Setzt man nun $k = 1$, so erhält man die relativen Werthe von k_1, k_2 u. s. w. in Bezug auf das Paar AB . Vereinigt man alle diese relativen Werthe in einer Tabelle, so kann man mit Hülfe dieser Tabelle alle Systeme berechnen, welche zwei beliebige, in der Tabelle vorkommende Paare von Stoffen enthalten.

Will man z. B. den Gleichgewichtszustand des Systems A_1, A_2, B_1, B_2 berechnen, so hat man die Gleichung:

$$k_1 \frac{P_1}{Q_1} = k_2 \frac{P_2}{Q_2},$$

wo die Werthe von k_1 und k_2 aus der Tabelle zu entnehmen sind.

Mit Hülfe der Thomsen'schen Versuche lassen sich folgende drei Tabellen aufstellen:

Relative Werthe von k .

Tab. I.

Name.	A Aequivalent.	B	k
Salzsäure	HCl	NaCl	1
Salpetersäure	HNO ₃	NaNO ₃	1
Schwefelsäure	$\frac{1}{2}$ (H ₂ SO ₄)	$\frac{1}{2}$ (Na ₂ SO ₄)	0,25
Oxalsäure	$\frac{1}{2}$ (H ₂ C ₂ O ₄)	$\frac{1}{2}$ (Na ₂ C ₂ O ₄)	0,0676
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	0,0625
Weinsäure	$\frac{1}{2}$ (C ₄ H ₆ O ₆)	$\frac{1}{2}$ (C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆)	0,0025
Citronensäure	$\frac{1}{3}$ (C ₆ H ₈ O ₇)	$\frac{1}{3}$ (C ₆ H ₆ Na ₃ O ₇)	0,0025
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	C ₂ H ₃ NaO ₂	0,0009
Borsäure	HBoO ₂	NaBoO ₂	0,0001

Tab. II.

A	B	k
Salzsäure	Chlormetall	1
Schwefelsäure	Schwefelsaures Salz	0,25

Das Metall kann sein: Kalium, Natrium, Ammonium!

Tab. III.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>k</i>
Salzsäure	Chlormetall	1
Schwefelsäure	Schwefelsaures Salz	0,5

Das Metall kann sein: Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni, Cu.

Bezeichnet R'' eins der Metalle, die der Tabelle II angehören, und R''' eins der Metalle, die der Tab. III angehören, und setzt man:

$$A = \text{HCl}, \quad A_1 = \text{ClR}'', \quad A_2 = \text{ClR}''',$$

$$B = \frac{1}{2}(\text{SO}_4\text{H}_2), \quad B_1 = \frac{1}{2}(\text{SO}_4\text{R}''_2), \quad B_2 = \frac{1}{2}(\text{SO}_4\text{R}'''_2),$$

so erhält man folgende Gleichgewichtsgleichungen, in welchen p , q , p_1 , q_1 , p_2 und q_2 die respectiven Massen ausdrücken:

$$1. \frac{p}{p_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{q}{q_1}, \quad \text{und}$$

$$1. \frac{p}{p_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{q}{q_2}.$$

Durch Division ergibt sich dann:

$$\frac{p_1}{p_2} = 2 \frac{q_1}{q_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p_1}{q_1} = 2 \frac{p_2}{q_2}.$$

Hiernach ist folgende Tafel construiert, die für Chlor-metalle und schwefelsaure Salze gilt.

Tab. IV.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>k</i>
ClR''	$\frac{1}{2}(\text{SO}_4\text{R}''_2)$	1
ClR'''	$\frac{1}{2}(\text{SO}_4\text{R}'''_2)$	2

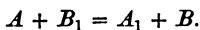
§ 4. System, aus 2 auflösllichen und 2 unauflösllichen Stoffen bestehend.

In dem Falle, wo ein Stoff in unauflösllicher Form in einer Flüssigkeit zugegen ist, kann man nicht annehmen, dass seine active Masse oder die Anzahl der Moleküle, welche an der Reaction Theil nehmen, in demselben Verhältniss zunimmt, wie die anwesende Menge desselben. Man

kann deshalb die active Masse eines unauf löslichen Stoffes nicht durch Vergleich mit den activen Massen eines unauf löslichen Stoffes bestimmen. Wendet man unauf lösliche Stoffe an, so muss man die Versuche so einrichten, dass die Masse der unauf löslichen Stoffe unter der ganzen Versuchsreihe constant verbleibt. Dies zu bewerkstelligen bietet indessen keine Schwierigkeit dar, da man einfach nur die unauf löslichen Stoffe in solcher Quantität anzuwenden braucht, dass eine hinreichende Menge von jedem der unauf löslichen Stoffe während der ganzen Reaction zugegen ist, und ausserdem dafür sorgt, dass das Totalvolumen der Auflösung bei allen Versuchen dasselbe ist. Durch direct zu diesem Zwecke angestellte Versuche haben wir constatirt, dass eine Vermehrung der absoluten Menge eines unauf löslichen Stoffes nicht in irgend merkbarem Grade die active Masse desselben vermehrt. Beispielsweise mag angeführt werden, dass 1 Grm. und 2 Grm. eines unauf löslichen Stoffes in 100 Ccm. einer Auflösung dasselbe Resultat lieferten.

Geht man von der Voraussetzung aus, dass die unauf löslichen Stoffe mit constanten Massen auftreten, so kann man diese Massen in den Gleichungen als unbekannt constant Grössen einführen, und dieselben aus den Versuchen, entweder für sich allein oder in Verbindung mit anderen unbekannt constanten Werthen bestimmen.

Wir wollen dieselben Bezeichnungen, wie in § 3, benutzen und ein System von 4 Stoffen betrachten, deren Reaction durch folgende Gleichung dargestellt wird:



Die Gleichgewichtsbedingungen lassen sich nach Gleichung (3) so schreiben:

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1}.$$

Nehmen wir nun an, dass die Stoffe A und B unauf löslich sind, und dass ihre Massen p und q demgemäss constant bleiben, so können wir setzen:

$$\frac{p}{q} = c;$$

und erhalten:

(9) $k_1 \frac{p_1}{q_1} = ck.$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{ck}{k_1} = c_1,$$

so ist:

(10) $\frac{p_1}{q_1} = c_1,$

d. h. das Verhältniss zwischen den Mengen der beiden auflösliehen Stoffe ist im Gleichgewichtszustand immer dasselbe.

Nehmen wir an, dass die unauflösliehen Stoffe gleich grosse active Massen haben, was in manchen Fällen zutrifft, so ist das Verhältniss c_1 gleich $\frac{k}{k_1}$.

Sind die ursprünglichen Mengen der auflösliehen Stoffe P_1 und Q_1 , und nehmen wir an, dass von A_1 die Menge ξ in B_1 umgesetzt wird, so ist:

$$p_1 = P_1 - \xi \quad \text{und} \quad q_1 = Q_1 + \xi,$$

und diese Werthe geben, in die Gleichung (10) eingesetzt, eine Gleichung, aus welcher man findet:

(11) $\xi = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1}.$

Das Fortschreiten der Reaction mit der Zeit kann man in ähnlicher Weise, wie oben in § 3, berechnen.

Ist nach der Zeit t eine Menge x des Stoffes A_1 in B_1 umgesetzt, so ist die Geschwindigkeit der Reaction zwischen A_1 und B ausgedrückt durch

$$\varphi a_1 \cdot \frac{P_1 - x}{V} \cdot b \cdot \frac{q}{V}$$

und die Geschwindigkeit der Reaction zwischen A und B_1 durch:

$$\varphi a \frac{p}{V} \cdot b_1 \frac{Q_1 + x}{V}.$$

Die absolute Geschwindigkeit entspricht der Differenz dieser beiden Ausdrücke, und es ist somit:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b q}{V^2} \left\{ P_1 - x - c_1 (Q_1 + x) \right\}.$$

Führt man in diese Gleichung den Werth von ξ ein, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b q (1 + c_1)}{V^2} (\xi - x) \quad \dots \quad (12)$$

und aus dieser Gleichung findet man durch Integration:

$$\log \text{nat} \left(\frac{\xi}{\xi - x} \right) = \varphi \frac{a_1 b q (1 + c_1)}{V^2} \cdot t \quad \dots \quad (13)$$

Ueber diese Function gelten dieselben Bemerkungen, die schon in Anlass der Gleichung (8) gemacht wurden.

Erstes Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
 A_1 = Schwefelsaures Kali, B_1 = Kohlensaures Kali.

Unsere Versuche über die Einwirkung der Alkalisalze auf die Barytsalze findet man beschrieben in: *Etudes sur les affinités chimiques* S. 11.

Aus den Versuchen ergibt sich:

$$c_1 = \frac{1}{5},$$

und also kann man für den Zustand des Gleichgewichts schreiben:

$$\frac{\text{Menge des schwefelsauren Kali}}{\text{Menge des kohlensauren Kali}} = \frac{1}{4}$$

oder mit anderen Worten: Die ganze Kalimenge vertheilt sich so, dass $\frac{4}{5}$ derselben als kohlensaures Kali, und $\frac{1}{5}$ als schwefelsaures Kali auftreten.

Mit Hülfe dieser Regel kann man leicht berechnen, wie viel von dem einen Salz sich in das andere umsetzt. Benutzt man die Gleichung (11), so ist zu bemerken, dass der positive Werth von ξ die Bedeutung hat, dass von dem ursprünglichen schwefelsauren Kali die Menge ξ in kohlensaures Kali umgesetzt worden ist; wird ξ dagegen negativ, so besagt dies, dass von dem ursprünglichen kohlensauren Kali die Menge ξ in schwefelsaures Kali übergeführt ist.

Ursprüngliche Menge von		Verwandelte Menge	
schwefel- saurem Kali.	kohlensaurem Kali.	ξ beobachtet.	ξ berechnet.
P_1	Q_1		
0	3,5	0,719	0,700
0	2,5	0,500	0,500
0	2	0,395	0,400
0	1	0,176	0,200
0,25	2	0,200	0,200
0,25	2,5	0,300	0,300
0,25	3	0,408	0,400
0,25	3,8	0,593	0,560
0,50	2	Spur	0,000

Zweites Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
 A_1 = Schwefelsaures Natron, B_1 = Kohlensaures Natron.

Aus den Versuchen findet man:

$$c_1 = \frac{1}{3},$$

und kann demgemäss für den Gleichgewichtszustand schreiben:

$$\frac{\text{Menge des schwefelsauren Natrons}}{\text{Menge des kohlensauren Natrons}} = \frac{1}{3},$$

woraus sich ergibt, dass die ganze Natronmasse sich so vertheilt, dass im Gleichgewichtszustande $\frac{1}{6}$ schwefelsaures Natron und $\frac{5}{6}$ kohlensaures Natron vorhanden sind.

Ursprüngliche Menge von		Umgewandelt	
schwefelsaur. Natron.	kohlensaurem Natron.	beobachtet ξ	beobachtet ξ
P_1	Q_1		
0	5	0,837	0,833
0	3,5	0,605	0,583
0	2	0,337	0,333
0	1	0,157	0,167
0,2956	3	0,234	0,254
0,2956	3,86	0,438	0,397
0,2956	4,10	0,440	0,437
0,2956	4,73	0,558	0,543

Wenn wir folgende Bezeichnungen einführen:

$$\begin{aligned} A &= \text{schwefelsaurer Baryt,} & B &= \text{kohlensaurer Baryt,} \\ A_1 &= \text{schwefelsaures Kali,} & B_1 &= \text{kohlensaures Kali,} \\ A_2 &= \text{schwefelsaures Natron,} & B_2 &= \text{kohlensaures Natron,} \end{aligned}$$

so haben wir:

$$\begin{aligned} c_1 &= c \frac{k}{k_1} = \frac{1}{4} \\ c_2 &= c \frac{k}{k_2} = \frac{1}{8}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt durch Division:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{2}{3},$$

was wieder nach § 3 als Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$\frac{\text{Schwefelsaures Kali}}{\text{Kohlensaures Kali}} = \frac{1}{2} \frac{\text{Schwefelsaures Natron}}{\text{Kohlensaures Natron}}.$$

Auf diesem indirecten Wege haben wir also das Verhältniss zwischen den Affinitätscoëfficienten dieser 4 auflösliehen Stoffe gefunden und sehen uns dadurch in den Stand gesetzt, die Umsetzung zu berechnen, welche stattfindet, wenn schwefelsaures Kali und kohlensaures Natron in beliebigem Verhältniss gemischt werden. Wir haben den Versuch gemacht, dieses Resultat dadurch zu verificiren, dass wir die beim Zusammenbringen der genannten Salze eintretenden Volumveränderungen bestimmten. Die statthabenden Veränderungen des Volumens waren indessen so unbedeutend, dass ihre Werthe derselben Ordnung angehörten, wie die Observationsfehler, und folglich ein gesichertes Resultat auf diesem Wege nicht zu erreichen war.

§ 5. System, aus 3 auflösliehen und 1 unauflösliehen Stoffe bestehend.

Benutzen wir wieder dieselbe Bezeichnung, wie in § 3, so wird die Gleichgewichtsbedingung für ein System aus vier Stoffen ausgedrückt durch:

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1}.$$

Nehmen wir nun an, der Stoff B_1 sei unlöslich, so

werden wir seine Masse q_1 als constant anzusehen haben und erhalten, nachdem wir zur Abkürzung

$$c = \frac{k}{k_1} q_1$$

gesetzt haben, für den Gleichgewichtszustand die Gleichung:

$$(14) \dots\dots\dots c \frac{p}{q} = p_1.$$

Nehmen wir ferner an, dass von den Stoffen A_1 und B die Menge ξ in A und B_1 umgesetzt ist, so wird:

$$p = P + \xi, \quad q = Q - \xi, \quad p_1 = P_1 - \xi.$$

Setzt man diese Werthe in (14) ein und bestimmt ξ , so wird schliesslich:

$$(15) \quad \xi = \frac{1}{2}(P_1 + Q + c) - \sqrt{\frac{1}{4}(P_1 + Q + c)^2 + cP - P_1 Q}.$$

Beispiel.

$A = \text{Salzsäure.} \quad A_1 = \text{Chlorcalcium.}$
 $B = \text{Oxalsäure.} \quad B_1 = \text{Oxalsaurer Kalk.}$

Versuche hierüber sind zuerst von Ostwald ausgeführt und in seiner oben citirten Arbeit beschrieben worden. Da indessen Ostwald's Versuchsreihe zu anderen Zwecken an- gestellt wurde, bietet dieselbe kein Material zur Verificirung der Gleichung (15). Die unten folgende Versuchsreihe ist von Herrn S. Wleugel, erstem Amanuensis am chemischen La- boratorium der Universität in Christiania ausgeführt. Die- selben schliessen sich an einen der Ostwald'schen Versuche an. Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise ausgeführt, dass bei jedem Versuch 50 Cc. einer Chlorcalciumauflösung, welche 0,563 Grm. Kalk enthielt, in Anwendung kam, und man dieser die Oxalsäurelösung in verschiedenen Mengen zusetzte. Das Gesamtvolum der Mischung war in allen Versuchen 1100 Cc. Nachdem die Mischung 3 Tage ruhig gestanden hatte, wurde die Menge des gefällten oxalsaurer Kalkes bestimmt.

1 Molekül Chlorcalcium + Q Moleküle Oxalsäure.

$$c = 0,0215, \quad P_1 = 1, \quad P = 0.$$

Oxalsäure. Q	Gefällter oxalsaurer Kalk	
	beobachtet ξ	berechnet ξ
0,398	0,385	0,385
0,596	0,569	0,568
0,795	0,744	0,736
0,994	0,873	0,863
1,491	0,957	0,961
1,988	0,973	0,979
1,000	0,863	0,864

Der letzte Versuch in dieser Reihe ist von Ostwald ausgeführt.

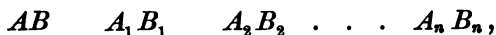
Wie oben bemerkt, ist das Totalvolumen der Auflösung in allen Versuchen dasselbe geblieben. Stellt man eine Reihe von Versuchen mit einem anderen Totalvolumen an, so wird man einen anderen Werth für c erhalten, da man dem unlöslichen Stoffe eine andere Masse wird beilegen müssen, wenn das Totalvolumen der Auflösung sich verändert.

§ 6. System, aus einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe bestehend.

Wenn mehrere chemische Reactionen gleichzeitig neben einander in ein und derselben Auflösung vor sich gehen, so werden wir den Satz aufstellen dürfen, dass die Geschwindigkeit jeder einzelnen chemischen Reaction von den übrigen Reactionen unabhängig ist.

Dieser Satz ist eine einfache Folgerung aus den Grundsätzen der Mechanik über die gegenseitige Unabhängigkeit der Kräfte und Bewegungen.

Wir betrachten ein System aus $(n + 1)$ Paaren:



und setzen voraus, dass eine gegenseitige Umsetzung zwischen sämtlichen Stoffen stattfinden kann nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 A + B_1 &= A_1 + B & A_1 + B_2 &= A_2 + B_1 & A_2 + B_3 &= A_3 + B_2 & \text{u. s. w.} \\
 A + B_2 &= A_2 + B & A_1 + B_3 &= A_3 + B_1 & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 A + B_n &= A_n + B & A_1 + B_n &= A_n + B_1 & & &
 \end{aligned}$$

Bezeichnen wir die zugegen seienden Massen der Stoffe im Gleichgewichtszustande mit

$$p \quad q \quad p_1 \quad q_1 \quad p_2 \quad q_2 \quad \dots \quad p_n \quad q_n,$$

so werden die Gleichgewichtsbedingungen sich so schreiben lassen:

$$(16) \quad \dots \quad k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1} = k_2 \frac{p_2}{q_2} = \dots \quad k_n \frac{p_n}{q_n}.$$

Diese Gleichungen genügen nämlich der Gleichgewichtsbedingung für jedes Doppelpaar in der Auflösung in Uebereinstimmung mit Gleichung (3) in § 3.

Werden nun die ursprünglichen Mengen der Stoffe durch

$$P, Q \quad P_1, Q_1 \quad \dots \quad P_n, Q_n$$

vorgestellt, so hat man:

$$\begin{aligned}
 p + q &= P + Q \\
 p_1 + q_1 &= P_1 + Q_1 \\
 \dots & \dots \\
 p_n + q_n &= P_n + Q_n \\
 p + p_1 + p_2 \dots p_n &= P + P_1 + P_2 \dots P_n \\
 q + q_1 + q_2 \dots q_n &= Q + Q_1 + Q_2 \dots Q_n.
 \end{aligned}$$

Setzt man nun ausserdem:

$$\frac{p}{q} = z,$$

so hat man in Folge der Gleichung (16):

$$\begin{aligned}
 \frac{p_1}{q_1} &= \frac{k}{k_1} z, \\
 \frac{p_2}{q_2} &= \frac{k}{k_2} z, \\
 \dots & \dots \\
 \frac{p_n}{q_n} &= \frac{k}{k_n} z.
 \end{aligned}$$

Ferner ist:

$$p + q = q(z + 1) = P + Q,$$

woraus:

$$q = \frac{P + Q}{1 + z}.$$

Ebenso:

$$p_1 + q_1 = q_1 \left(\frac{k}{k_1} z + 1 \right) = P_1 + Q_1,$$

woraus:

$$q_1 = \frac{P_1 + Q_1}{1 + \frac{k}{k_1} z}.$$

und in entsprechender Weise $q_2, q_3 \dots q_n$.

Hieraus folgt:

$$\frac{P + Q}{1 + z} + \frac{P_1 + Q_1}{1 + \frac{k}{k_1} z} + \dots + \frac{P_n + Q_n}{1 + \frac{k}{k_n} z} = Q + Q_1 + \dots + Q_n \quad (17)$$

Aus dieser Gleichung, die in Bezug auf z vom $(n+1)$ sten Grade ist, findet man das unbekannte Verhältniss z . Mit Hülfe von z lassen sich $q, q_1 \dots q_n$, und daraus endlich $p, p_1 \dots p_n$ berechnen.

Obwohl keine Versuche vorliegen, an welchen man die Haltbarkeit dieser Theorie prüfen könnte, wollen wir doch, um die Anwendung derselben zu erläutern, mit Hülfe der Tabellen in § 3 einige Beispiele berechnen.

Erstes Beispiel.

Wie vertheilt sich 1 Aequivalent Natron zwischen 1 Aequivalent Salzsäure, 1 Aequivalent Schwefelsäure und 1 Aequivalent Oxalsäure?

Wir wollen annehmen, dass das ursprüngliche System, von welchem wir ausgehen, bestanden habe aus:

1 Salzsäure + 1 Schwefelsäure + 1 oxalsaures Natron.

Setzen wir nun:

A = Salzsäure, B = Chlornatrium,
 A_1 = Schwefelsäure, B_1 = Schwefelsaures Natron,
 A_2 = Oxalsäure, B_2 = Oxalsaures Natron,

so ist:

$$P = 1, \quad P_1 = 1, \quad P_2 = 0.
Q = 0, \quad Q_1 = 0, \quad Q_2 = 1.$$

Aus Tab. I in § 3 ist zu entnehmen:

$$k = 1, \quad k_1 = 0,25 \quad k_2 = 0,0676.$$

Die Gleichung (17) ergibt dann:

$$\frac{1}{1+z} + \frac{1}{1+4z} + \frac{1}{1+14,8z} = 1.$$

Diese Gleichung des 3. Grades wird am leichtesten durch Versuche mit verschiedenen Werthen von z aufgelöst. Annähernd findet man $z = 0,62$; und daraus folgt, dass im Gleichgewichtszustande das Aequivalentverhältniss der Stoffe sich so gestaltet:

Chlornatrium	$q = 0,62$
Schwefelsaures Natron	$q_1 = 0,29$
Oxalsaures Natron	$q_2 = 0,10$
Salzsäure	$p = 0,38$
Schwefelsäure	$p_1 = 0,71$
Oxalsäure	$p_2 = 0,90$

Zweites Beispiel.

Wie vertheilt sich 1 Aequivalent Salzsäure und 1 Aequivalent Schwefelsäure zwischen $\frac{1}{2}$ Aequivalent Natron und $\frac{1}{2}$ Aequivalent Magnesia.

Als ursprüngliches System möge hier gelten:

$\frac{1}{2}$ Salzsäure + $\frac{1}{2}$ Chlornatrium + $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure + $\frac{1}{2}$ schwefelsaure Magnesia.

Sei nun:

$A =$ Salzsäure,	$B =$ Schwefelsäure,
$A_1 =$ Chlornatrium,	$B_1 =$ Schwefelsaures Natron,
$A_2 =$ Chlormagnesium,	$B_2 =$ Schwefelsaure Magnesia,

so ist:

$$P = \frac{1}{2}, \quad P_1 = \frac{1}{2}, \quad P_2 = 0,$$

$$Q = \frac{1}{2}, \quad Q_1 = 0, \quad Q_2 = \frac{1}{2}.$$

Nach Tab. I in § 3 ist: $\frac{k}{k_1} = 4.$

Nach Tab. IV ebendasselbst ist: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}.$

Aus beiden folgt: $\frac{k}{k_2} = 2.$

Die Gleichung (17) giebt also:

$$\frac{1}{1+z} + \frac{\frac{1}{2}}{1+4z} + \frac{\frac{1}{2}}{1+2z} = 1.$$

Hieraus findet man annäherungsweise $z = 0,6,$ und dar-

nach folgende Aequivalentverhältnisse für den Gleichgewichtszustand:

Schwefelsäure	$q = 0,63$
Schwefelsaures Natron	$q_1 = 0,15$
Schwefelsaure Magnesia	$q_2 = 0,23$
Salzsäure	$p = 0,37$
Chlornatrium	$p_1 = 0,35$
Chlormagnesium	$p_2 = 0,27.$

§ 7. System, bestehend aus 2 unauflöslichen Stoffen und einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe.

Benutzen wir dieselben Bezeichnungen, wie in § 6, so erhalten wir dieselbe Gleichgewichtsbedingung:

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1} = k_2 \frac{p_2}{q_2} = \dots = k_n \frac{p_n}{q_n}.$$

Seien A und B die beiden unauflöslichen Stoffe, so sind ihre Massen p und q constant zu setzen. Das Verhältniss zwischen diesen beiden Massen nennen wir c , so dass also

$$\frac{p}{q} = c.$$

Setzen wir ausserdem noch zur Abkürzung:

$$c \frac{k}{k_1} = c_1$$

$$c \frac{k}{k_2} = c_2$$

$$\dots$$

$$c \frac{k}{k_n} = c_n,$$

so erhalten wir die Gleichgewichtsgleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{p_1}{q_1} = c_1 \\ \frac{p_2}{q_2} = c_2 \\ \dots \\ \frac{p_n}{q_n} = c_n \end{array} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

Alle diese Gleichungen entsprechen durchaus der Gleichung (10) des § 4, und wir ziehen daraus den Schluss, dass jedes Paar der auflöslichen Stoffe sich mit dem un-

auflöslichen Paare umsetzt, unabhängig davon, welche Stoffe sonst noch in der Auflösung zugegen sein mögen.

Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
 A_1 = Schwefelsaures Kali, B_1 = Kohlensaures Kali,
 A_2 = Schwefelsaures Natron, B_2 = Kohlensaures Natron.

Die Umsetzungen, welche in einem derartigen System stattfinden, können nach den im Beispiele zu § 4 angegebenen Regeln berechnet werden. Man vertheilt die Kalimenge so, dass im Gleichgewichtszustande $\frac{4}{5}$ kohlensaures Kali und $\frac{1}{5}$ schwefelsaures Kali vorhanden ist, und ebenso die Natronmenge so, dass $\frac{5}{6}$ derselben als kohlensaures und $\frac{1}{6}$ derselben als schwefelsaures Natron auftritt.

Man kann aber auch die Gleichung (11) anwenden. Bezeichnet x die Menge schwefelsauren Kalis, die in kohlensaures Kali umgesetzt wird, und y die Menge von schwefelsaurem Natron, die in kohlensaures Natron umgesetzt wird, so hat man:

$$x = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1},$$

$$y = \frac{P_2 - c_2 Q_2}{1 + c_2}.$$

Die Summe $x + y$ vergegenwärtigt dann die Menge kohlensauren Baryts, die in schwefelsauren Baryt umgesetzt wird. Wird dieser Werth von $x + y$ negativ, so hat das zu bedeuten, dass die entsprechende Menge schwefelsauren Baryts in kohlensauren umgewandelt ist.

$$c_1 = \frac{1}{5}; \quad c_2 = \frac{1}{6}.$$

Ursprüngliche Menge des				Schwefelsaurer Baryt umgesetzt in kohlensauren Baryt.	
schwefels. Kalis.	kohlens. Kalis.	schwefels. Natrons.	kohlens. Natrons.	Beobachtet.	Berechnet.
P_1	Q_1	P_2	Q_2	$x + y$	$x + y$
0	0,5	0	0,5	0,164	0,183
0	1	0	1	0,367	0,367
0	0,5	0	3,5	0,735	0,683
0	1,5	0	2,5	0,702	0,717
0	2	0,25	0	0,187	0,192

§ 8. System, bestehend aus auflöslichen und gasförmigen Stoffen, welche letztere in der Auflösung absorbirt sind.

Wenn ein gasförmiger Stoff absorbirt in einer Flüssigkeit enthalten ist, kann man annehmen, dass seine active Masse der ganzen, in der Flüssigkeit gegenwärtigen Menge desselben proportional ist, und dass demgemäss auch dieselben Formeln hier in Anwendung gebracht werden dürfen, welche für auflösliche Stoffe gelten.

Beispiel.

$$\begin{array}{ll} A = \text{Chlor,} & A_1 = \text{Salzsäure,} \\ B = \text{Sauerstoff,} & B_1 = \text{Wasser.} \end{array}$$

Wir haben einige Versuche angestellt, in welchen wir in Wasser absorbirtes Chlorgas der Einwirkung des Lichtes aussetzten, und die gebildete Salzsäuremenge bestimmten. Da indessen die Auflösung eine gewisse Menge Sauerstoff enthält, welche sich nicht genügend ermitteln liess, haben die Versuche nicht so genaue Resultate ergeben, als wir gewünscht hätten. Doch dürften unsere Versuche immerhin für die Annahme sprechen, dass auch in diesem Falle die Theorie der Massenwirkung Geltung hat.

Von der ursprünglichen Chlormenge P seien x Theile umgesetzt, so dass also im Gleichgewichtszustande

$$\text{die Chlormenge } p = (1 - x) \cdot P.$$

Betrag die ursprüngliche Salzsäuremenge nP , so ist

$$\text{die Salzsäuremenge } p_1 = (n + x) P.$$

Da die Wassermenge bedeutend ist, kann ihre Masse Q während der Dauer der Reaction als constant angesehen werden, und wir haben also:

$$\text{die Wassermenge } q_1 = Q_1.$$

Ist endlich die ursprüngliche Sauerstoffmenge $m Q_1$, so ist im Gleichgewichtszustande:

$$\text{die Sauerstoffmenge } q = m Q_1 + x P.$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird also nach § 3:

$$\frac{k(1-x)P}{mQ_1 + xP} = \frac{k_1(n+x)P}{Q_1}.$$

Bezeichnen wir nun das Verhältniss zwischen dem ursprünglichen Chlorgehalt und der Wassermenge $\frac{P}{Q_1}$ mit α , so ist:

$$\frac{1-x}{n+x} = \frac{k_1}{k}(m + \alpha x).$$

Erlaubt man sich ferner die Voraussetzung, dass αx klein ist im Verhältniss zu m , so kann man die rechte Seite der Gleichung als constant ansehen und schreiben:

$$\frac{1-x}{n+x} = c,$$

woraus man findet:

$$x = \frac{1-cn}{1+c}.$$

Aus dieser Formel ergeben sich folgende Folgerungen:

1) Ist die ursprüngliche Salzsäuremenge Null, so wird die umgesetzte Chlormenge x unabhängig sein von dem absoluten Chlorgehalt. Dies bestätigen die Versuche.

2) Ist die ursprüngliche Salzsäuremenge gross, so kann x verschwinden oder sogar negativ werden, welches letztere hier eine Vermehrung des Chlorgehaltes bedeutet. Auch hierfür liefern die Versuche die Bestätigung.

Die Constante c hatte in unseren Versuchen ungefähr den Werth $\frac{1}{60}$. Hieraus lässt sich schliessen, dass keine Umsetzung stattfindet, wenn die Salzsäuremenge das 60fache der Chlormenge beträgt.

§ 9. System, bestehend aus gasförmigen Stoffen, die durch Dissociation eines festen Stoffes entstanden.

Wir wollen einen festen Stoff in's Auge fassen, der sich als eine Additionsverbindung von der Form $\alpha A + \beta B + \gamma C$ ansehen lässt, so dass sich derselbe bei der Dissociation in α Moleküle A , β Moleküle B und γ Moleküle C zerspaltet. Sei nun

$$\alpha + \beta + \gamma = n,$$

so spaltet sich somit der Stoff in n Moleküle.

Ist die Menge der verschiedenen Bestandtheile bezüglich p , q und r , so wird die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung des festen Stoffes vor sich geht, ausgedrückt durch:

$$\varphi (ap)^{\alpha} (bq)^{\beta} (cr)^{\gamma},$$

oder wenn alle Coëfficienten unter einem gemeinschaftlichen Coëfficienten k zusammengefasst werden, durch:

$$k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma}.$$

Die Geschwindigkeit ψ , mit welcher die Dissociation von Statten geht, ist bei gleicher Temperatur immer dieselbe, da die active Masse des festen Körpers als constant angesehen werden kann. Im Gleichgewichtszustande muss die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation fortschreitet, der Geschwindigkeit gleich sein, mit welcher die Bildung des festen Körpers vor sich geht, und man wird mithin setzen dürfen:

$$k \cdot p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = \psi.$$

Wird hier k auf die andere Seite hinübergebracht und berücksichtigt, dass sowohl k als ψ Functionen der Temperatur t vorstellen, so kann man schreiben:

$$p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = f(t) (19)$$

Wenn man nun voraussetzt, dass die Gase dem Mariotte-Gay Lussac'schen Gesetze folgen, und bedenkt, dass die Moleküle der verschiedenen Stoffe in gleichem Raume gleichen Druck ausüben, so kann man den erzielten Gasdruck π der Summe aller Moleküle proportional setzen, und hat also:

$$\pi = h (p + q + r),$$

wo h eine Grösse bezeichnet, die von der Temperatur abhängig ist.

In Folge der Zusammensetzung des Stoffes hat man:

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{\alpha}$$

Hieraus findet man:

$$(20) \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} p = \frac{\alpha}{n} \frac{\pi}{h} \\ q = \frac{\beta}{n} \frac{\pi}{h} \\ r = \frac{\gamma}{n} \frac{\pi}{h} \end{array} \right.$$

Setzt man diese Werthe in die Gleichung (19) ein und bringt alle Coëfficienten auf die rechte Seite hinüber, so kann man schreiben:

$$(21) \dots \dots \dots \pi^n = F(t).$$

Hiernach ist also der Schluss berechtigt, dass der Druck der gasförmigen Bestandtheile eine Function der Temperatur ist.

Geht die Dissociation in einem Raume vor sich, in welchem indifferente Gasarten, die auf den chemischen Process keinen Einfluss üben, zugegen sind, so bleiben doch die oben stehenden Formeln gültig, nur dass π in diesem Falle den Partialdruck bezeichnen wird, der durch die aus der Dissociation herrührenden gasförmigen Bestandtheile hervor gebracht wird. Der Totaldruck ist gleich der Summe dieses Partialdruckes und des durch die indifferenten Gasarten ausgeübten Partialdruckes. Die Gleichung (21) zeigt also, dass die Dissociation eines festen Stoffes, wie dies die Versuche längst nachgewiesen haben, in Analogie mit der Verdampfung einer Flüssigkeit vor sich geht, indem π dem Maximum der Dampfspannung entspricht.

Wir haben oben vorausgesetzt, dass der feste Stoff aus 3 Bestandtheilen A , B und C bestehe; es lassen sich indessen die gefundenen Formeln mit leichter Mühe so erweitern, dass dieselben für jede beliebige Anzahl von Bestandtheilen gelten. Ferner wurde oben davon ausgegangen, dass der feste Stoff sich bei der Dissociation nur in gasförmige Bestandtheile spaltete. Die Gleichungen behalten ihre Gültigkeit jedoch auch für den Fall, dass die Dissociation des festen Stoffes nicht nur die gasförmigen Bestandtheile A , B und C , sondern auch anderweitige feste Bestandtheile ergibt. Diese festen Bestandtheile werden nämlich mit constanten Massen auftreten, deren Grösse freilich unbekannt

ist, die man aber als in den Coëfficienten k eingehend sich denken kann.

Wir wollen nun den allgemeinsten Fall betrachten, wo die Dissociation des festen Stoffes in einem Raume vor sich geht, in welchem bereits gegebene Mengen der gasförmigen Bestandtheile A , B und C vorhanden sind. Im Gleichgewichtszustande werden die wirksamen Mengen der gasförmigen Stoffe den Summen aus den ursprünglich vorhandenen Mengen und aus den durch die Dissociation gebildeten Mengen gleich zu setzen sein. Bezeichnet man im Gleichgewichtszustande die Massen durch p' , q' und r' , so hat man in Folge der Gleichung (19):

$$p'^{\alpha} q'^{\beta} r'^{\gamma} = f(t).$$

Durch Division mittelst der Gleichung (19) ergibt sich daraus:

$$\left(\frac{p'}{p}\right)^{\alpha} \left(\frac{q'}{q}\right)^{\beta} \left(\frac{r'}{r}\right)^{\gamma} = 1. (22)$$

Um diese Gleichung bequemer anwenden zu können, müssen wir statt der Masse den Druck einführen. Wir nehmen dabei noch an, dass von den Stoffen A und B von vornherein die Mengen p_0 und q_0 zugegen sind, während vom Stoffe C vor Beginn der Dissociation nichts vorhanden ist. Der durch p_0 und q_0 ausgeübte Druck betrage π_0 , so ist

$$\pi_0 = h(p_0 + q_0).$$

Der im Gleichgewichtszustande herrschende Druck, wie derselbe sich aus dem Zusammenwirken sämtlicher gasförmigen Stoffe A , B und C ergibt, sei dagegen π' , so ist

$$\pi' = h(p' + q' + r).$$

Nun ist aber:

$$\frac{p' - p_0}{\alpha} = \frac{q' - q_0}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p' + q' + r - (p_0 + q_0)}{n} = \frac{\pi' - \pi_0}{nh}.$$

Setzt man ferner:

$$\frac{p_0}{q_0} = \epsilon,$$

so wird:

$$\pi_0 = hq_0(1 + \epsilon)$$

und

$$q_0 = \frac{\pi_0}{(1 + \varepsilon) h}$$

$$p_0 = \frac{\varepsilon \pi_0}{(1 + \varepsilon) h}$$

Folglich erhält man:

$$p' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\alpha}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}$$

$$q' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\beta}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}$$

$$r' = \frac{\gamma}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}$$

Werden diese Grössen in die Gleichung (22) eingesetzt und gleichzeitig die Werthe für p , q und r aus der Gleichung (20) eingeführt, so erhält man:

$$\left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{n}{\alpha} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^\alpha \left(\frac{1}{1 + \varepsilon} \frac{n}{\beta} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^\beta \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^\gamma = 1.$$

Ein Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Gleichung liefert das carbaminsaure Ammoniak, welches bei der Dissociation sich in 1 Molekül Kohlensäure und 2 Moleküle Ammoniak zerlegt.

Sind die Versuche so eingerichtet, dass Kohlensäure im Ueberschuss vorhanden ist, so ist zu setzen:

$$\begin{aligned} A &= 0, & B &= \text{Kohlensäure}, & C &= \text{Ammoniak.} \\ \alpha &= 0, & \beta &= 1, & \gamma &= 2. \end{aligned}$$

Ferner hat man $\varepsilon = 0$; und da $n = 3$, ergibt sich:

$$\left(3 \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right) \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^2 = 1.$$

Ist dagegen Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so wird:

$$\begin{aligned} B &= \text{Ammoniak}, & C &= \text{Kohlensäure}, \\ \beta &= 2, & \gamma &= 1, \end{aligned}$$

und man erhält:

$$\left(\frac{3}{2} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^2 \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right) = 1.$$

Diese Gleichungen sind in eben dieser Gestalt von Horstmann aufgestellt, und finden in seinen Versuchen ihre Bestätigung. (Siehe Ann. Chem. Pharm. 187. 1877.)

§ 10. System, ausschliesslich aus gasförmigen Stoffen bestehend.

Betrachten wir ein Gas M , welches sich als eine Additionsverbindung $\alpha A + \beta B + \gamma C$ auffassen lässt, so wird bei der Dissociation ein Molekül von M in α Moleküle von A , β Moleküle von B und γ Moleküle von C zerfallen. Sei nun wieder $\alpha + \beta + \gamma = n$, so spaltet sich also ein Molekül der Verbindung in n Moleküle der Bestandtheile. Beträgt ferner die Menge der verschiedenen Bestandtheile in der Einheit des Volumen p , q und r , so wird, in Uebereinstimmung mit § 9, die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der Verbindung von Statten geht, ausgedrückt durch:

$$k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma}.$$

Fassen wir nun zunächst einen speciellen Fall in's Auge, indem wir annehmen, dass nur eben gerade vollständige Dissociation¹⁾ eingetreten ist, wie sich dies für die verschiedenen Temperaturen, durch Anwendung genügend niedrigen Druckes erreichen lässt. In diesem Falle ist es gleichgültig, ob die zusammengesetzte Verbindung M fest oder gasförmig ist, und die Gleichung (19) des § 9 kann also auch hier in Anwendung gebracht werden. Um den Gleichgewichtszustand in diesem Falle, wo also vollständige Dissociation eingetreten, uns genügend erklären zu können, werden wir uns nun vorstellen müssen, dass in jeder Zeiteinheit sich immer eine gewisse Menge der Verbindung aus den Bestandtheilen bildet, die sich aber sofort, und in derselben Zeit, auf's Neue wieder durch Dissociation in die Bestandtheile auflöst. Diese Menge können wir als eine Function der Temperatur ansehen, und bezeichnen wir dieselbe durch $F(t)$, so kann die Gleichung (19) des § 9 nun geschrieben werden:

$$k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = k' F(t).$$

Betrachten wir nun den allgemeinen Fall, wo sich neben den Mengen p , q und r der dissociirten Bestandtheile noch

¹⁾ Dieser Fall ist selbstverständlich ein Grenzfall. Wird die Grenze überschritten, so werden die Bestandtheile den gewöhnlichen Gesetzen folgen, die für Mischungen von Gasarten gelten.

die Menge P der zusammengesetzten Verbindung vorfindet, so wird, dem entsprechend, die active Masse der zusammengesetzten Verbindung im Gleichgewichtszustande gleich $P + F(t)$ zu setzen sein. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation vor sich geht, wird demgemäss durch

$$k'(P + F(t))$$

auszudrücken sein, und die Gleichgewichtsgleichung lautet somit:

$$k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = k'(P + F(t)),$$

oder, wenn man das Verhältniss zwischen den Coëfficienten einführt:

$$(23) \dots \dots p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = \varphi [P + F(t)].$$

Ist die zusammengesetzte Verbindung eine feste, so kann die wirksame Menge P als constant angesehen werden. In solchem Falle lässt sich die rechte Seite der Gleichung (23) als eine Function der Temperatur allein betrachten, so dass die Gleichung (23) mit der Gleichung (19) identisch wird. Ist dagegen die zusammengesetzte Verbindung eine gasförmige, so bezeichnet P diejenige Menge der Verbindung, die noch nicht dissociirt ist, und P wird alsdann dem Partialdruck dieses Restes proportional.

Die Gleichung (23) gilt in ihrer Allgemeinheit für alle Fälle, sowohl wenn einzelne der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden sind, als auch wenn fremde indifferenten Gasarten zugegen sind. Im Nachfolgenden wollen wir, zur Verification der Formeln, nun noch ein paar specielle Fälle für welche Versuche vorliegen, einer genaueren Behandlung unterwerfen.

a) Ursprünglich ist allein die zusammengesetzte Verbindung zugegen.

Wir nehmen an, dass nach Eintritt des Gleichgewichts die Menge der zusammengesetzten Verbindung P und ihr Partialdruck π betrage. Die dissociirten Bestandtheile betrachten wir als eine Gasmischung, deren Menge, in derselben Einheit, wie bei der Verbindung, ausgedrückt, P' beträgt, während ihr Partialdruck π' ist. Wir haben dann:

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{n} = P',$$

$$\pi = hP,$$

$$\pi' = h(p + q + r) = hnP'.$$

Werden nun die Grössen p, q, r und P in Gleichung (23), um von den Mengen zu den Partialdrucken überzugehen, durch die hier sich ergebenden Werthe ersetzt, so erhält man:

$$\pi'^n = C \varphi (\pi + hF(t)),$$

wo C die verschiedenen Coëfficienten umfasst, die entweder constant sind oder von der Temperatur abhängen. Der Kürze wegen geben wir dieser Gleichung noch folgende Form:

$$\pi'^n = \psi (\pi + l), \dots \dots \dots (24)$$

wo ψ und l demgemäss von der Temperatur abhängig sind. Setzt man in dieser Gleichung $\pi = 0$, so erhält man den Grenzfall, in welchem die Dissociation gerade eben vollständig ist. Die Grösse l bezeichnet also den Partialdruck, welcher von der in der Zeiteinheit gebildeten Menge der Verbindung ausgeübt wird.

Wird der Dissociationsgrad oder die dissociirte Menge in Theilen der ursprünglichen Menge ausgedrückt, durch z bezeichnet, so ist:

$$z = \frac{P'}{P + P'} = \frac{\pi'}{n\pi + \pi'}.$$

Wird ferner der Totaldruck durch S vorgestellt, so ist:

$$\pi + \pi' = S.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$z = \frac{\pi'}{nS - (n-1)\pi'},$$

$$\pi' = \frac{nz}{1 + (n-1)z} S.$$

Bezeichnet endlich d die physikalische Dichtigkeit der Verbindung, d' die Dichtigkeit der Mischung der Bestandtheile, und D die Dichtigkeit der gesammten Gasmischung, so hat man:

$$d : \frac{P}{\pi} = d' : \frac{P'}{\pi'} = D : \frac{P + P'}{\pi + \pi'}.$$

Hieraus folgt:

$$d = n d' = D \frac{P + n P'}{P + P'} = D (1 + (n - 1) z)$$

$$z = \frac{1}{n - 1} \left(\frac{d}{D} - 1 \right)$$

$$\pi' = \frac{n}{n - 1} \left(1 - \frac{D}{d} \right) S.$$

Als Beispiel für die Anwendung obiger Formeln möge die Dissociation der Untersalpetersäure dienen. Versuche über dieselbe sind von Deville und Troost¹⁾, sowie von A. Naumann²⁾ angestellt. Ausserdem sind 2 Versuche von den Verfassern dieser Abhandlung in folgender Weise ausgeführt. In einen mit Glashahn versehenen Kolben wurde Untersalpetersäure gefüllt; der Kolben wurde alsdann in einem Wasserbade einer constanten Temperatur ausgesetzt, während er gleichzeitig mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt war. In die Leitung war ein Regulator eingeschaltet, um den Druck im Kolben constant zu erhalten. Nachdem nun die Untersalpetersäure in Dampfform übergegangen, und ein Theil des Dampfes ausgepumpt war, wurde der Hahn geschlossen und der Kolben gewogen.

Die Untersalpetersäure $N_2 O_4$ spaltet sich bei der Dissociation in 2 Moleküle NO_2 ; es ist also hier $n = 2$. Die Gleichung (24) nimmt demgemäss folgende Gestalt an:

$$\pi'^2 = \psi (\pi + l).$$

Wird hier

$$\pi = S - \pi'$$

eingesetzt, so findet man:

$$\pi' = -\frac{\psi}{2} + \sqrt{\psi \left(S + l + \frac{\psi}{4} \right)}.$$

Da sowohl ψ als l von der Temperatur abhängen, würde eine Reihe von Versuchen bei gleicher Temperatur und mit verschiedenem Druck (S) für die Verification der Formeln am bequemsten sein. Es liegen indessen nur wenig derartige correspondirende Versuche vor. Wir haben deshalb den

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1867, S. 177. — Compt. rend. 1875.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 10, 2045.

Weg eingeschlagen, dass wir zunächst aus sämtlichen Versuchen ψ und l bestimmten. Innerhalb der bei den Versuchen in Betracht kommenden Temperaturintervalle kann l annähernd gleich 10 Mm. gesetzt werden. Die gefundenen Werthe von ψ wurden in einer Curve aufgezeichnet, und daraus durch graphische Interpolation die unten folgenden Werthe ermittelt. So kann man dann nun für eine gegebene Temperatur aus dem Druck S den Partialdruck π' berechnen, und mittelst des letzteren den Dissociationsgrad z ermitteln, da in Folge der entwickelten Formeln

$$z = \frac{\pi'}{2S - \pi'}$$

Tabelle über ψ .

Temperat.	ψ	Temperat.	ψ	Temperat.	ψ
— 5 ⁰	1,8	20 ⁰	53	45 ⁰	405
0	5,0	25	100	50	590
5	9,6	30	145	55	850
10	16	35	200	60	1200
15	29	40	280		

Berechnung correspondirender Versuche.

Temperat. t	Druck. S	ψ	Dissociationsgrad		Bemerkungen.
			beob.	berechn.	
57 ⁰	760 Mm.	990	0,49	0,50	Deville u. Troost.
57	407	990	0,64	0,63	Verfasser.
29,8	760	140	0,22	0,21	D. u. T.
29,8	395	140	0,28	0,29	Verf.
27	760	115	0,20	0,19	D. u. T.
27	35	115	0,99	0,98	T.
22,5	136,5	73	0,35	0,37	Naumann.
22,5	101	73	0,39	0,43	N.
20,8	153,5	59	0,29	0,31	N.
20	301	53	0,18	0,21	N.
18,5	136	44	0,30	0,29	N.
18	279	42	0,17	0,19	N.

b) Einer der Bestandtheile ist im Ueberschuss vorhanden.

Nehmen wir an, der Stoff A sei im Ueberschuss vorhanden, seine Menge betrage p_0 und sein Partialdruck π_0 , so ist:

$$\pi_0 = k p_0.$$

Die Gleichung (23) lässt sich dann schreiben:

$$(p_0 + p)^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi [P + F(t)].$$

Führen wir nun anstatt der Menge den Druck ein, indem wir für p , q , r und P die Gleichungen des vorigen Falles, für p_0 den eben gefundenen Werth benutzen, so erhalten wir:

$$(25) \dots \dots \left(\frac{n}{\alpha} \pi_0 + \pi'\right)^\alpha \pi'^{\beta + \gamma} = \psi (\pi + l).$$

Der Totaldruck der Mischung ist:

$$S = \pi_0 + \pi' + \pi.$$

Als Beispiel für die Anwendung dieser Formeln wollen wir die Dissociation des Jodwasserstoffs betrachten, über welchen Versuche von G. Lemoine¹⁾ vorliegen.

Da 2 Volumen Jodwasserstoff bei der Dissociation 1 Volum Jod und 1 Volum Wasserstoff bilden, so erleidet die Dichtigkeit keine Veränderung, und folglich muss man in unseren Gleichungen setzen:

$$\begin{aligned} n &= 1 \\ \alpha &= \beta = \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Da der Jodwasserstoff sich nur in 2 Bestandtheile spaltet, fällt γ in den Gleichungen fort.

Ist keiner der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden, so gilt die Gleichung (24), welche dann folgende Gestalt annimmt:

$$\pi' = \psi (\pi + l).$$

Wird hier der Totaldruck S eingeführt, so erhält man den Dissociationsgrad

$$z = \frac{\pi'}{S} = \frac{\psi}{1 + \psi} \left(1 + \frac{l}{S}\right).$$

1) Ann. chim. phys. [5] 12, 145.

Lemoine hat eine Reihe von Versuchen bei 440° unter verschiedenem Druck ausgeführt. Aus diesen leiten wir ab:

$$l = 0,05 \text{ Atmosphären.}$$

$$\psi = 0,316 \quad ,,$$

Hiernach ergibt sich der Dissociationsgrad:

$$z = 0,24 \left(1 + \frac{0,05}{S} \right).$$

Druck. S Atm.	Dissociationsgrad	
	beobachtet.	berechnet.
4,5	0,24	0,242
2,3	0,255	0,246
1,0	0,26	0,252
0,5	0,25	0,264
0,2	0,29	0,300

Findet sich Wasserstoff im Ueberschuss, und gehen wir von der Voraussetzung aus, dass ursprünglich bloß Wasserstoff und Jod vorhanden waren, so wird es, weil der Druck in diesem Falle sich während der Dissociation nicht ändert, sofort einleuchtend sein, dass der Druck π_1 , welcher dem Wasserstoff allein zuzuschreiben ist, sich so ergeben muss:

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{1}{2}(\pi' + \pi).$$

Der Druck, welcher vom Jod allein herrührt, wird $\frac{1}{2}(\pi' + \pi)$. Hieraus folgt, dass das Verhältniss zwischen der Jodmenge und der Wasserstoffmenge, welches wir mit ϵ bezeichnen, sein wird:

$$\epsilon = \frac{\frac{1}{2}(\pi' + \pi)}{\pi_1} = \frac{\pi_1 - \pi_0}{\pi_1}.$$

Im Gleichgewichtszustande wird der Druck, der von der freien Wasserstoffmenge ausgeübt wird, betragen:

$$\pi_0 + \frac{1}{2}\pi'.$$

Bezeichnen wir das Verhältniss zwischen der freien Wasserstoffmenge und der ganzen Wasserstoffmenge mit x , so wird:

$$x = \frac{\pi_0 + \frac{1}{2}\pi'}{\pi_1} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\pi}{\pi_1}.$$

Unter der Voraussetzung, dass der vom Wasserstoff

allein hervorgebrachte Druck π_1 und das Verhältniss ε gegeben sind, kann man die Grösse x berechnen. Wir haben nämlich:

$$\begin{aligned}\pi_0 &= 2\pi_1 - S, \\ \pi' &= S - \pi_0 - \pi = 2(S - \pi_1) - \pi.\end{aligned}$$

Werden diese Werthe in die Gleichung (25) eingesetzt, so erhalten wir:

$$(2\pi_1 - \pi)^{\frac{1}{2}} (2(S - \pi_1) - \pi)^{\frac{1}{2}} = \psi(\pi + l).$$

Dividirt man diese Gleichung durch π_1 und bemerkt, dass

$$s = \frac{S - \pi_1}{\pi_1}$$

und

$$\frac{\pi}{\pi_1} = 2(1 - x),$$

so erhält man durch Einführung dieser Werthe eine quadratische Gleichung, aus welcher x bestimmt werden kann. Setzt man zur Abkürzung noch:

$$c = \frac{\varepsilon - 1 + \psi^2 \left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)}{2(1 - \psi^2)}$$

und

$$f = \frac{\psi^2}{4(1 - \psi^2)} \left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)^2,$$

so ist nämlich:

$$x = -c + \sqrt{c^2 + f}.$$

Mit Hilfe dieser Formel ist nachfolgende Reihe berechnet.

π_1 Atm.	s	x beobachtet.	x berechnet.
2,20	1,000	0,240	0,242
2,33	0,784	0,350	0,345
2,33	0,527	0,547	0,519
2,31	0,258	0,774	0,751

Christiania, Januar 1879.

Eine calorimetrische Methode;

von

F. Stohmann.

(Mittheilungen des landwirthschaftlich-physiologischen Instituts der
Universität Leipzig.)

Bei seinen Untersuchungen über die Verbrennungswärme der menschlichen Nahrungsmittel bediente sich Frankland¹⁾ eines von Lewis Thompson construirten Calorimeters. Nach Frankland's Beschreibung besteht dies Instrument aus einem Kupferrohr, zur Aufnahme der Mischung der zu verbrennenden Substanz mit chlorsaurem Kali, welches in einer Art Taucherglocke, ebenfalls aus Kupfer gefertigt, eingeschlossen, und so in ein geeignetes Gefäß, worin eine bekannte Menge von Wasser (2 Liter) sich befindet, hinabgesenkt werden kann. Die Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt: 19,5 Grm. chlorsaures Kali, dem ungefähr ein Achtel seines Gewichtes Manganoxyd zugesetzt war, wurden innig mit einem bekannten Gewicht, gewöhnlich etwa 2 Grm., der Substanz, deren Wärmewerth bestimmt werden sollte, gemischt und die Mischung in die erwähnte Röhre gebracht; ein Stückchen baumwollenes Garn, welches vorher mit einer Lösung von chlorsaurem Kali getränkt und wieder getrocknet worden, wurde in die Mischung eingesetzt. Es wurde darauf die Temperatur des Wassers mittelst eines empfindlichen Thermometers genau bestimmt, das Ende des baumwollenen Fadens entzündet, die Röhre mit ihrem Inhalt in die kupferne Glocke gebracht und diese auf den Boden des mit Wasser gefüllten Gefäßes hinabgelassen. Sobald die Verbrennung der Mischung begann, drang ein Gasstrom aus zahlreichen kleinen, am unteren Rande der Glocke angebrachten Oeffnungen und stieg zur Oberfläche des Wassers, — einer Höhe von 10 Zoll. Nach Beendigung der Verbrennung liess man das Wasser in das Innere der Glocke treten, indem ein Hahn, der mit der Glocke mittelst eines engen kupfernen,

¹⁾ Phil. Mag. [4] 32, 182.

bis über den Spiegel des Wassers reichenden Rohres verbunden war, geöffnet wurde. Die in der Glocke noch befindlichen Gase wurden so durch das einströmende Wasser verdrängt, und durch wiederholtes Auf- und Abbewegen der Glocke wurde rasch ein vollständiges Gleichgewicht der Temperatur in der ganzen Wassermasse hergestellt. Die Temperatur des Wassers wurde dann von Neuem bestimmt, die Differenz der beiden Temperaturbeobachtungen ergab die Zahl, aus welcher der Wärmewerth der untersuchten Substanz abgeleitet wurde.

Nach dieser wörtlich reproducirten Beschreibung des Apparates und der Methode ist die Bestimmung des Wärmewerthes organischer Verbindungen eine so leicht auszuführende und einfache Arbeit, dass es, bei der für physikalisch-chemische und physiologische Zwecke so hohen Bedeutung des Gegenstandes, zu verwundern ist, dass Frankland's Untersuchungen bislang nicht von Neuem aufgenommen und nach anderen Richtungen erweitert sind.

Nachdem ich jetzt nahezu zwei Jahre lang, gemeinsam mit den Assistenten Dr. Spindler und von Rechenberg, mich dieser Methode bedient, und nachdem hier mindestens tausend Verbrennungen ausgeführt worden sind, kann ich bestätigen, dass diese Methode im Princip vortrefflich ist, muss aber auch hervorheben, dass von Frankland viele Umstände nicht beachtet sind, durch deren Berücksichtigung allein exacte Resultate zu erzielen sind.

Bei der wenig detaillirten Beschreibung des Apparates und da eine Zeichnung desselben nicht veröffentlicht ist, war es kaum möglich, eine Nachbildung desselben vorzunehmen. Ich wandte mich daher an die bekannte Apparatenhandlung von Negretti und Zambra in London mit dem Ersuchen, mir ein Exemplar des von Frankland benutzten Thompson'schen Calorimeters zu verschaffen.

Der Apparat, welchen ich erhielt, bestand in seinen wesentlichen Theilen aus:

1) Einem Glascylinder von 110 Mm. Weite und 350 Mm. Höhe, zur Aufnahme des Wassers.

2) Einer Anzahl von kupfernen Verbrennungsröhren von der Form und Grösse einer Patronenhülse.

3) Einem convex gebogenen, mit 8 symmetrisch im Kreise vertheilten Oeffnungen, von 4,5 Mm. Weite, durchbrochenen Blech, von 105 Mm. Durchmesser, in dessen Mitte ein kurzer Rohransatz zur Aufnahme der Verbrennungsröhre sich befindet; ausserdem sind zwei federnde Bleche angebracht, über welche sich die Glocke mit einiger Reibung schieben lässt, sie sind dazu bestimmt, das Blech, welches zur Mischung des Wassers dienen soll, genügend fest mit der Glocke zu verbinden.

4) Der sogenannten Taucherglocke, ein kupferner Cylinder von 41 Mm. Durchmesser und 128 Mm. Höhe, unten offen, in einem Abstände von 5 Mm. vom Rande mit zwanzig je 3 Mm. weiten Oeffnungen durchbohrt, oben durch eine horizontale Platte verschlossen, in deren Mitte sich ein 145 Mm. langes, 7 Mm. weites, oben in einem Hahn endendes Kupferrohr erhebt.

Die ersten Versuche, welche mit dem Apparate angestellt wurden, fielen wenig ermuthigend aus. So wurden, um nur einige Zahlen zu geben, bei der Verbrennung von 2 Grm. wasserfreiem Stärkemehl mit 20 Grm. einer Mischung von 8 Thln. chlorsaurem Kali und 1 Thl. Braunstein folgende Wärmemengen erhalten:

9025	Cal.
9271	„
9718	„
9360	„
9584	„
9628	„
9271	„
9718	„

Diese Zahlen mussten dahin führen, entweder die Methode als völlig unbrauchbar zu verlassen, oder die ihr anhaftenden Fehler aufzusuchen und dieselben zu eliminiren. Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es gelungen, die Fehler zu erkennen und zu überwinden. Sie sind durch folgende Momente bedingt:

a) Der als Wassergefäß dienende Glascylinder strahlt während der Dauer der Beobachtung Wärme aus oder nimmt Wärme auf, je nachdem die Temperatur des umgebenden Raumes höher oder tiefer ist als die Wärme des Wassers.

b) Der Verbrennungscylinder nimmt an der Verbrennung Theil, er wird rasch oxydirt und producirt in Folge dessen Wärme.

c) Das nach der Verbrennung im Cylinder verbleibende, aus der Zersetzung des chloresauren Kalis hervorgegangene Chlorkalium wird bei der Einrichtung des Apparates sehr unvollständig gelöst; es verbleibt stets ein Rückstand, der, wenn er gelöst worden wäre, eine Temperaturerniedrigung hätte hervorbringen müssen.

d) Die Verbrennung erfolgt sehr selten ruhig, oft so stürmisch, dass man sie als eine Explosion bezeichnen kann. Bewirkt man die Verbrennung ausserhalb des Apparates, um die dabei stattfindenden Vorgänge beobachten zu können, so bemerkt man, wie zuerst eine lang aus dem Cylinder hervordringende Flamme entsteht, in dem Maasse, wie die Verbrennung fortschreitet, werden Kügelchen von glühend heissem, geschmolzenem Salz aus dem Cylinder herausgeworfen, häufig werden grosse Kugeln in die Höhe geschleudert, namentlich gegen das Ende der Verbrennung treiben die im unteren Theile des Cylinders stürmisch entwickelten Gase die ihnen den Ausweg versperrende Salzmasse mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich her.

Die aus dem Verbrennungscylinder geschleuderten Salzmassen lassen stets grosse Mengen von unzersetztem chloresaurem Kali mit Leichtigkeit nachweisen und enthalten unverbrannte Substanz.

Als weitere Fehlerquelle könnte man vermuthen, dass die das Wasser mit grosser Geschwindigkeit durchdringenden Verbrennungsgase ihre Wärme nicht vollständig abgeben; doch ist dieses Bedenken, wie auch Frankland schon gefunden hatte, ungerechtfertigt, die Gase haben, nachdem sie ihren Weg durch das Wasser genommen haben, gleiche Temperatur wie dieses.

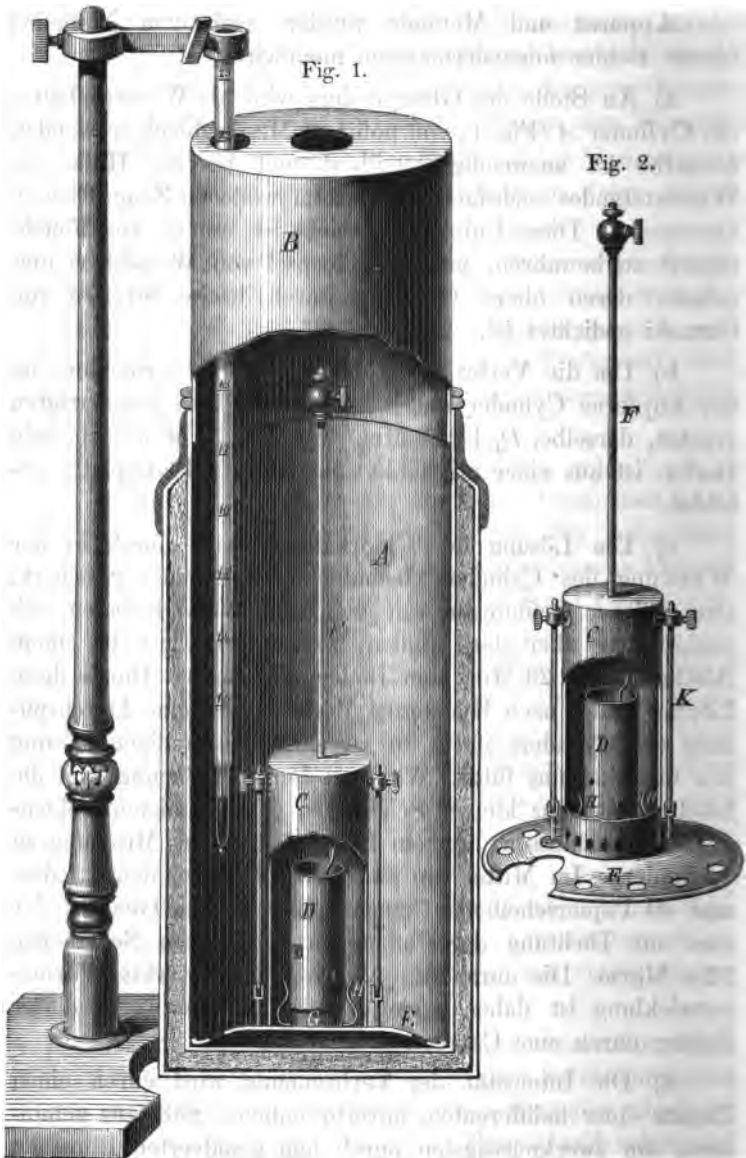
Apparat und Methode wurden nach dem Auffinden dieser Fehler folgendermaassen modificirt:

a) An Stelle des Glascylinders wird als Wasserbehälter ein Cylinder *A* (Fig. 1) von polirtem Messingblech verwendet, derselbe ist auswendig versilbert und bis zur Höhe des Wasserstandes sechsfach mit dickem wollenen Zeug, Flanell, umwunden. Diese isolirende Schicht ist, um sie vor Feuchtigkeit zu bewahren, mit einer Kapsel von Weissblech umgeben, deren obere Oeffnung durch breite Streifen von Gummi gedichtet ist.

b) Um die Verbrennung des Metalls zu vermeiden, ist der kupferne Cylinder durch einen aus Platin angefertigten ersetzt, derselbe, *D*, ist 25 Mm. weit und 72 Mm. hoch, sein Boden ist aus einer mit Gold eingelötheten Platinplatte gebildet.

c) Die Lösung des Chlorkaliums wird durch in der Wandung des Cylinders befindliche Oeffnungen gesichert; zwei solcher Oeffnungen von je 3 Mm. Weite befinden sich unmittelbar über dem Boden, zwei gleich weite in einem Abstände von 20. Mm. vom Boden entfernt. — Durch diese Löcher findet nach beendigter Verbrennung eine Durchspülung des Cylinders statt, die zu einer vollständigen Lösung des Chlorkaliums führt. Während der Verbrennung sind die Löcher mit ganz kleinen Scheibchen von gummirtem Seidenpapier verschlossen, um ein Herausfallen der Mischung zu verhindern. Im Mittel von zwei Wägungen, zu denen jedesmal 40 Papierscheibchen kamen, beträgt das Gewicht der vier zur Dichtung der Oeffnungen verwandten Scheibchen 12,6 Mgrm. Die durch ihre Verbrennung bewirkte Wärmeentwicklung ist daher gering, und ausserdem wird dieser Fehler durch eine Correction eliminirt.

d) Die Intensität der Verbrennung wird durch einen Zusatz einer indifferenten, unverbrennlichen Substanz gemindert, am zweckmässigsten durch fein gepulverten Bimstein, dessen zu verwendende Menge sich aus dem Verlauf der Verbrennung bei Vorversuchen ergibt und je nach der Natur der zu verbrennenden Substanz von 0,5 bis 8 Grm. schwankt.



Trotzdem gelingt es nicht immer, die Verbrennung tadellos zu leiten, d. h. so, dass sämtliche mit der gleichen Menge derselben Substanz ausgeführten Versuche gleiche

Wärmemengen liefern. Da aber bei einer vollständigen Verbrennung immer gleiche Wärmemengen gefunden werden müssen, so ist bei allen solchen Versuchen, welche geringere Temperaturzunahmen zeigen als andere, von vornherein auf eine unvollständige, durch Herausschleudern unzersetzter Massen bewirkte Verbrennung zu schliessen. Eine Controle für die vollständige Verbrennung gewährt die Bestimmung der Menge des aus der Zersetzung des chlorsauren Kalis hervorgegangenen Chlorkaliums. Hat durch Herausschleudern unzersetzter Substanz kein Verlust stattgefunden, so muss nach beendigtem Versuch eine dem angewandten chlorsauren Kali äquivalente Menge von Chlorkalium sich in dem Wasser des Calorimeters finden. Frankland behauptet, sich in zahlreichen Versuchen überzeugt zu haben, dass alles chlorsaure Kali bei der Verbrennung zersetzt worden sei. In unseren Versuchen ist dies niemals eingetreten, so oft das Calorimeterwasser auf Chlorsäure geprüft worden ist, so oft ist auch Chlorsäure nachgewiesen, bald in grösseren¹⁾, bald in geringeren Mengen. Es ist deshalb nach jedem Versuche die Menge des gebildeten Chlorkaliums durch Titriren mit Silberlösung zu bestimmen, und es ist jeder Versuch, bei welchem weniger als 99 Procent der berechneten Menge des Chlorkaliums sich finden, als unbrauchbar zu verwerfen.

Die Zahl der auf Richtigkeit Anspruch machen könnenden Beobachtungen reducirt sich demnach sehr, im günstigsten Falle darf man hoffen, unter zehn Versuchen fünf zu haben, welche unseren Anforderungen genügen, aus denen eine Durchschnittszahl abzuleiten ist.

Ausführung der Versuche.

1. Die Verbrennung. Die zu untersuchenden Substanzen werden stets im wasserfreien Zustande verwendet, bei 100° getrocknet, oder, wo dieses nicht zulässig, durch wochenlanges Verweilen im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure entwässert, nachdem sie vorher auf das

¹⁾ Bis zu einer 3 Grm. chlorsaurem Kali äquivalenten Menge.

Feinste gepulvert waren. Unter allen Umständen verbleibt die Substanz bis zum Moment des Wägens im Exsiccator.

Die Menge der zu verbrennenden Substanz ist, wenn man die Menge des anzuwendenden chlorsauren Kalis unverändert lässt, grösser oder geringer zu nehmen, je nach der Menge des Sauerstoffs, dessen sie zur Verbrennung bedarf. Die günstigsten Resultate erzielt man, wenn man die Verhältnisse so regulirt, dass die zu verbrennende Substanz annähernd ein Drittel bis zur Hälfte des im chlorsauren Kali enthaltenen Sauerstoffs consumirt.

Das von Frankland angewandte Verhältniss von chlorsaurem Kali und Braunstein hat sich gut bewährt. Wir verwenden bei jedem Versuch 13,34 Grm. chlorsaures Kali und 1,66 Grm. Braunstein, zusammen also 15 Grm. Es ist nicht zweckmässig, beide Substanzen in grösserem Vorrathe zu mischen, hat man auch die grösste Sorgfalt auf die Erzielung einer gleichmässigen Mischung verwandt, so bemerkt man doch nach kurzer Zeit, dass die Mischung, sei es durch grössere Beweglichkeit der kleinsten Theile des chlorsauren Kalis, oder durch das grössere Gewicht des Braunsteins, ungleichmässig geworden ist, dunkle Streifen von zusammengelagerten Braunsteinmassen wechseln mit helleren Schichten, in denen das chlorsaure Kali vorwaltet. Würde man von einer solchen ungleichmässig gewordenen Mischung 15 Grm. abwägen, so würde man darin mehr oder weniger chlorsaures Kali haben, und man könnte dann die Controle des Versuchs, die Bestimmung des Chlorkaliums nicht als richtig anerkennen. Es ist deshalb nöthig, die Substanzen für jeden Versuch einzeln einzuwägen.

Das chlorsaure Kali und der Braunstein werden im fein gepulverten Zustande aufbewahrt; der Braunstein ist vorher scharf und anhaltend auszuglühen, um sicher jede Spur von organischer Materie zu zerstören, und auch um zu verhindern, dass er bei der Verbrennung Sauerstoff abgibt.

Die einzeln gewogenen Substanzen werden dann im Mörser möglichst innig gemischt. Solche Substanzen, welche sich nicht wohl fein pulvern lassen, wie Fette u. dergl., sind in einer grossen, sauber ausgeschliffenen und polirten Achat-

schale in ganz wenig sorgfältig rectificirtem, wasserfreiem Aether zu lösen, und die Lösung mit den übrigen Substanzen, chloresures Kali, Braunstein und Bimstein, zu mischen, worauf man den Aether bei gelinder Wärme abdunsten lässt und endlich so weit erwärmt, bis kein Geruch mehr wahrzunehmen ist.

Die Mischung wird ohne jeglichen Verlust, möglichst locker in den Platincylinder *D*, dessen Oeffnungen vorher mit den Scheibchen von Seidenpapier verklebt sind, gefüllt und die Zündschnur in dieselbe eingesenkt. Die Zündschnur ist ein starker baumwollener Faden von etwa 20 Mm. Länge, vorher in einer gesättigten Lösung von chloresurem Kali getränkt und wieder getrocknet. Das Ende der Zündschnur reicht etwa 5 Mm. tief in die Mischung hinein.

Der Wasserbehälter *A* wird mit 2000 Grm. Wasser gefüllt und die Temperatur desselben zunächst annähernd bestimmt. Die Wärme des Wassers wird dann nach der Rumford'schen Compensationsmethode so regulirt, dass seine Temperatur vor dem Versuche möglichst genau um so viel unter der der umgebenden Luft steht, wie sie nach der Verbrennung die Temperatur der Luft übersteigt. Ist z. B. nach einem vorläufigen Versuche eine Erwärmung des Calorimeterwassers von 4° zu erwarten und beträgt die Lufttemperatur 20° , so wird man dem Calorimeterwasser vor dem Versuch eine Temperatur von 18° geben. Der Einfluss der Lufttemperatur wird sich dann dahin ausgleichen, dass die während des Versuchs von Aussen bewirkte Erwärmung eine gleiche Wärmemenge dem Apparate zuführt, wie von ihm in dem späteren Stadium des Versuchs durch Strahlung abgegeben wird.

Die Regulirung der Temperatur des Wassers erfolgt so, dass das Calorimeter zunächst mit Wasser von etwas geringerer als der beabsichtigten Wärme gefüllt wird; hiervon werden mittelst einer Pipette eine bestimmte Anzahl von Cubikcentimetern herausgenommen und durch eben so viel wärmeres Wasser ersetzt, die Vermischung erfolgt durch das Rührwerk, welches aus der an der Glocke *C* befestigten durchlöcherten Scheibe *E*, Fig. 1 u. 2, besteht. Ist hiermit

die gewünschte Temperatur noch nicht erreicht, so wird dieselbe Operation wiederholt, bis das Wasser die richtige Wärme angenommen hat.

Die zu verwendenden Thermometer brauchen nur eine geringe Zahl von Graden zu umfassen, die unsrigen reichen von 13 bis 23° C., sie müssen aber einen hohen Grad von Empfindlichkeit haben, das Quecksilbergefäss muss eine verhältnissmässig grosse Fläche darbieten, und die Röhre des Thermometers muss so eng sein, dass sie, bei noch sehr deutlich sichtbarem Quecksilberfaden, die geringste Volumveränderung des Quecksilbers deutlich anzeigt. Bei unserem, bei allen Beobachtungen zur Temperaturbestimmung des Wassers benutzten Thermometer, welches von W. Haak zu Neustadt a. R. angefertigt ist, beträgt die Länge des einem ganzen Grad entsprechenden Quecksilberfadens 27 Mm.; bei unserem, von Leyser in Leipzig angefertigten Luftthermometer beträgt sie nur 16 Mm. Bei letzterem ist eine auf 0,1° ausgeführte Theilung ausreichend, beim Wasserthermometer aber eine Theilung bis auf 0,02° erforderlich. Die Länge der Scala muss so bemessen sein, dass die Intervallen von 0,01 noth mit blossem Auge, die von 0,005° mit einer gewöhnlichen Loupe deutlich erkannt werden können.

Eine Ablesung des Thermometerstandes mittelst eines Fernrohres ist nicht erforderlich, da eine Annäherung an den Apparat nicht zu umgehen ist, und da die durch die Ausstrahlung der Körperwärme bewirkte Wärmezunahme des Apparates, die aber durch die Umhüllungen desselben auf einen verschwindend kleinen Betrag herabgebracht wird, durch genaue Innehaltung der Compensationsmethode ausgeglichen wird.

Um dieses aber zu erreichen, müssen alle äusseren Umstände, welche auf Temperaturveränderungen des Apparates hinwirken können, vor und nach der Verbrennung völlig gleich gemacht werden. Da nach der Verbrennung ein länger dauerndes Durchmischen des Calorimeterwassers erforderlich ist, um die Temperatur desselben in allen Schichten gleich zu machen und um das gebildete Chlorkalium zu lösen, so

muss ein eben so lange dauerndes Durchmischen des Wassers vor der Verbrennung vorgenommen werden.

Nachdem das Wasser genügend lange im Calorimeter verweilt hat, um seine Temperatur mit allen Theilen desselben auszugleichen, nachdem also der Stand des eingetauchten Wasserthermometers constant geworden ist, wird die Anfangstemperatur abgelesen und notirt. Hierauf wird die aus der Taucherglocke und dem daran befestigten convex gebogenen Blech bestehende Rührvorrichtung in langsam auf- und abwärts gehende Bewegung versetzt und genau 300 Secunden (5 Minuten) lang damit fortgefahren.¹⁾ Dann wird die Rührvorrichtung, ohne Wasserverlust, aus dem Calorimeter gehoben, die Glocke abgenommen und der Platincylinder auf dem gebogenen Blech befestigt. Er ruht dabei mit seinem Boden auf dem kurzen Rohrstutzen *G* und wird von den federnden Blechen *H* gehalten; die Verbindung des Bleches *E* mit der Glocke *C* lässt sich leicht durch zwei in Charnieren drehbare Messingstäbe *K* oder auch durch Kupferdrähte herstellen.

Die angebrannte Zündschnur glimmt, nachdem man die zuerst sich zeigende Flamme ausgeblasen hat, langsam und ruhig weiter. Man lässt sie verbrennen, bis der Funken nur noch wenige Millimeter von der zu entzündenden Mischung entfernt ist, setzt dann rasch die Glocke über den Platincylinder, befestigt die Glocke an dem gebogenen Blech und stellt die ganze Vorrichtung in das Calorimeter.

Nach wenigen Secunden beginnt die Verbrennung, Gase dringen aus den unteren Oeffnungen der Glocke hervor durchwirbeln das Wasser und entweichen an der Oberfläche, wobei das Wasser häufig ziemlich hoch aufspritzt. Um einem dabei stattfindenden Verlust an Wasser vorzubeugen, wird während der Verbrennung ein cylindrischer Aufsatz *B*, von gleichem Durchmesser wie das Calorimeter und 140 Mm.

1) Die Zeitdauer von 5 Minuten ist hier willkürlich gewählt, es genügen zwei, auch drei Minuten vollständig, nur ist darauf zu halten, dass hier am Anfange des Versuchs genau eben so lange Zeitdauer eingehalten werde, wie am Ende des Versuchs.

Höhe, oben mit einer 40 Mm. weiten runden Oeffnung versehen, auf das Calorimeter gesetzt, von dessen Wandung das etwa verspritzte Wasser in den Apparat zurückfliesst. Gewöhnlich dauert die Verbrennung etwa eine halbe bis eine Minute. Während derselben entweichen, neben der aus der Oxydation der organischen Substanz hervorgehenden Kohlensäure, dichte weisse nebelförmige Dunstmassen, die an der Wand des Apparates herabgleiten und wie dichte Wolken sich ablagern, überall, wohin sie kommen, einen weissen Anflug zurücklassend. Sie bestehen aus Chlorkalium, welches bei der hohen Temperatur der Verbrennung verflüchtigt worden ist. Eine mit Silberlösung befeuchtete Glasplatte in den Dunst gehalten, zeigt sofort die Bildung von Chlorsilber. Sie treten, wie sich schon aus dem Augenschein ergibt, in um so viel grösserer Menge auf, je höher die Temperatur bei der Verbrennung steigt.

Die Beendigung der Verbrennung erkennt man an dem Aufhören der Gasentwicklung. Man öffnet dann den an dem Rohr *F* befestigten Hahn der Taucherglocke ganz wenig und schliesst ihn sofort wieder, sobald man an dem zischenden Geräusch erkennt, dass das eindringende Wasser den glühend heissen Platincylinder berührt. Die dabei plötzlich sich bildenden Wasserdämpfe treiben einen grossen Theil der in der Glocke noch vorhandenen heissen Gase durch das Wasser hinaus, worauf dann, bei der sofort eintretenden Condensation der Wasserdämpfe, ein neues Eindringen von Wasser in die Glocke erfolgt. Endlich wird der Hahn gänzlich geöffnet, die noch in der Glocke vorhandenen Gase entweichen durch das ganz mit dem Calorimeterwasser umgebene enge Rohr in's Freie.

Den Moment des Oeffnens des Hahnes betrachten wir als Ende der Verbrennung. Nun wird wieder das Rührwerk in Bewegung gesetzt. Die durch das Wasserthermometer angezeigte Temperatur steigt beständig bis zu einem Maximum, um dann fast plötzlich wieder zu sinken. Diese Temperaturabnahme wird dadurch herbeigeführt, dass das auf die Temperatur des Calorimeters abgekühlte, aber erst partiell gelöste Chlorkalium Wärme bindet in dem Maasse, wie sich

seine vollständige Lösung vollzieht. Mit Ablauf der dreihundertsten Secunde wird das Thermometer abgelesen und die Endtemperatur notirt.

In den meisten Fällen ist schon einige Zeit vorher der Stand des Thermometers constant geworden. Einzeln kommt es aber vor, dass das Thermometer in beständigem langsamem Sinken bleibt, so dass man über die Bestimmung der Endtemperatur zweifelhaft sein kann. Es tritt dies jedesmal nach sehr hohen Verbrennungstemperaturen ein. Das chlor-saure Kali ist dann mit dem Bimstein zu einer äusserst festen compacten Masse zusammengeschmolzen, aus welcher das Chlorkalium nur sehr allmählich und langsam gelöst wird, dabei aber Wärme bindet und so die Temperatur erniedrigt. Wollte man die vollständige Lösung abwarten, so würde darüber so viel Zeit vergehen, dass der Einfluss der äusseren Temperatur Fehler bedingen würde. Es ist deshalb weit zweckmässiger, die Endtemperatur nach Ablauf einer bestimmten Zeit, also nach 300 Secunden, abzulesen und den durch die unvollkommene Lösung des Chlorkaliums bewirkten Fehler durch Correction zu eliminiren.

Zu diesem Behufe werden in demselben Moment, wo das Thermometer abgelesen ist, mit einer Pipette 50 Ccm. des Calorimeterwassers genommen und dessen Gehalt an Chlorkalium bestimmt. Man lässt dann die Lösung sich vollziehen, worüber Stunden vergehen können, und ermittelt in einer zweiten Probe wieder den Gehalt an Chlorkalium. Berechnet man beide Bestimmungen auf absolute Werthe, so ergiebt die Differenz beider die Menge des bei der Ermittlung der Endtemperatur noch im ungelösten Zustande vorhandenen Chlorkaliums. Da die Lösungswärme desselben bekannt ist, so ist danach die Zahl der Wärmeeinheiten, um welche die Endtemperatur zu hoch genommen ist, abzuleiten.

2. Ermittlung der Resultate. Die Temperaturzunahme, welche das Calorimeterwasser nach Beendigung der Verbrennung zeigt, und welche in ihrem Werthe durch die Differenz der Endtemperatur und der Anfangstemperatur $t_2 - t_1$ gemessen wird, ist nicht der directe Ausdruck für den

Wärmewerth der untersuchten Substanz, sondern ist das Resultirende aus einer ganzen Reihe von fast gleichzeitig verlaufenden Processen, von denen die einen nach der positiven, die anderen nach der negativen Seite wirken. Zum besseren Verständniss ist eine genaue Analyse des ganzen Vorganges erforderlich. Derselbe lässt sich in zwei Abschnitte zerlegen, von denen der erstere die Vorgänge von grösserer, der andere die von geringerer Bedeutung umfassen mag.

A. Hauptprocess.

a) Die Moleküle des chlorsauren Kalis zerfallen in Chlorkaliummoleküle und Sauerstoffmoleküle, ein Theil der Kraft, welche die Atome des Kaliums, des Chlors und des Sauerstoffs im chlorsauren Kali verband, wird dabei in Wärme umgesetzt. Zersetzungswärme, positiv.

b) Ein Theil des Sauerstoffs verbindet sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz zu Kohlensäure und Wasser. Verbrennungswärme, positiv.

c) Das Chlorkalium löst sich unter Wärmebindung in Wasser. Wärmetönung, negativ.

B. Nebenprocesse.

a) Die Ueberwindung des Druckes, welcher den entweichenden Gasen durch die Wassersäule des Calorimeters entgegengesetzt wird, erfordert den Aufwand einer gewissen Menge von lebendiger Kraft, um deren Wärmeäquivalent die beobachtete Wärme zu gering erscheint. Also negativ.

b) Ein Theil der gebildeten Kohlensäure wird vom Wasser unter Freiwerden von Wärme gelöst, positiv.

c) Die Verbrennungsgase entweichen im mit Wasserdampf gesättigten Zustande, negativ.

d) Der Rest der Zündschnur, sowie die zum Verschluss der Oeffnungen des Verbrennungscylinders dienenden Papierscheibchen nehmen an der Verbrennung Theil. Verbrennungswärme, positiv.

e) Ein Theil des Chlorkaliums entweicht als Dunstmasse, ohne gelöst zu werden, durch das Calorimeterwasser, positiv, da der negative Effect sub A c dadurch verringert wird.

f) Unter Umständen bleibt ein Theil des Chlorkaliums bei der Bestimmung der Endtemperatur ungelöst. Positiver Effect aus gleichem Grunde wie sub Be.

Es stehen sich daher gegenüber:

+	—
A a	A c
A b	B a
B b	B c
B d	
B e	
B f.	

Die Differenz dieser positiven und negativen Werthe, von denen die ersteren immer bedeutend grösser als die letzteren sind, äussert sich in der Temperaturzunahme des Calorimeterwassers und in der Erwärmung des Apparates.

Da der Apparat in allen seinen vom Wasser benetzten Theilen zu Anfang und zu Ende des Versuchs nothwendiger Weise dieselbe Temperatur annehmen muss, wie das Wasser, so ist die Grösse der Wärmeaufnahme des Apparates in Rücksicht zu ziehen. Sie ist bedingt von der Grösse der Masse seiner einzelnen Theile und deren specifischer Wärme, ist daher verschieden für jedes einzelne Instrument, und muss für jedes besonders ermittelt werden. Sie lässt sich am einfachsten finden, indem man den Apparat in seinen einzelnen Theilen zusammenstellt, wie zu einem Verbrennungsversuch, selbstverständlich ohne die zu verbrennende Mischung, ihn eine bestimmte Temperatur annehmen lässt, am bequemsten die der umgebenden Luft, und dann die gleiche Menge von Wasser wie beim Verbrennungsversuch hineinbringt, aber dem Wasser eine andere, höhere oder geringere Temperatur giebt als dem Apparat. Hat sich die Temperatur zwischen Wasser und Apparat ausgeglichen, erkennbar daran, dass der Stand des Quecksilbers im Thermometer constant wird, so hat das Wasser so viel Wärme abgegeben oder aufgenommen, wie der Apparat seinerseits aufgenommen oder abgegeben hat, und es ergibt sich daraus die Zahl der Calorien, welche dem Apparat zugeführt werden müssen, um seine Temperatur um ein bestimmtes Wärmeintervall zu

verändern. Z. B.: In einem Versuch war die Temperatur unseres Apparates = $15,99^{\circ}$ (t_c), in denselben wurden 2000 Grm. Wasser von $23,28^{\circ}$ (t_a) gebracht. Das Thermometer wurde stabil bei $22,80^{\circ}$ (t_z).

Die Temperatur des Wassers war daher erniedrigt um $0,48^{\circ}$ (t_d).

Die Temperatur des Apparates war erhöht um $6,81^{\circ}$ (t_o).

Eine Temperaturabnahme von 2000 Grm. Wasser um $0,48^{\circ}$ entspricht aber einem Werthe von

$$2000 \cdot 0,48 = 960 \text{ Calorien.}$$

Also waren 960 Cal. erforderlich, um den Apparat um $6,81^{\circ}$ zu erwärmen. Oder es sind $\frac{960}{6,81} = 141$ Cal. erforderlich, um den Apparat um 1° zu erwärmen. Da aber die Zuführung von 1 Calorie 1 Grm. Wasser um einen Grad erwärmt, so ist der Wärmewerth des Apparates nach diesem Versuch auch gleichwerthig mit dem von 141 Grm. Wasser. Die so gefundene Zahl ist der Wasserwerth (w) des Apparates.

In folgender Tabelle sind die Beobachtungen zusammengestellt, aus deren Mittel der Wasserwerth des von uns benutzten Apparates sich ergibt:

	t_c	t_a	t_z	t_d	t_o	$t_d \cdot 2000$	w
1	15,99	23,28	22,80	0,48	6,81	960	141
2	17,34	12,85	13,09	0,24	4,25	480	113
3	12,97	19,70	19,30	0,40	6,33	800	126
4	17,83	12,97	13,26	0,29	4,57	580	127
5	19,49	13,43	13,80	0,37	5,69	740	130
6	14,44	19,75	19,38	0,37	4,94	740	150
7	18,24	13,40	13,64	0,24	4,60	480	104
8	18,00	13,00	13,32	0,32	4,68	640	137
9	17,97	13,33	13,61	0,28	4,36	560	128

Mittel aller Beobachtungen $w = 128$.

Die Wärmemenge, welche bei den Verbrennungen auftritt, ist in Calorien ausgedrückt:

$$S = (G + w) \cdot (t_z - t_a),$$

worin G das Gewicht des Calorimeterwassers, also 2000 Grm. und w der Wasserwerth des Calorimeters, also 128 Grm.

Um nun aus S die Verbrennungswärme V der organischen Substanz ableiten zu können, sind von S die sämtlichen Wärmemengen, welche aus den, unter positivem Vorzeichen oben zusammengestellten Processen hervorgehen, mit Ausnahme von Ab , welches die gesuchte Grösse für V ist, in Abzug zu bringen, während die Wärmemengen der unter dem negativen Vorzeichen zusammengestellten Prozesse hinzuaddiren sind.

Sehen wir, wie weit diese Werthe sich ermitteln lassen:

Aa. Die Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis bei dem Prozesse $KClO_3 = KCl + O_3$ ist nach Thomsen¹⁾ = 9713 Cal. pro Grammmolekül, oder = 79,2 Cal. pro Grm. Da in allen unseren Versuchen 13,34 Grm. chlorsaures Kali zur Verwendung kommen, so resultirt hieraus eine Wärme von + 1057 Cal.

Da alle Versuche, in denen nicht 99 Proc. des angewandten chlorsauren Kalis zersetzt wurden, verworfen werden, so kann hier ein Fehler von 10 Cal., der sich aber stets in negativer Richtung geltend machen muss, eintreten.

Ac. Die Wärmetönung, welche beim Lösen des Chlorkaliums eintritt, ist vielfach bestimmt worden. Wir benutzen die von von Rechenberg²⁾ gefundene Zahl — 4426, weil diese mit unserem Calorimeter ermittelt und ausserdem mit den Resultaten anderer Beobachter in vollem Einklang steht. Sie entspricht 59,3 Cal. pro Grm. Chlorkalium. Die angewandte Menge des chlorsauren Kalis liefert bei der Zersetzung 8,12 Grm. Chlorkalium. Die Wärmetönung beträgt daher — 482 Cal.

Ba. Da die Höhe der Wassersäule, durch welche die Gase sich ihren Weg bahnen müssen, etwa 20 Cm. beträgt, also noch nicht den Druck einer Quecksilbersäule von 2 Mm. erreicht, so ist dieser Werth zu vernachlässigen, da er weit

1) Dies. Journ. [2] 11, 138.

2) S. die folg. Untersuchung S. 143.

geringer ist als der Einfluss, welcher durch die Schwankungen des Luftdruckes herbeigeführt wird.

Bb. Von der gebildeten Kohlensäure wird ein Theil von dem Calorimeterwasser zurückgehalten. Die Menge derselben ist aber eine verschiedene, je nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Gase durch das Wasser passiren. Bei einem Versuche, in welchem 1,5 Grm. Stärkemehl verbrannt wurden, enthielten 2000 Grm. Calorimeterwasser 0,151 Grm. Kohlensäure. Nach Thomsen¹⁾ beträgt die Lösungswärme der Kohlensäure 5880 Cal. pro Grammmolekül, folglich pro Grm. 134 Cal. Nehmen wir die Zahl 0,151 Grm. Kohlensäure als dem Durchschnitt entsprechend an, so ist hierfür eine Wärmeproduction zu rechnen von . . . + 20 Cal.

Bc. Der Wärmewerth des von den Gasen entführten Wasserdampfes ist ebenfalls keine constante Grösse, er ist abhängig von der Menge der gebildeten Gase und von dem Sättigungszustand derselben. Nehmen wir an, dass dieselben sich vollständig mit Feuchtigkeit sättigen. Die von uns verwandte Menge von chlorsaurem Kali giebt bei der Zersetzung 5,22 Grm. Sauerstoff ab, welche bei einer Temperatur des Calorimeterwassers von 20° ein Volum von 3918 Ccm. annehmen. Der Sauerstoff wird zum Theil verbraucht zur Bildung von Kohlensäure, ohne dass das Volum des Gases dadurch verringert wird, zum Theil findet ein Verbrauch von Sauerstoff statt zur Oxydation des Wasserstoffs der verbrennenden Substanz, wodurch das Volum der Gase entsprechend vermindert wird. Die Menge des hierfür verbrauchten Sauerstoffs ist in jeder zu verbrennenden Substanz verschieden, je nach dem Gehalt an Wasserstoff derselben und je nachdem sie reicher oder ärmer an Sauerstoff ist. Es mag die Annahme gestattet sein, dass bei jeder Verbrennung durchschnittlich ein Gasvolum von 3500 Ccm. verbleibe, welches sich beim Durchtritt durch das Calorimeterwasser mit Feuchtigkeit sättige. Bei einer Temperatur von 20° nimmt 1 Liter Luft 17,159 Mgrm. Wasserdampf auf, also die 3,5 L. der entweichenden Gase 0,060 Grm. Wasser-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 713.

dampf. Da die Dampfwärme des Wasserdampfes bei 20° = 592 Cal., so entspricht die Bildung, oder, was für unsere Zwecke dasselbe ist, die nicht erfolgende Condensation von 0,06 Grm. Wasserdampf einem Wärmeverlust von — 36 Cal.

Bd. Für die Menge der Substanz der Papierscheibchen und des Restes der Zündschnur kann ein Werth von 0,015 Grm. Cellulose in Rechnung gestellt werden. Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Cellulose ist, nach eigenen Versuchen = 4276 Cal. Obiges Quantum entspricht daher einer Wärmeproduction von . . . + 64 Cal.

Be. Bei allen Verbrennungen entweicht mit den Verbrennungsprodukten, wie oben erwähnt, Chlorkalium. Es ist dies offenbar darauf zurückzuführen, dass bei der Verbrennungstemperatur Chlorkalium verdampft, dieser Dampf giebt beim Passiren durch das Wasser seine Wärme ab, das Chlorkalium kehrt dabei in den festen Zustand zurück, ohne aber bei dem raschen Durchtritt der Gase Zeit zu haben, sich vollständig zu lösen. Es ist in diesem Zustande mit dem Schnee zu vergleichen, der durch warme Luft fällt, ohne dabei zu schmelzen. Der Vergleich mit dem Schnee trifft auch äusserlich zu, insofern als die Masse, die bis dahin als Chlorkaliumdunst bezeichnet ist, sich rasch senkt und dann als weisser Anflug sich auf alle, das Calorimeter umgebende Gegenstände ablagert. Es kann daher kein Zweifel obwalten, dass man es hier mit einer festen, von den Gasen mechanisch fortgerissenen, nicht mit einer dampfförmigen Substanz zu thun hat. Es ist daher der nicht zur Geltung gekommenen negativen Lösungswärme einer entsprechenden Menge von Chlorkalium Rechnung zu tragen.

Bei der Verbrennung von Substanzen von geringem Wärmewerth ist der Verlust an Chlorkalium gering, so dass er füglich vernachlässigt werden kann. Bei anderen, z. B. bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, ist aber die Ermittlung dieses Verlustes nicht zu umgehen. Sie ist auf einfache Weise auszuführen.

Von dem Calorimeterwasser verdampft man, nachdem die Lösung des Chlorkaliums sich vollzogen hat, einen beliebigen Theil, z. B. 500 Ccm., zur Trockne und wägt den

Rückstand. Derselbe besteht aus Chlorkalium und etwa unzersetzt gebliebenem chlorsaurem Kali. Darin wird durch Titiren mit Silberlösung die Menge des Chlors bestimmt, welche in Form von Chlorkalium vorhanden ist. Die Differenz des Gewichtes des Trockenrückstandes und des gefundenen Chlorkaliums giebt die Menge des unzersetzt gebliebenen chlorsauren Kalis. Letzteres, auf Chlorkalium umgerechnet und zu dem durch Titiren gefundenen Chlorkalium hinzuaddirt, und die Summe beider, nachdem dieselbe für das Volum des angewandten Wassers berechnet ist, von 8,12 Grm., oder der Menge des dem angewandten chlorsauren Kali äquivalenten Chlorkalium abgezogen, giebt die Menge des Chlorkaliumdunstes, dessen Wärmewerth als Correction in Rechnung gestellt wird.

Bf. Die Menge des Chlorkaliums, welches beim Ablesen der Endtemperatur nicht gelöst ist, wird, wie oben beschrieben, bestimmt. Es kann in vielen Fällen zweckmässig sein, die vollständige Lösung des Chlorkaliums nicht abzuwarten, sondern die Temperatur in diesem Stadium festzustellen und dann durch Correction für die Lösungswärme einer entsprechenden Menge von Chlorkalium die wirkliche Endtemperatur zu ermitteln.

Vergleichen wir nunmehr die Grössen der berechneten Resultate der einzelnen nach der positiven oder negativen Seite wirkenden Prozesse unter einander:

P o s i t i v .

Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis	1057 Cal.
Lösungswärme der Kohlensäure	20 „
Verbrennungswärme der Zündschnur etc.	64 „
Zusammen	1141 Cal.

N e g a t i v .

Wärmetönung des Chlorkaliums	482 Cal.
Wärmewerth des Wasserdampfes	36 „
Zusammen	518 Cal.

Die Differenz beider Summen oder $1141 - 518 = + 623$ Cal. ist daher von dem Werthe S unserer obigen Gleichung

abzuziehen, um den Wärmewerth V der verbrannten Substanz zu finden.

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die bedeutendste in die Rechnung eingeführte Grösse, die Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis, auf einer nicht absolut sicheren Grundlage ruht, insofern als Thomsen's Zahl 9713 Cal. das Mittel aus zwei Beobachtungen ist, von denen die eine 9547 Cal., die andere 9880 Cal. für die Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis ergab. Auf unsere Verhältnisse übertragen, ist die Zahl 1057 Cal., ein Mittelwerth der Zahlen 1039 und 1075 Cal., es kann daher auch die Zahl + 623 Cal. um ± 18 Cal. zu hoch oder zu niedrig sein, sie kann möglicher Weise in den Grenzen von + 605 und + 641 liegen.

Jedenfalls bietet aber diese ganze Berechnung die Möglichkeit, und Weiteres ist ihr Zweck nicht, der Controle einer auf experimentellem Wege zu suchenden Correctionszahl, durch welche alle aus den verschiedensten Ursachen hervorgehenden Fehler eliminirt werden können.

Führt man zwei Verbrennungen aus, bei denen alle sonstigen Bedingungen absolut gleich sind, bei denen aber die Mengen der verbrannten Substanz verschieden sind, so wird die in beiden Fällen erhaltene Menge von Wärme um so viel verschieden sein, als dem Wärmewerth der Differenz der Mengen der verbrannten Substanz entspricht. Es sei in einem Falle die Substanz = M Gramm und habe im Calorimeter W Calorien geliefert; in einem anderen Falle habe M + n Gramm Substanz W + x Calorien geliefert, so ist offenbar der Werth x Calorien dem Verbrennungswerth V von n Gramm Substanz entsprechend, oder

$$\frac{M}{n} \cdot x$$

ist der Verbrennungswerth V für M Grm. Substanz. Wird dieser von dem direct beobachteten Werth S abgezogen, so verbleibt eine Zahl, welche die Summe sämmtlicher, durch andere als den Verbrennungsprocess bewirkten, nach der positiven wie der negativen Seite hin sich geltend machenden Vorgänge umfasst.

Erhält man auf diese Weise bei der Combination einer genügenden Anzahl von verschiedenen Beobachtungen, abgeleitet aus den Verbrennungen verschiedener, in ihrem Wärmewerth sich möglichst fern stehenden Substanzen, Zahlen von genügender Uebereinstimmung, so ist man wohl berechtigt, aus diesen einen Mittelwerth zu ziehen, der als Correctionszahl von dem beobachteten Werthe von S in Abzug zu bringen ist, um damit den Verbrennungswerth der Substanz zu finden. Diese Versuche sind von uns für Zucker, Weinsäure und Naphtalin ausgeführt worden und ergaben folgende Resultate:

1) Rohrzucker.

a) Bei der Verbrennung von 1,25 Grm. Rohrzucker wurden in acht Bestimmungen für den Werth S folgende Zahlen erhalten:

5724 Cal.
5724 „
5746 „
5724 „
5767 „
5767 „
5767 „
5767 „
5767 „
5767 „

Mittel 5748 Cal.

b) Die Verbrennung von 1,5 Grm. Rohrzucker ergab in vier Bestimmungen:

6767 Cal.
6788 „
6776 „
6788 „

Mittel 6780 Cal.

c) 1,75 Grm. Rohrzucker ergaben bei fünf Bestimmungen:

7810 Cal.
7810 „
7820 „
7799 „
7810 „

Mittel 7810 Cal.

Combinirt man den Werth für S in dem Versuch sub a mit dem des Versuchs b, so ist:

a. 1,25 Grm. Rohrzucker = 5748 Cal.

b. 1,25 Grm. + 0,25 Grm. Rohrzucker = 5748 + 1032 Cal.

V. 0,25 = 1032 Cal.

und

$$\frac{1,25}{0,25} \cdot 1032 = 5160 \text{ Cal.}$$

ferner

$$5748 - 5160 = 588 \text{ Cal.}$$

Combinirt man den Versuch b mit c, so ist:

b. 1,5 Grm. Rohrzucker = 6780. Cal.

c. 1,5 + 0,25 Grm. Rohrzucker = 6780 + 1030 Cal.

V. 0,25 = 1030 Cal.

und

$$\frac{1,5}{0,25} \cdot 1030 = 6180 \text{ Cal.}$$

ferner

$$6780 - 6180 = 600 \text{ Cal.}$$

2) Weinsäure.

a) 2,50 Grm. Weinsäure ergaben in vier Bestimmungen:

4182 Cal.

4129 „

4129 „

4150 „

Mittel 4148 Cal.

b) 3,00 Grm. Weinsäure ergaben in drei Bestimmungen:

4841 Cal.

4852 „

4873 „

Mittel 4855 Cal.

c) 4,00 Grm. Weinsäure ergaben in drei Bestimmungen:

6299 Cal.

6278 „

6278 „

Mittel 6285 Cal.

Combination von a und b:

a. 2,50 Grm. Weinsäure = 4148 Cal.

b. 2,50 + 0,50 Grm. Weinsäure = 4148 + 707 Cal.

V. 0,5 = 707 Cal.

und

$$\frac{2,50}{0,5} \cdot 707 = 3535 \text{ Cal.}$$

ferner

$$4148 - 3535 = 613 \text{ Cal.}$$

Combination von b und c:

138 Stohmann: Eine calorimetrische Methode.

b. 3,00 Grm. Weinsäure = 4855 Cal.

c. 3,00 + 1,00 Grm. Weinsäure = 4855 + 1430 Cal.

V. 1,0 = 1430 Cal.

und

$$\frac{3,00}{1,00} \cdot 1430 = 4290 \text{ Cal.},$$

ferner

$$4855 - 4290 = 565 \text{ Cal.}$$

3) Naphtalin.

a) 0,8 Grm. Naphtalin ergaben in drei Bestimmungen:

8434 Cal.

8423 „

8457 „

Mittel 8438 Cal.

b) 1,0 Grm. Naphtalin gab in zwei Bestimmungen:

10383 Cal.

10389 „

Mittel 10386 Cal.

Combination a und b:

0,8 Grm. Naphtalin = 8438 Cal.

0,8 + 0,2 Grm. Naphtalin = 8438 + 1948 Cal.

V. 0,2 = 1948 Cal.,

$$\frac{0,8}{0,2} \cdot 1948 = 7792 \text{ Cal.},$$

$$8438 - 7792 = 646 \text{ Cal.}$$

Die in diesen drei Versuchsreihen gefundenen Zahlen:

1) für Zucker 588 Cal.

600 „

2) für Weinsäure 613 „

565 „

3) für Naphtalin 646 „

umfassen daher den positiven Wärmewerth der sämtlichen Prozesse, welche sich bei der Verbrennung vollziehen, nachdem der Wärmewerth der verbrannten organischen Substanz eliminirt worden ist.

Bei diesen Zahlen liegt zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Werthe 646 und 565 ein Intervall von 81 Cal. Dieses kann auf den ersten Blick so gross erscheinen, dass man sich berechtigt fühlen könnte, den Zahlen jede Bedeutung und jede Verwerthbarkeit abzusprechen. Berücksichtigt

man aber die Methode der Ermittlung, bei welcher jeder geringste Fehler sich um das Vielfache multiplicirt, so wird jenes Bedenken schwinden. Es sei beispielsweise bei der Bestimmung ein Beobachtungsfehler beim Ablesen des Thermometers von $0,01^{\circ}$ gemacht worden, so trägt dieses auf den Anfangswerth für S, von dem bei der Berechnung ausgegangen ist, 20 Cal. aus, auf das Schlussresultat kann diese Differenz aber 80—100 Cal. und mehr betragen, je nach dem Verhältniss der Differenzen der Gewichte der angewandten Substanzen. Es ist daher eher zu verwundern, dass nicht noch grössere Differenzen beobachtet worden sind, und es zeigen dieselben, dass die Prämisse, von der ausgegangen ist, richtig war, dass nämlich, wie verschieden auch die Verbrennungswärme der angewandten Substanz sei, doch stets bei Verwendung von 13,34 Grm. chloresurem Kali und unter Innehaltung derselben Versuchsbedingungen eine Wärmemenge producirt werde, die sich ausdrücken lässt durch:

$$V + v,$$

worin V der Wärmewerth der verbrannten Substanz und v eine Constante, deren Grösse dem Mittelwerth unserer Zahlen, nämlich 602 Cal. gleichgesetzt werden kann. Demnach wird also die Verbrennungswärme der untersuchten Substanz:

$$V = S - 602.$$

Vergleicht man nun noch die Zahl 602 mit der vorher durch Rechnung gefundenen Zahl 623, so ergibt sich auch hier wieder die vollkommenste Uebereinstimmung.

Auf ähnliche Weise wurde die Correctionszahl von Frankland ermittelt. Derselbe verwandte dazu einen doppelwandigen Verbrennungscylinder, dessen Innenraum mit 9,75 Grm. chloresurem Kali und Braunstein (8:1) gefüllt wurde, während der ringförmige, zwischen den beiden Wandungen befindliche Raum eine Mischung von 1 Grm. Wallrath und 9,75 Grm. chloresurem Kali und Braunstein aufnahm. Die Verbrennungswärme der Wallrathmischung war vorher bestimmt. Bei im Calorimeter ausgeführten Verbren-

nungen bewirkte die von der Wallrathmischung entwickelte Wärme die vollständige Zersetzung des im Innenraum befindlichen chlorsauren Kalis, das Calorimeterwasser enthielt nach beendigter Verbrennung keine Spur von unzersetztem chlorsaurem Kali. Das Plus an Wärme, welches bei diesen Verbrennungen, im Vergleich zu denen der blossen Wallrathmischung, erhalten wurde, musste daher der Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis und der sonstigen Prozesse entsprechen, musste daher die bei Anwendung von 9,75 Grm. chlorsaurem Kali anzubringende Correctionszahl liefern. In fünf Versuchen fand Frankland folgende Zahlen:

1.	340
2.	300
3.	375
4.	438
5.	438

Im Mittel 378

Ferner wurde die Verbrennungswärme einer Mischung von 1 Grm. Stärkemehl und 9,75 Grm. chlorsaurem Kali und Braunstein mit der Wärme verglichen, welche beim Verbrennen von 1 Grm. Stärkemehl in Sauerstoff erhalten wurde, und dabei die Zahl 326 Cal. gefunden.

Auf welche Weise die Bestimmung der Verbrennungswärme des Stärkemehles im Sauerstoff ermittelt wurde, ist nicht angegeben.

Endlich wurde noch die Verbrennungswärme von 1 Grm. Phenol mit derselben Menge von chlorsaurem Kali, wie oben, ermittelt und diese mit dem von Favre und Silbermann gefundenen Verbrennungswerthe des Phenols verglichen. Es ergab sich eine Differenz zwischen beiden von 341 Cal.

Frankland nimmt den Mittelwerth der fünf Versuche 378 Cal. als Correctionszahl an. Vergleichen wir nun auch diese mit unserer Zahl von 602 Cal. Unsere Versuche unterscheiden sich von denen Frankland's durch die verschiedene Menge des chlorsauren Kalis und ferner dadurch, dass in unseren Versuchen noch die Papierscheibchen, die zum Verschluss der Oeffnungen des Cylinders dienen, zur Ver-

brennung kommen. Um beide Zahlen mit einander vergleichen zu können, ist daher zunächst die Verbrennungswärme der Papierscheibchen von unserer Zahl 602 in Abzug zu bringen. Das Gewicht der Papierscheibchen beträgt 12,6 Mgrm., die Verbrennungswärme von 1 Grm. Cellulose 4276 Cal., die Verbrennungswärme der Papierscheibchen ist daher 54 Cal. Um diesen Betrag wird unsere Correctionszahl höher sein müssen als die Frankland's, wenn unter sonst gleichen Umständen gearbeitet wäre. Es verbleibt demnach $602 - 54 = 548$.

Frankland verwandte 9,75 Grm. chloresaures Kali, während in unseren Versuchen 13,34 Grm. gebraucht werden, es würde demnach unter Zugrundelegung unserer Beobachtungszahlen die Correctionszahl für Frankland's Versuche werden:

$$\frac{548 \cdot 9,75}{13,34} = 401 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl steht aber der Frankland'schen Durchschnittszahl sehr nahe und liegt vollständig innerhalb der von ihm direct beobachteten Werthe. Wenn man das Resultat des zweiten Versuches, welches von den übrigen am weitesten abweicht, als wahrscheinlich fehlerhaft streicht, und das Mittel aus den vier übrigen Versuchen nimmt, so erhält man die Durchschnittszahl 398 Cal., also einen Werth, der mit unseren Beobachtungen zusammenfällt.

Nach der beschriebenen Methode sind bereits die Verbrennungswärmen einer grossen Anzahl von chemischen Verbindungen festgestellt worden, deren Resultate demnächst von Herrn Assistent von Rechenberg publicirt werden sollen. Von denselben möge hier nur noch Folgendes erwähnt werden.

Die Methode ist nicht unmittelbar anwendbar für solche Substanzen, welche eine geringe Verbrennungswärme haben und leicht flüchtig sind. Bei der Verbrennung von Oxalsäure verdampft ein grosser Theil derselben im unzersetzen Zustande und greift dabei das Metall unter Bildung von Kupfersalz stark an. Dasselbe gilt von der Bernsteinsäure.

Man erhält ganz unbrauchbare Resultate bei der Verbrennung von Harnstoff und Hippursäure. Diese Körper zerfallen dabei, wenn sie für sich verbrannt werden, nicht gerade auf in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, sondern es entstehen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen. Es entweichen rothe Dämpfe in reichlicher Masse, es entsteht Salpetersäure, die ihrerseits wieder das Kupfer angreift und Metallsalz bildet. Wie weit bei diesen Processen negativ und positiv wirkende Vorgänge sich gegenseitig ausgleichen, wie weit die einen oder die anderen das Uebergewicht haben, ist absolut nicht festzustellen.

Da aber die Verbrennung des Harnstoffs die Grundlage ist, von welcher Frankland bei seiner Berechnung des Wärmewerthes der Nahrungsmittel, und, davon abgeleitet, des Arbeitswerthes derselben ausgeht, so können dessen Zahlen als exact nicht gelten.

Es lassen sich jedoch mittelst dieser Methode auch für die genannten Körper durch Anwendung eines einfachen Kunstgriffes richtige Resultate erzielen. Eine Verflüchtigung unzersetzer Oxalsäure oder Bernsteinsäure, die Bildung von Nitroverbindungen bei der Verbrennung von Harnstoff und Hippursäure findet nicht mehr statt, oder wird auf ein zu vernachlässigendes Minimum reducirt, wenn man die Verbrennungstemperatur höher legt, als dem Wärmewerth dieser Substanzen entspricht. Dies kann auf leichte Weise geschehen, indem man dem zu verbrennenden Körper eine bestimmte Menge von Naphtalin, Anthracen oder irgend einer Substanz von hohem, aber bekanntem Wärmewerth zufügt. Es werden dadurch jene Verbindungen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht und verbrennen dann gerade auf zu Kohlensäure und Wasser oder Kohlensäure, Wasser und Stickstoff.

Ueber die Wärmebindung beim Lösen von Chlor- kalium in Wasser;

von

v. Rechenberg.

(Mittheilungen des landwirthschaftlich-physiologischen Institutes der
Universität Leipzig.)

Veranlasst durch die Mittheilung von Julius Thomsen¹⁾: „Ueber Genauigkeit thermochemischer Zahlenresultate“ gebe ich in Folgendem als Bruchstück aus einer grösseren, noch nicht vollendeten thermochemischen Arbeit das Resultat meiner Untersuchung über die Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser, die unter fast genau denselben Verhältnissen ausgeführt worden ist, unter welchen J. Thomsen gearbeitet hat. Bezüglich der Methode sei auf eine später folgende Abhandlung verwiesen; als Calorimeter wurde der in vorstehender Arbeit beschriebene Apparat verwandt. Es möge zuvor betont sein, dass das Chlorkalium, gewonnen aus der Zersetzung von chlorsaurem Kali mittelst Braunstein, völlig rein war und nur vollständig wasserfrei verwendet wurde. Zur Berechnung der Resultate wurden die Gleichungen aufgestellt:

$$s = [(G + g)w + W] [t_a - t_z]$$

und

$$S = \frac{s}{g} \cdot 74,6,$$

in welchen Gleichungen bedeutet:

- t_a : die Anfangstemperatur,
- t_z : die Endtemperatur,
- $t_a - t_z$: den Temperaturintervall,
- G: das Gewicht des Wassers = 2000 Grm.,
- w: die spezifische Wärme der Lösung für G:g. Sie ist nach J. Thomsen²⁾ = 0,97 und nach A. Winkelmann³⁾ = 0,973,
- W: den Wärmewerth des Apparates = 128,

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2183.

2) Pogg. Ann. 142, 337.

3) Daselbst 149, 21.

144 v. Rechenberg: Wärmebindung beim Lösen

s: den Wärmeeffect für g,

S: den Wärmeeffect für 1 Mol. Chlorkalium.

Ausdrücklich muss bemerkt werden, dass die Werthe von s und S nur unter den angegebenen Verhältnissen gelten sollen, nämlich für das Gewichtsverhältniss der Lösung 2,07% und für die Temperatur von ca. 17—20°. Für die folgende Versuchstabelle sei noch hinzugefügt, dass S die Temperatur der umgebenden Luft bezeichnet, und dass ich nach dem Vorgange aller früheren thermochemischen Untersuchungen unter einer Calorie die Wärmemenge verstehe, welche erforderlich ist, um 1 Grm. Wasser um 1° in der Temperatur zu erhöhen.

Versuchstabelle.

No.	T.	t _a	t _z	t _a - t _z	w = 0,97		S im Mittel für	
					s	S	w = 0,97	w = 0,973
					Cal.	Cal.	Cal.	Cal.
1	16 ^o ,6	17 ^o ,075	15 ^o ,900	1 ^o ,175	- 2477	- 4459	} - 4421	} - 4434
2	18,1	18,685	17,535	1,150	- 2424	- 4364		
3	19,8	20,300	19,125	1,175	- 2477	- 4459		
4	19,6	20,125	18,975	1,150	- 2424	- 4364		
5	19,4	19,915	18,745	1,170	- 2467	- 4442		
6	19,2	19,840	18,665	1,175	- 2477	- 4459		
7	19,3	19,905	18,745	1,160	- 2446	- 4402		

Wie die Tabelle zeigt, ist in Folge von Beobachtungsfehlern die grösste Differenz 0^o,025, welche für S einer Differenz von 95 Cal. entspricht. Zur Beurtheilung, zu welchen Differenzen hier Fehlerquellen führen können, Fehlerquellen, die zwar durch die grösste Sorgfalt sehr verringert, doch nie ganz vermieden werden können, führe ich die Resultate verschiedener Forscher an. Die Tabelle ist so angelegt, dass zu den Daten eines jeden Forschers der für genau dieselben Verhältnisse geltende Wärmeeffect daneben gesetzt ist, welcher aus den von A. Winkelmann¹⁾ gegebenen Relationen nach der Voraussetzung von mir berechnet worden ist, dass bei gleichem Gewichtsverhältnisse der Lösung mit steigender Temperatur der Wärmewerth proportional abnimmt. Dass diese Voraussetzung eine erfahrungsgemäss

1) Pogg. Ann, 149, 1.

zutreffende ist, möge zuvor eine Vergleichung zeigen von Werthen, die von A. Winkelmann theils direct gefunden, theils nach seinen gegebenen Formeln berechnet sind mit solchen, welche ich nach obiger Voraussetzung berechnet habe.

No.	Temperatur.	Lösungsverh.	Wärmeeffect für 1 Grm. KCl	
			von A. W. an- gegeben.	von mir be- rechnet.
1	28 ^o ,111	3,04 0/0	— 54,4 Cal.	— 54,6 Cal.
2	56,292	„	— 42,48 „	— 42,2 „
3	6,166	11,6 0/0	— 59,13 „	— 59,30 „
4	26,692	„	— 52,44 „	— 52,09 „

Da A. Winkelmann in seiner Abhandlung für jedes Lösungsverhältniss die betreffenden Wärmewerthe von 0^o und von 50^o angegeben hat, konnte die Berechnung für alle Verhältnisse durchgeführt werden.

	Tempe- ratur.	Lösungs- verhältniss.	Wärme- effect für 1 Molekül.		Für angege- bene Temp. u. Lösungsw. Dasselbe nach A. W. berechnet.	Differenz.
			Cal.	Cal.		
1	J. Thomsen ¹⁾	18 ^o	2,07	— 4440	— 4455	15
	„ ²⁾	18 ^o	2,07	— 4413	— 4448	42
2	v. Rechenberg ³⁾	17—20 ^o	2,07	— 4425	— 4476 ⁶⁾	23
3	Berthelot ⁴⁾	nicht genannt	1—2	— 4190	— 4331	286
4	Favre u. Valson ⁴⁾	15 ^o	7,45	— 4462	— 3905	131
5	Rüdorff ⁵⁾	13 ^o	28,6	— 3291	—	614
6	A. Winkelmann	0 ^o	2,07	— 5142	—	—
7	„	50 ^o	2,07	— 3364	—	—

Hiernach ist Uebereinstimmung zwischen den Werthen von J. Thomsen, A. Winkelmann und dem meinigen.

1) Dies. Journ. [2] 11, 140.

2) Daselbst [2] 17, 166.

3) Compt. rend. 77, 26

4) Daselbst 77, 802.

5) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 68.

6) Für die Berechnung ist die Temperatur 18^o angenommen.

Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes;

von

Th. Thomsen.

Man hat schon lange gewusst, dass das Holz der Bäume, selbst wenn es mit neutralen Lösungsmitteln ausgezogen worden ist, der Zusammensetzung nach wesentlich von der Cellulose abweicht, wie diese in der Baumwolle, dem Hollundermark u. dgl. vorkommt. Denn schon im Jahre 1839 gab Payen¹⁾ an, dieser Stoff enthalte 44 Proc. Kohlenstoff, das Holz aber 54 Proc., ferner, dass die Holzsubstanz ausser der Cellulose eine incrustirende Substanz enthalte, welche sich mit Salpetersäure ausziehen lasse. Ob nun gleich der Kohlenstoffgehalt des Holzes vielen Analysen zufolge nur äusserst selten die angegebene Grösse erreicht, so ist es doch keinem Zweifel unterworfen, dass diese incrustirende Substanz verhältnissmässig reich an Kohlenstoff sein muss. Ueber ihre Natur giebt es aber sehr verschiedene Angaben, indem Einige sie als ein Gemenge mehrerer Körper betrachten (Payen unterscheidet dieser 4, welche sich in verschiedener Weise gegen die Lösungsmittel verhalten), während Andere die incrustirende Substanz als einen reinen Stoff betrachten und ihr eine chemische Formel geben, so wie noch im Jahre 1857 Schulze²⁾, und J. Erdmann³⁾ spricht im Jahre 1867 dieselbe Ansicht aus, ja drückt sogar mit einer Formel die Zusammensetzung des mit verdünnter Essigsäure und neutralen Lösungsmitteln gereinigten Holzes des „Pinus abies“, welches er „Glykolignose“ nennt, aus.

Dass es so verschiedene Ansichten über die Natur der incrustirenden Substanz giebt, ist wohl zum Theil dadurch verursacht, dass man zur Untersuchung so kräftig wirkende chemische Mittel verwendet hat, dass die Bestandtheile des

1) Compt. rend. 8, 51.

2) Chem. Centr. 1857.

3) Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. 5, 223.

Holzes dadurch in verschiedener Weise verändert worden sind. Ich glaube aber hinzufügen zu können, dass man überhaupt zu allgemeine Schlüsse gezogen hat, indem der grosse Unterschied, welchen die verschiedenen Holzarten auch in chemischer Beziehung zeigen, nicht hinreichend beachtet worden ist. Als ich vor einigen Jahren mit Birkenholz experimentirte, überraschte mich die grosse Menge, welche sich in kalter verdünnter Natronlauge löst und aus der Lösung wieder ausfällt, wenn diese mit einer verdünnten Säure übersättigt oder mit Alkohol vermischt wird, und ich fühlte mich dadurch aufgefordert, dieses Verhältniss näher zu untersuchen. Weil das Tannenholz sich ganz anders verhielt, indem es fast gar nicht von der Natronlauge angegriffen wird, glaubte ich eine dem Birkenholze eigenthümliche Substanz gefunden zu haben und arbeitete daher anfangs hauptsächlich mit dieser Holzart; erst später wurde es mir klar, dass ich hier gleich Repräsentanten zweier Gruppen von Holzarten getroffen hatte, welche nicht nur in botanischer, sondern auch in chemischer Beziehung wesentlich verschieden sind. Dieses Verhältniss ist, so weit mir bekannt, früher noch nicht mit Bestimmtheit hervorgehoben worden, und ich glaube, dass diesem Umstande ein wesentlicher Antheil an der Verschiedenheit der Angaben über die Zusammensetzung des Holzes zuzuschreiben ist. Wie oben bemerkt, ist es aber wahrscheinlich, dass auch die verschiedene Anwendung kräftig wirkender Agentien hier einen Einfluss ausgeübt hat. Ich habe deshalb bei den unten beschriebenen Versuchen das Holz immer bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und, so weit möglich, ohne Anwendung von Säuren. Vielleicht wird die Untersuchung des Holzes sich in dieser Weise nicht beendigen lassen; aber es wird aus den unten angeführten Versuchen hervorgehen, dass sich die Scheidung wenigstens theilweise auf diesem Wege bewerkstelligen lässt; eine Elementaranalyse der Extracte und Reste wird dann weitere Andeutungen liefern können. Es ist mir u. A. durch diese Behandlungsweise gelungen, durch verdünnte Natronlauge aus dem Holze der verschiedenen Laubbäume wechselnde, immer aber sehr bedeutende Mengen (8—26 Proc.) einer mit

der Cellulose isomeren Substanz auszuziehen; diese Verbindung, welche sich in ihren Eigenschaften am nächsten den unlöslichen Gummiarten anschliesst, werde ich vorläufig als „Holzgummi“ bezeichnen, ob es sich gleich in mehreren Beziehungen von der gewöhnlichen Gummisäure unterscheidet. Die Isomerie mit der Cellulose ermöglicht, dass die Menge des Holzgummis bei constanter Zusammensetzung der Holzmasse bedeutend variiren kann, und es lassen sich in der That trotz der ziemlich übereinstimmenden Resultate, welche die Elementaranalyse der verschiedenen Holzarten giebt, wesentliche chemische Unterschiede constatiren, welche vielleicht einen Beitrag zur Erklärung gewisser physikalischer Unterschiede liefern können.

In der nicht sehr reichhaltigen chemischen Literatur, welche die Zusammensetzung des Holzes bespricht, habe ich nur eine Arbeit gefunden, die mit der von mir gewählten Untersuchungsmethode einigermaassen übereinstimmt und auch im Wesentlichen dasselbe Resultat gegeben hat, die aber merkwürdiger Weise fast gar nicht berücksichtigt worden ist. Es ist dies eine Untersuchung von Poumarède und Figuier¹⁾ über die Cellulose und eine diese im Holzkörper begleitende „Pektinsubstanz“²⁾, im Jahre 1847 veröffentlicht. Geraspelttes Holz von Pappel und Buche wurde mit kaltem und siedendem Wasser gewaschen und darauf 24 Stunden lang mit Seifensiederlauge in Berührung gelassen. Die alkalische Flüssigkeit wurde verdünnt, sorgfältig vom Bodensatz abgegossen und mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Durch den Einfluss des gebildeten Chlornatriums setzte sich die gallertartige Substanz leicht ab. Nach gehörigem Waschen mit destillirtem Wasser wurde sie in schwacher Natronlösung aufgelöst. Die filtrirte Flüssigkeit wurde von Neuem durch Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether

1) Journ. Pharm. 12, 81. — Dies. Journ. 42, 25. — Ann. Chem. Pharm. 64, 387.

2) Nach Frémy werden aus dem Holze durch verdünnte Kalilauge Tannin, Albumin- und Pektinstoffe ausgezogen. (Compt. rend. 48, 864.)

ausgezogen und darauf getrocknet. Zuletzt wurde er abermals in schwach ammoniakalischem Wasser gelöst, mit Essigsäure und Alkohol gefällt und nochmals mit Alkohol und Aether ausgezogen. Die so dargestellte Substanz enthielt keinen Stickstoff, und die Analyse zeigte die Zusammensetzung der Cellulose. In warmem Wasser zertheilte sie sich nach einiger Zeit und bildete eine schleimige Flüssigkeit; durch Jod wurde sie nicht gefärbt. Kali und Natron löste sie leicht auf; aus dieser Lösung wurde sie durch Säuren gallertartig niedergeschlagen. „Um alle ihre Eigenschaften kurz zusammenzufassen, braucht man nur zu sagen, dass sie alle Eigenschaften des Pektins oder der pektischen Säure besitzt.“

Diese „Pektinsubstanz“ ist derselbe Körper, den ich in der vorliegenden Arbeit näher untersucht habe, und die Isomerie mit der Cellulose stimmt ebenfalls mit meinen Resultaten überein. Wie oben bemerkt, ist aber die Arbeit von Poumarède und Figuier von späteren Forschern fast unbeachtet geblieben, vielleicht weil die Verfasser, auf einige Analysen von Pektin mit grossen Aschemengen fussend, die genannte Substanz als einen Pektinkörper betrachten, eine Ansicht, die sogleich von Fremy verworfen wurde.

Uebrigens sind die Pektinkörper in der chemischen Literatur nicht selten als Kohlehydrate betrachtet worden. Noch im Jahre 1877 fragt E. Reichardt in einer längeren kritischen Abhandlung über die Gruppe der Pektinkörper¹⁾, ob die Pektinkörper nicht als Kohlehydrate zu betrachten sind; er erinnert u. A. daran, dass die von Fremy²⁾ aus Rüben dargestellte Metapektinsäure (Cellulosesäure) von Scheibler³⁾ mit der Arabinsäure identisch gefunden worden ist („die Metapektinsäure bildet ja bei den Untersuchungen und Beweisen der Pektinkörper gewissermaassen den Kern“), und er bespricht gleichfalls die genannte Arbeit von Poumarède und Figuier, woraus er schliesst, dass die gallert-

1) Archiv der Pharmacie 7, 116.

2) Compt. rend. 48, 202; 49, 561.

3) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 612.

artige Substanz dieser Forscher Scheibler's Arabinsäure sei, eine Ansicht, die doch kaum berechtigt ist.

Vorläufige Versuche.

Die ersten mit gesiebten Sägespänen aus Birkenholz angestellten Versuche bezweckten eine Untersuchung des Bestandtheiles des Holzes, welcher sich in kalter verdünnter Natronlauge löst und aus der Lösung wieder ausfällt, wenn diese mit verdünnten Säuren übersättigt oder mit 1 bis 2 Volumen Alkohol vermischt wird. Die Späne wurden 24 Stunden mit Natronlauge von spec. Gew. 1,1 hingestellt, wonach das Gemisch mit so viel Wasser verdünnt wurde, dass es sich durch Papier filtriren liess. In dieser Weise erhielt ich eine braune Flüssigkeit, die sich beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure trübte und nach einiger Zeit einen weisslichen Niederschlag absetzte; mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt gab der Natronextract sehr schnell einen Niederschlag, Thonerdehydrat ähnlich, doch von unreiner Farbe und nicht homogen. Dem Aussehen nach war der durch Schwefelsäure gebildete Niederschlag am reinsten, allein die Fällung durch Schwefelsäure erwies sich unpraktisch, weil das Auswaschen nicht beendigt werden konnte, ohne dass sich das Filtrat nach einiger Zeit trübte; mit Alkohol aber war die Fällung leicht und schnell, und das Gemenge liess sich leicht bei gewöhnlichem Luftdruck filtriren. Der Niederschlag war sehr beträchtlich; er betrug, nachdem er auf einem gewogenen Filter mit verdünntem Alkohol gewaschen und darauf bei 100° getrocknet worden war, ca. 15 Procent der Holzmasse. Die Substanz verhielt sich, sowohl in der ursprünglichen Natronlösung, als auch wenn sie wieder gelöst wurde, ungefähr wie Gummi; das Nähere hierüber wird aber im letzten Abschnitte dieser Abhandlung besprochen werden.

Ein anderer Theil der Birkenspäne wurde mit Ammoniakwasser behandelt. Es war nämlich von Interesse, zu versuchen, ob von dem Alkali andere Substanzen gelöst werden als die, welche wieder durch Alkohol oder Säuren

gefällt werden, und diese Frage würde am leichtesten durch Anwendung des flüchtigen Alkalis beantwortet werden können, insofern dieses sich gegen das Holz in derselben Weise wie die Natronlauge verhielt. Das war aber nicht der Fall. Das Ammoniakwasser lieferte eine braune Lösung, die im Wasserbade eingetrocknet ein braunschwarzes Residuum hinterliess, dessen Menge ca. 5 Proc. der angewendeten Holzmasse betrug, also viel weniger, als von Natronlauge gelöst wird. Aus diesem Resultate schien hervorzugehen, dass die in Natronlauge lösliche, nicht homogene Substanz sich durch vorherige Behandlung der Holzmasse mit Ammoniak so theilen liesse, dass eine darauf folgende Behandlung mit Natronlauge einen reineren Extract geben könnte, welche Vermuthung durch einen directen Versuch bestätigt wurde. Die Späne, welche zu diesem Versuche verwendet wurden, waren mit Wasser, Alkohol und Aether ausgesüsst und darauf an der Luft getrocknet. 177 Grm. wurden 24 Stunden mit Ammoniakwasser hingesezt und demnächst durch oftmaliges Decantiren ausgewaschen; der sehr feuchte Rest wurde mit 1 Liter Natronlauge von spec. Gew. 1,19 24 Stunden hingesezt und das Gemisch dann mit Wasser bis zu einem Volum von ca. 5 Liter versetzt. Die Lösung, welche sich nach einiger Zeit klar abnehmen liess, war fast ungefärbt, nahm aber nach und nach eine hellgelbe Farbe an; mit Schwefelsäure und mit Alkohol gab sie rein weisse Niederschläge.

Mit der so gewonnenen Natronlösung wurden folgende Versuche angestellt:

1) 20 Ccm. wurden mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss gesättigt. Der Niederschlag, filtrirt, gewaschen bis zur Trübung des Filtrats (s. oben) und bei 100° getrocknet, wog 0,065 Grm. und hinterliess beim Verbrennen 0,0035 Grm. Asche.

2) 20 Ccm. wurden mit 20 Ccm. Alkohol von 97% gefällt und 100 Ccm. Alkohol von 50% hinzugesetzt. Der Niederschlag, filtrirt, mit Alkohol von 50% gewaschen und bei 100° getrocknet, wog 0,066 Grm. und hinterliess 0,005 Grm. Asche.

Aus diesen übereinstimmenden Grössen berechnet sich die Menge des Holzgummis in den lufttrocknen Birkenspänen zu ca. 9 Proc.

3) 500 Ccm. wurden mit 600 Ccm. Alkohol von 90% gefällt. Der Niederschlag wurde filtrirt und mit Alkohol von 50% gewaschen, bis 97½

Proc. der Natronmenge durch Titiren im Filtrat gefunden waren; dann in ein geräumiges Gefäss gebracht und mit 50^o/_o Alkohol ausgerührt, wieder filtrirt und mit 50^o/_o Alkohol gewaschen, bis 50 Ccm. des letzten Filtrats, mit einem Tropfen 5 proc. Schwefelsäure versetzt, saure Reaction annahm. Schliesslich wurde der Niederschlag mit 90^o/_o Alkohol gewaschen, vom Filter mit 97^o/_o Alkohol abgespült und im Wasserbade getrocknet. Er hinterliess einen gelblichen, gummiähnlichen Rest, welcher sich schwierig pulvern liess. Ein Theil dieser Substanz wurde, bei 100^o getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,296 Grm. gaben:

Kohlensäure	0,464 Grm.	
Wasser	0,164	„
Asche	0,012	„ = 4,1 ^o / _o .

Wenn man die Asche schlechthin von der angewendeten Stoffmenge abzieht, berechnet sich die Zusammensetzung zu

Kohlenstoff	44,6 Proc.
Wasserstoff	6,4 „

vorausgesetzt aber, dass der Körper als Natriumverbindung zugegen ist:

Kohlenstoff	44,0 Proc.
Wasserstoff	6,3 „

Die Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt:

Kohlenstoff	44,44 Proc.
Wasserstoff	6,17 „

Aus dieser Zusammensetzung, mit den oben berührten Eigenschaften zusammengehalten, schien somit hervorzugehen, dass der hier besprochene Körper ein Kohlehydrat, zunächst eine Gummiart, sei (Aschenbestandtheile enthaltend, die sich mit verdünntem Alkohol nicht ausziehen lassen); allein die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_{10}O_5$ (so wie sie auch im Folgenden gefunden worden ist), während man der Arabinsäure, bei 100^o getrocknet, die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ giebt.

Quantitätsbestimmungen in verschiedenen Holzarten.

Die oben besprochenen vorläufigen Versuche waren mit Sägespänen angestellt; völlig zuverlässige Resultate liessen sich aber natürlich nur durch Anwendung des Holzes selbst erreichen. Bevor ich auf diese Weise in etwas grösseren Dimensionen zu arbeiten begann, habe ich doch erst eine grössere Anzahl von Holzproben einer Untersuchung unter-

worfen, um zu ermitteln, ob sie ebenso wie die Birke einen Körper enthielten, der in der oben angegebenen Weise sich in verdünnter Natronlauge löst und sich aus der Lösung wieder durch Alkohol oder durch Uebersättigen mit verdünnten Säuren ausscheiden lässt, und um eventuell diesen Körper aus verschiedenen Holzarten darzustellen.

Zu den Untersuchungen benutzte ich Stämme und ältere Zweige aus verschiedenen Bäumen, grösstentheils im vorhergehenden Winter gefällt.¹⁾ Zur vorläufigen Orientirung wurden aus jeder Holzprobe mit dem Trittböhrer 3 kleinere Proben (à ca. 0,2 Grm.) in verschiedener Entfernung von der Axe genommen. Diese Proben wurden mit verdünnter Natronlauge 24 Stunden hingesezt, die klare Flüssigkeit dann abgegossen und in zwei Portionen getheilt, deren eine mit verdünnter Schwefelsäure, die andere mit Alkohol gefällt wurde. In dieser Weise erhielt ich eine Reihe zum grössten Theile gefärbter Niederschläge, deren verschiedene Mengen eine vorläufige Andeutung des Gehaltes der entsprechenden Holzproben an Holzgummi gaben. Nach der Menge des durch Schwefelsäure hervorgebrachten Niederschlages schienen die Proben sich folgender Weise zu rangiren:

Birke, Esche, Erle, Kirschbaum, Weissbuche, Eiche, Birnbaum, Buche, Ulme, Weide, Rosskastanie, Ahorn, Fichte,

indem die Birke den grössten Niederschlag, der Ahorn den geringsten gab und die Fichte nur eine Spur.

Nach der Menge des durch Alkohol hervorgebrachten

¹⁾ Frisch gefälltes Holz hat mir nicht zur Verfügung gestanden. Um zu entscheiden, ob der Aufbewahrung kein wesentlicher Einfluss auf die Resultate zuzuschreiben sei, habe im Monat Mai 1878 eine der im Sommer 1877 geraspelten und untersuchten Proben einer neuen Untersuchung unterworfen („Esche aus der Mitte“). Die Probe, welche in einem verschlossenen Glase aufbewahrt worden war, zeigte, auf die S. 159 angegebene Weise behandelt, eine Holzgummimenge von 12,5 Proc. der trocknen Holzmasse, während $\frac{3}{4}$ Jahre früher 12,3 Proc. gefunden waren.

Niederschlag schienen die Proben sich folgender Weise zu rangiren:

Eiche, Birke, Weissbuche, Erle, Kirschbaum, Buche, Birnbaum, Ahorn, Esche, Weide, Ulme, Rosskastanie, Fichte.

Auch hier war der Niederschlag bei der Fichte verschwindend klein.

Eine Vergleichung der Niederschläge, welche die drei Proben derselben Holzart absetzten, zeigte fast überall, dass der Niederschlag desto beträchtlicher war, in je grösserer Nähe der Axe die Probe genommen war.

Zur Quantitätsbestimmung wurden kreisrunde Scheiben ausgesägt, die darauf nach einem Diameter getheilt wurden; aus diesen wurden je zwei Proben ausgeraspelt, die eine in der Nähe der Axe („Mitte“), die andere in der Nähe der Peripherie („Peripherie“). Von den einzelnen Proben wurden gleichzeitig 2 Portionen (à ca. 1 Grm.) abgewogen, wovon die eine zur Feuchtigkeitsbestimmung bei 100°¹⁾ angewendet wurde, während die andere mit Wasser 24 Stunden hingesezt wurde, dann auf dem Filter successive mit 1) Wasser, 2) Alkohol, 3) Aether, 4) Alkohol, 5) Wasser, 6) Ammoniakwasser und 7) mit Wasser gewaschen. Der Rest wurde vom Filter in einen kleinen Kolben gebracht, mit 30—50 Ccm. verdünnter Natronlauge, gegen die Luft geschützt, 24 Stunden hingesezt und darauf zu einem bestimmten Volum, gewöhnlich zu 200 Ccm., mit Wasser verdünnt. Eine abgemessene Quantität der filtrirten Flüssigkeit wurde mit ihrem doppelten Volum²⁾ Alkohol gefällt, auf einem gewogenen Filter mit 62% Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen.

Die Feuchtigkeitsmengen variirten von 11,0 bis 25,3 Proc. Berechnet für 100 Gewichtstheile des bei 100°

1) Da ich fast immer bei 100° constantes Gewicht erhielt und die vorliegende Aufgabe nicht die äusserste Genauigkeit verlangt, habe ich überall die Wassermenge in dieser Weise bestimmt.

2) Wie es aus späteren Versuchen (S. 163 Anm.) hervorgeht, genügt eine weit geringere Alkoholmenge.

getrockneten Holzes sind die Mengen von Holzgummi:

	Peripherie.	Mitte.
Birke, No. 1	13,9	19,7
Buche, alte, No. 1	8,2	15,9
Buche, junge, No. 2	11,9	11,3
Buche, junge, No. 3	13,8	15,9
Esche	9,7	10,7
Ulme	8,9	12,0
Eiche	(14,4)	10,7
Kirschbaum	19,3	15,4

Bei der Fichte betrug der Niederschlag weniger als 0,8 Proc., und eine amerikanische Tanne gab weniger als 0,5 Proc.; diese Niederschläge hinterliessen zudem ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes als Asche beim Verbrennen. In diesen Nadelhölzern scheint demnach das Holzgummi zu fehlen oder wenigstens nur in verschwindend kleiner Menge aufzutreten.

Auch das Holzgummi, sowie es aus dem Holze der Laubbäume in der angeführten Weise dargestellt ist, enthält Aschenbestandtheile (vgl. S. 152 und 161), und die oben angeführten Grössen sind demnach Maxima. Es kann auch hier bemerkt werden, dass desorganisirtes Amylum, vom Amylum im Holze herrührend, das so gewonnene Holzgummi begleiten kann. Die zu den Versuchen verwendeten Proben sind aber zum Theil amyulfrei, zum Theil enthalten sie das Amylum in so geringer Menge, dass diese Substanz, in der Natronlauge gelöst und wieder (in verändertem Zustande) mit Alkohol ausgefällt, die Menge des Niederschlages nicht bemerkbar vergrössern kann. Eine der Proben („Eiche, Peripherie“) hat doch eine Ausnahme gemacht, indem sie das Amylum in so grosser Menge enthält, dass die gefundene Menge des Holzgummi in diesem Falle viel zu hoch ausfällt.¹⁾

¹⁾ Vielleicht wird man im Stande sein, mittelst der Jodreaction und einer colorimetrischen Vergleichung mit Amylum in Natronlauge

Die beim Verbrennen des Holzgummis hinterlassene Asche enthielt Kalk, wahrscheinlich auch Natron von der zur Darstellung angewendeten Natronlauge.¹⁾

Die mit Bohrproben angestellten Versuche hatten gezeigt, dass die Menge des Niederschlages in der Richtung gegen die Axe steigend ist, und dieses vorläufige Resultat findet in den oben angeführten Grössen seine Bestätigung, indem nur die für das Kirschenholz gefundenen Zahlen ein bestimmtes Steigen in entgegengesetzter Richtung erweisen.²⁾ Wenn es als Regel gilt, dass die Jahresringe desto reicher an Holzgummi sind, je näher sie an der Axe liegen, müssen die äusseren Partien des Holzes alter Bäume an dieser Substanz verhältnissmässig arm sein. So verhielt sich auch die oben untersuchte Probe eines hundertjährigen Buchenstammes im Vergleich mit zwei jüngeren Stämmen (No. 2 und No. 3), und dasselbe Resultat ging aus Versuchen hervor, die ich, um diese Frage weiter zu verfolgen, mit zwei jungen Stämmen von Birken angestellt (No. 2 und No. 3, wovon der letzte am jüngsten war). Eine Vergleichung dieser Proben mit der oben untersuchten Probe eines alten Stammes (No. 1) zeigte den folgenden procentischen Gehalt an Holzgummi:

gelöst eine Correction einzuführen. Das in Natronlauge gelöste Amylum giebt ja wieder eine blaue Färbung mit Jod, wenn es in verändertem Zustande mit Alkohol ausgefällt wird, oder wenn die Lösung angesäuert wird. Selbst die in $1\frac{1}{2}$ Jahren aufbewahrten Natron-extracte der oben genannten Proben ergaben, auf diese Weise untersucht, Resultate, die mit der directen Untersuchung der Holzproben übereinstimmten. — Wenn man zur Darstellung des Holzgummis ein amyllumhaltiges Material benutzen will, wird sich das Amylum wahrscheinlich durch vorhergehendes Schlämmen der fein zertheilten Holzmasse entfernen lassen.

¹⁾ Nach Frank (dies. Journ. 95, 479) wird der Pflanzenschleim, wenn er mit Kalilauge vermischt ist, durch Alkohol als Kaliumverbindung gefällt. Neubauer (dies. Journ. 62, 193) giebt an, dass eine Lösung von Arabin in Kalilauge durch Alkohol als die Verbindung $\text{KO} \cdot 3 \text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$ gefällt wird.

²⁾ Ueber die Peripherieprobe der Eiche, siehe S. 155.

	Peripherie.	Mitte.
Birke No. 1	13,9	19,7
Birke No. 2	15,9 ¹⁾	—
Birke No. 3	24,9	26,4

Unter den bisher untersuchten Holzarten wird somit das Holzgummi am vortheilhaftesten aus jungem Birkenholze sich darstellen lassen.

Wird nun die ganze Stoffmenge, welche die Natronlauge aus der mit neutralen Lösungsmitteln und Ammoniak behandelten Holzmasse löst, durch Alkohol wieder gefällt?

Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, diese Frage direct zu beantworten²⁾; in einigen der oben erwähnten Versuchen habe ich aber den von der Natronlauge hinterlassenen Rest, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, gewogen und auch die Verdampfungsrückstände der verschiedenen Extracte (mit Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniakwasser) bestimmt. Diese Grössen habe ich ebenso, wie die Mengen von Holzgummi als Procente des bei 100° getrockneten Holzes berechnet, und bei der Addition dieser Zahlen, welche alle ein wenig zu hoch sind (die Verdampfungsrückstände,

¹⁾ Zwei vollständige Extractionsversuche (Behandlung zweier Portionen des geraspelten Holzes mit Wasser, Alkohol, Aether u. s. w.) in etwas verschiedener Weise ausgeführt, gaben 15,8 und 15,9, eine Uebereinstimmung, welche für die Verwendbarkeit der Methode bei Quantitätsbestimmungen spricht.

²⁾ Eine directe Untersuchung der Bestandtheile, welche sich in Natronlauge lösen, durch Alkohol aber nicht wieder ausgefällt werden, liesse sich vielleicht durch eine Dialyse bewerkstelligen. Diallytische Untersuchungen scheinen überhaupt in dergleichen Arbeiten sehr verwendbar zu sein. Nach der Angabe von Graham wird das gummisaure Kali durch Dialyse gespaltet, indem Kali oder kohlen-saures Kali durch die Membran geht, die Gummisäure aber zurückgehalten wird. Ich habe dieses Verfahren mit einem kleinen Theile der S. 151 besprochenen Lösung des Holzgummi in Natronlauge versucht und nach 72 Stunden das Dialysat als eine trübe Flüssigkeit gefunden von neutraler Reaction, die sich beim Sieden klärte und mit basisch essig-saurem Bleioxyd einen starken Niederschlag gab.

weil die in bedeutender Menge angewendeten Lösungsmittel selbst einen kleinen Rückstand hinterlassen, und die Mengen von Holzgummi, weil diese Substanz wahrscheinlich einen Theil des verwendeten Natrons enthält), sollte die Summe wenigstens 100 sein, wenn Nichts als das Holzgummi von der Natronlauge gelöst wurde. Das Resultat war aber:

	Verdampfungs- rückstände.	Holz- gummi.	Rückstand nach der Behandlg. mit Natron.	Summe.
Buche No. 2 (Mitte)	5,1	11,3	78,0	94,4
„ „ (Peripherie)	5,2	11,9	77,4	94,5
Buche No. 3 (Mitte)	9,0	15,9	71,1	96,0
„ „ (Peripherie)	6,1	13,8	76,8	96,7
Birke No. 2 (Peripherie)	5,2	15,9	73,0	94,1

Es scheinen somit Stoffe von der Natronlauge gelöst zu werden, die nicht wieder ausfallen, wenn die Lösung mit ihrem doppelten Volum Alkohol versetzt wird.

Das Holzgummi, welches sich in sehr beträchtlicher Menge in den Laubhölzern findet, in den Nadelhölzern aber zu fehlen scheint, ist ein Bestandtheil der sogenannten „incrustirenden Substanz“, welche somit kein homogener Körper sein kann. Und wenn man es einem Gehalt an incrustirender Substanz zuschreibt, dass das Holz eine beträchtlich grössere Kohlenstoffmenge als die Cellulose enthält, kann dieser Umstand wenigstens von dem Holzgummi nicht herühren. Es war demnach wahrscheinlich, dass der nach der Behandlung der Holzmasse mit Natronlauge und Auswaschen mit Wasser zurückbleibende Rest einen beträchtlichen Antheil der unbekanntenen kohlenstoffreichen Substanz enthielte und auch im Ganzen reicher an Kohlenstoff wäre als die Cellulose. Die Analyse lieferte für den bei 100° getrockneten Rest die folgenden Zahlen:

Rest von der Buche No. 1 (Mitte) ¹⁾	Kohlenstoff	48,1 Proc. ²⁾
	Wasserstoff	6,0 „
„ von der Esche (Mitte)	Kohlenstoff	48,1 „
	Wasserstoff	6,1 „
„ vom Kirschbaum (Peripherie)	Kohlenstoff	47,3 „
	Wasserstoff	5,9 „

Dass die Cellulose nur ungefähr die Hälfte des besprochenen Restes ausmacht, geht aus den folgenden Grössen hervor, welche nach der Methode von Schulze³⁾ und Henneberg⁴⁾ gefunden wurden. (Der Rest wurde in ca. 12 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,16 behandelt.)

Rest von Buche (Mitte) enthielt	51,0 Proc. Cellulose.
„ „ Esche (Mitte) „	53,9 „ „
„ „ Kirschbaum (Peripherie) enthielt	55,5 „ „
„ „ Birke No. 2 (Peripherie) „	57,0 ⁵⁾ „ „

Hieraus könnte vielleicht die Zusammensetzung der der Cellulose anhängenden kohlenstoffreichen Substanz annäherungsweise berechnet werden; wahrscheinlich ist aber die angewendete Methode zur Cellulosebestimmung nicht so genau, dass sie sich in dieser Weise benutzen lässt.

Darstellung des Holzgummi.

Zur Darstellung grösserer Mengen ist das für die Quantitätsbestimmung angewendete Verfahren ziemlich zeitraubend und kostbar, und ich habe deshalb gesucht, die Methode zu vereinfachen, indem ich die Behandlung mit neutralen Lösungsmitteln weggelassen habe. Das

¹⁾ Diese Reste hatten ein verschiedenes Aussehen, indem die Buche einen grauen, die Esche einen sehr hellen und das Kirschenholz einen sehr dunkel gefärbten Rest lieferte.

²⁾ Glykolignose (S. 146) enthält nach Erdmann 48,3 Proc. Kohlenstoff und 6,4 Proc. Wasserstoff.

³⁾ Chem. Centr. 1857.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 130.

⁵⁾ Diese letzte Grösse wurde aus der Cellulosemenge des Holzes, die als Mittel von 2 Versuchen zu 41,6 bestimmt wurde, und der in der Tabelle S. 158 angegebenen Zahl 73,0 berechnet.

Ammoniakwasser kann nicht weggelassen werden, was schon aus der unreinen Farbe hervorgeht, womit sich das Holzgummi aus einem Natronextracte des unbehandelten Holzes niederschlägt. Dem Aussehen nach ist die Substanz, welche man nach diesem abgekürzten Verfahren darstellt, mit der nach der vollständigen Bereitungsweise dargestellten identisch; um aber die Frage durch Zahlen zu untersuchen, habe ich eine Reihe von Bestimmungen nach dieser abgekürzten Methode ausgeführt, die sich den oben (S. 155) angeführten Bestimmungen anschliessen. Eine Vergleichung beider Reihen giebt folgende Mengen von Holzgummi:

	Vollständige Methode.	Abgekürzte Methode.
Esche (Mitte)	10,7	12,3
Kirschbaum (Mitte)	15,4	13,3
Buche No. 2 (Mitte)	11,3	12,0
Buche No. 3 (Mitte)	15,9	15,5
„ „ (Peripherie)	13,8	13,2
Birke No. 1 (Mitte)	19,7	19,6

Birken- und Buchenholz gaben demnach bei Anwendung beider Methoden ungefähr übereinstimmende Resultate, und ich habe deshalb zur Darstellung des Holzgummi aus diesen Hölzern in etwas grösserer Menge die abgekürzte Methode gewählt. Auch habe ich das Holzgummi in dieser Weise aus Kirschenholz dargestellt; der Niederschlag hatte hier sogar eine weissere Farbe, als bei Anwendung der vollständigen Methode, und schien ein reineres Holzgummi zu sein, was auch mit den oben angeführten Zahlen stimmt.

19 Grm. fein geraspelttes Buchenholz (Buche No. 3) wurden mit Ammoniakwasser hingesezt, am folgenden Tage mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Wasser gewaschen, bis einige Hundert Cubikcentimeter des Filtrats mit einem Tropfen 5procentiger Schwefelsäure versetzt, saure Reaction annahmen. Die ausgewaschene Masse wurde feucht aus dem Filter genommen, mit 350 Ccm. Natronlauge vom spec. Gew. 1,07 24 Stunden hingesezt (vor der Luft geschützt), darauf

mit Wasser vermischt und filtrirt. Das hellgelbe Filtrat wurde mit seinem doppelten Volum Alkohol gefällt, wodurch sich sehr schnell ein rein weisser Niederschlag absetzte. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag mit 66% Alkohol gewaschen, bis einige Hundert Cubikcentimeter des Filtrats von einem Tropfen 5procentiger Schwefelsäure neutralisirt wurden. Der Niederschlag, welcher sich leicht vom Filter abspülen liess, wurde wieder mit 66% Alkohol angerührt, und die abgeklärte Flüssigkeit zeigte dann auch neutrale Reaction. Der Niederschlag wurde mehrmals mit 90% Alkohol, dann mit 97% Alkohol und zuletzt mit Aether decantirt. Nachdem der letzte (wasserfreie) Aether abgegossen war, wurde der Bodensatz an der Luft hingesezt und hinterliess schliesslich eine weisse poröse Masse, die sich äusserst leicht zu einem feinen Pulver zerreiben liess. In dieser Weise dargestellt liess sich das Holzgummi leicht behandeln, den verschiedenen qualitativen Reactionen unterwerfen und in geeigneter Menge zur Elementaranalyse abwägen. Es war doch hygroskopisch.

In ähnlicher Weise wurde von geraspelttem Birkenholz (No. 1) ein entsprechendes Produkt gewonnen, das u. A. zu der qualitativen Untersuchung (S. 164) und zur Stickstoffbestimmung verwendet wurde. Mit Natronkalk geglüht zeigte es nämlich eine schwache Stickstoffreaction, und es wurde deshalb in einer abgewogenen Menge der Stickstoff in gewöhnlicher Weise durch Natronkalk bestimmt. Die Menge des Stickstoffs betrug aber nur 0,1 Procent.

Beide in oben erwähneter Weise dargestellten Produkte wurden der Elementaranalyse unterworfen, und es wurden ungefähr dieselben Zahlen, wie S. 152 angegeben, gefunden.¹⁾ Die Aschenmenge war 3,0 bis 3,5 Proc.

Die Aschenbestandtheile liessen sich aber grösstentheils entfernen, wenn das noch feuchte Holzgummi auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Durch diese Behandlung verlor die organische Substanz

1) Wegen einer Ungenauigkeit in meinen Notizen bin ich nicht im Stande, die Zahlen anzugeben.

Nichts an Gewicht, was aus den folgenden Versuchen hervorgeht. (Wie das so gereinigte Holzgummi in einigen qualitativen Reactionen von dem nicht gereinigten abweicht, wird in dem letzten Abschnitte besprochen werden.)

Die Versuche waren:

A. Natronextract, Birke No. 1:

- 1) 50 Cc. mit 110 Cc. 90% Alkohol gefällt.
Der Niederschlag wog 0,1145 Grm.
- 2) 50 Cc. mit 110 Cc. 90% Alkohol gefällt, mehrmals mit verdünntem Alkohol gewaschen, dann auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt und wieder ausgewaschen. Der Niederschlag wog 0,1125 „
(Asche 0,9 Proc.)

B. Natronextract, Birke No. 2:

- 1) 50 Cc. mit 50 Cc. 97% Alkohol gefällt.
Der Niederschlag wog 0,033 Grm.
- 2) 50 Cc. mit 50 Cc. 97% Alkohol gefällt, auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt, darauf mit immer stärkerem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. Der Niederschlag wog 0,0315 „
(Keine Asche.)

In entsprechender Weise wurde eine grössere Menge des aus Buchenholz dargestellten Holzgummis behandelt; der Niederschlag wurde nämlich, nachdem er auf dem Filter ausgewaschen war, vom Filter abgespült, mit einer kleinen Menge verdünnter Salzsäure ausgerührt und dann so lange durch Decantiren mit 62% Alkohol gereinigt, bis die Chlorreaction verschwunden war. Darauf wurde er mit Alkohol und Aether wie oben behandelt und schliesslich fein ausgerieben. Es blieb ein ganz weisses Pulver zurück.

0,4355 Grm. zur Analyse verwendet gaben:

Kohlensäure	0,716 Grm.
Wasser	0,227 „
Asche	0,002 „

Wenn der Körper als Natriumverbindung betrachtet wird, berechnet sich die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,97
Wasserstoff	5,81

Die Formel $C_6 H_{10} O_5$ verlangt:

Kohlenstoff	44,44
Wasserstoff	6,17

ein Resultat, welches wohl, mit der S. 164 angeführten Analyse zusammengehalten, hinlänglich übereinstimmend ist.

Das Holzgummi lässt sich demnach annäherungsweise rein darstellen, ohne dass das Holz mit neutralen Lösungsmitteln ausgewaschen wird. Noch einfacher wird aber seine Bereitung, wenn man Sägespäne anstatt des mühsam geraspelten Holzes benutzen kann. Ich habe aus Sägespänen von Buchenholz eine etwas grössere Quantität von Holzgummi dargestellt; ein Theil wurde mit verdünnter Salzsäure in der oben (S. 162) erwähnten Weise gereinigt, während das Uebrige dieser Behandlung nicht unterworfen wurde. Es wurde übrigens ebenso wie früher verfahren, nur wurde der Natronextract mit einem Volum Alkohol gefällt¹⁾, und der Niederschlag wurde in mehrere Portionen getheilt, die nach einander einem systematischen Auswaschen unterworfen wurden. Der letzte Aether wurde theils durch das Filter gepresst, theils dadurch entfernt, dass der zurückgebliebene Rest ausgerieben wurde, bis der Aethergeruch verschwunden war. (Freiwillig getrocknet bildete der Stoff grössere Stücke von gräulicher Farbe, was vielleicht von einem Wassergehalt des angewen-

1) Früher wurde gewöhnlich das doppelte Volum Alkohol zur Fällung verwendet. Es genügt aber zur vollständigen Fällung eine weit geringere Alkoholmenge, wie die folgenden Versuche erweisen. Vom Birkenholz No. 2 wurde in der S. 154 angegebenen Weise ein Natronextract (Titre = $\frac{1}{5}$ normale Natronlauge) gewonnen, von dem je 50 Cc. mit 100, 50, 40, 30, 20 und 10 Cc. 97% Alkohol gefällt wurden. Der Niederschlag wog:

für 100 Cc. Alkohol	0,033.	Der Niederschlag setzte sich schnell ab.
„ 50 „ „	0,033.	„ „ „ „ „ „
„ 40 „ „	0,0325.	Der Niederschlag setzte sich langsam ab.
„ 30 „ „	0,0305	Die Flüssigkeit hatte sich erst am folgenden Tage geklärt. Das Filtriren war äusserst langsam.
„ 20 „ „		
„ 10 „ „		} Trübe Flüssigkeit.

deten Aethers herrührte.) Getrocknet bei 100° wurden 0,397 Grm. der Analyse unterworfen und gaben:

Kohlensäure	0,635 Grm.
Wasser	0,213 „
Asche	0,0045 „

Die hieraus berechnete Zusammensetzung ist in der unten stehenden Tabelle mit der Analyse S. 162 und der aus der Formel berechneten Zusammensetzung verglichen.

		Analyse S. 162.	Mittel.	$C_8 H_{10} O_5$
Kohlenstoff	43,96	44,97	44,47	44,44
Wasserstoff	6,01	5,81	5,91	6,17
Sauerstoff	—	—	49,62	49,38

Die Zusammensetzung weicht somit nicht mehr als die der aus reinem Holze dargestellten Verbindung von der berechneten ab, und die Mittelzahlen nähern sich sehr den theoretischen Grössen; wenn dazu kommt, dass die beiden Substanzen dieselben Reactionen zeigen (siehe unten), so geht hieraus hervor, dass das Holzgummi sich annäherungsweise rein aus Buchensägespänen gewinnen lässt, und seine Darstellung in grösserer Menge wird somit eine ziemlich leichte Arbeit.

Eigenschaften des Holzgummi.

Nachdem ich in der oben beschriebenen Weise das Holzgummi in etwas grösserer Menge dargestellt, habe ich sein Verhalten untersucht. Ich werde später diesen Gegenstand einer weiteren Untersuchung unterwerfen, theile aber hier vorläufig die bisher gemachten Beobachtungen mit.

Es wurden 7 parallele Versuchsreihen angestellt, deren 5 mit Portionen von Holzgummi, die in der oben erwähnten Weise mit verdünnter Salzsäure gereinigt worden waren und übrigens nach der S. 159 beschriebenen abgekürzten Methode aus Buchenholz, Buchenspänen und Kirschenholz dargestellt. Eine dieser Proben war bei 100° getrocknet

worden, ohne dass irgend eine Veränderung der Eigenschaften dadurch entstanden zu sein schien. Die 2 letzten Proben waren aus Buchenspänen und reinem Birkenholz dargestellt, nicht aber mit Salzsäure behandelt; der Kürze wegen werde ich diese Proben als „Gummate“ bezeichnen, da die Asche wahrscheinlich von chemisch gebundenem Metall herührt. (Eine dieser Proben war bei 100° getrocknet worden.) Mit einigen unten besprochenen Ausnahmen verhielten sich diese Gummate wie die übrigen Proben.

Wasser schien das so dargestellte Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu lösen. Mit einer genügenden Menge Wasser gekocht, gab aber das Holzgummi eine klare Lösung, die beim Erkalten stark opalisirte, mit Natronlauge sich aber wieder klärte. Die Lösung war übrigens dünnflüssig und leicht filtrirbar. Sie hatte eine saure Reaction. — Die Gummate gaben auch in der Kälte klare Lösungen, die aber, mit Säuren versetzt, opalisirten; ihre Reaction war neutral.

Das trockne Holzgummi löst sich nicht sehr schnell beim Kochen und erfordert eine grosse Wassermenge, wohl ca. 50 Theile, zur Lösung; ich habe in den unten angeführten Versuchen fast immer eine Lösung von 1:100 verwendet; 1 bis 2 Cc. dieser Flüssigkeit ergaben sehr deutlich die verschiedenen Reactionen, und zu den Fällungsversuchen mit Alkohol war es sogar bisweilen nothwendig, eine noch schwächere Lösung zu verwenden. — Im Wasserbade eingetrocknet hinterliess die wässrige Lösung einen durchsichtigen gummiähnlichen Rest.

Alkohol löst nicht das trockne Holzgummi, konnte aber mit der etwas verdünnten wässrigen Lösung vermischt werden, ohne dass eine Fällung eintrat; dagegen erschien sogleich ein voluminöser Niederschlag, wenn das Gemisch mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure, Natronlauge, essigsaurem Natron, Essigsäure, Kochsalzlösung u. dgl. versetzt wurde, ja die Fällung erschien schon, wenn das Gemisch der beiden Flüssigkeiten mit einem Glasstabe, der in eine dieser Agentien getaucht worden war, umgerührt wurde, und es konnte dann sogar bisweilen zu einer Gallerte gestehen.

Mit 1 Volum Alkohol war die Fällung vollständig (vergl. S. 163, Anm.).

Natronlauge löst das Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur; die Lösung wird, wie die früher besprochenen ursprünglichen Lösungen von Holzgummi in Natronlauge, durch Alkohol gefällt, weniger schnell (und vollständig?) durch verdünnte Säuren. Zum Sieden erhitzt, nimmt die Lösung in Natronlauge eine hellgelbe Farbe an.

Ammoniak, Kalkwasser, Barytwasser und verdünnte Säuren scheinen das Holzgummi in der Kälte nicht anzugreifen. Beim Kochen wird es von dem enthaltenen Wasser, zum Theil in verändertem Zustande, gelöst. So war wenigstens beim Kochen mit verdünnten Säuren (Salzsäure und Schwefelsäure) der Fall; einige Minuten gekocht¹⁾, wurde die Flüssigkeit nicht mehr von Alkohol gefällt, reducirte aber sehr stark eine alkalische Kupferlösung.

Eine grössere Menge des Holzgummis wurde mit 5procentiger Schwefelsäure gekocht, die Flüssigkeit darauf mit kohlen saurem Baryt neutralisirt und nach Filtriren theils unmittelbar einem Gährungsversuche über Quecksilber unterworfen, theils im Wasserbade eingetrocknet, in ca. 10 Theilen Wasser gelöst und dann mit der Hefe hingestellt. Im ersten Versuche erschien in 24 Stunden bei gewöhnlicher Sommertemperatur keine Kohlensäure, im zweiten entwickelte sich in 40 Stunden auf $\frac{1}{4}$ Grm. der angewandten Substanz nur ca. $\frac{1}{4}$ Cc. Gas.

Neutrales essigsäures Bleioxyd fällte die Gummate gleich, die übrigen Proben nach Erwärmen oder beim Stehen.

Basisches essigsäures Bleioxyd gab einem sehr voluminösen Niederschlag mit sämmtlichen Proben.

Schwefelsäures Kupferoxyd und Natron gaben einen hellblauen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht

¹⁾ Die siedende Flüssigkeit klärte sich sehr schnell, schied aber nach 1—2 Minuten einen feinen, der Cellulose ähnlichen Niederschlag aus, welcher sich weder durch fortgesetztes Kochen, noch beim Stehen zu lösen schien.

veränderte. Fehling's Lösung gab einen ähnlichen Niederschlag, der sich wieder löste, wenn eine grössere Menge Wasser hinzugesetzt wurde.

Jodtinctur erwies keine charakteristische Farbenreaction; in einigen Fällen nahm die Flüssigkeit eine unreine Farbe mit schwach bläulichem Anstriche an, welcher deutlicher hervortritt, wenn die Jodlösung äusserst verdünnt war. Die Färbung rührt von einer Spur desorganisirten Amylums her (vergl. S. 156).

Was das Verhalten des Holzgummis gegen das polarisirte Licht betrifft, so ist bisher nur eine Beobachtung angestellt worden, wo die stark opalisirende Lösung mit Natronlauge geklärt wurde. Die Flüssigkeit erwies eine sehr starke Drehung nach links. Hoffentlich werde ich nächstens weitere Versuche hierüber anstellen, um in derselben Beziehung den durch Kochen mit verdünnten Säuren entstehenden, in Wasser löslichen Körper untersuchen zu können, welcher letztere wahrscheinlich eine nicht gährungsfähige Zuckerart ist.

Aus dem hier Mitgetheilten ergibt sich, dass ich hauptsächlich beabsichtigt habe, auf ein Kohlehydrat aufmerksam zu machen, welches in grosser Menge im Holze der Laubbäume vorkommt, und das ich vorläufig „Holzgummi“ genannt habe, weil es sich den unlöslichen Gummiarten anzuschliessen scheint. Ich habe S. 149 angeführt, dass Reichardt in seiner dort besprochenen Abhandlung über die Gruppe der Pektinkörper diese Substanz mit Scheibler's Arabinsäure identificirt. Es scheint jedoch aus der oben beschriebenen Untersuchung hervorzugehen, dass die beiden Stoffe in wesentlichen Beziehungen von einander abweichen, u. A. in der Zusammensetzung. Ich habe nichts desto weniger direct versucht, ob sich das Holzgummi aus dem Birkenholze nach der von Scheibler für die Darstellung der Arabinsäure aus Rüben angegebenen Methode gewinnen liesse, aber ein negatives Resultat erhalten.¹⁾

¹⁾ Ca. 1 Grm. geraspelttes Birkenholz wurde mit Wasser und darauf mit immer stärkerem Alkohol gewaschen, dann mit Wasser und

Abgesehen aber von dem Interesse, welches die von mir untersuchte gummiähnliche Verbindung an sich haben möge, glaube ich durch die hier angefangene Untersuchung über ihr Vorkommen und ihre Eigenschaften einen kleinen Beitrag zur Beleuchtung der chemischen Zusammensetzung der Holzmasse gegeben zu haben. Ich hoffe, diese bisher so wenig von der chemischen Seite bearbeitete und doch in wissenschaftlicher und praktischer Beziehung gleich wichtige Frage nächstens weiter verfolgen zu können.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Februar 1879.

Ueber Isoäpfelsäure;

von

Dr. Max Schmöger.

In einer früher veröffentlichten Notiz¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass durch Bromiren der Isobernsteinsäure und Ersetzen des eingetretenen Atoms Brom, durch Hydroxyl eine der gewöhnlichen Aepfelsäure isomere, der Isobernsteinsäure analoge Säure entstehe. Den Hauptbeweis dafür, dass wirklich Oxyisobernsteinsäure vorlag, erblickte ich darin, dass es mir gelang, die fragliche Isoäpfelsäure durch Erhitzen bis auf 100° in Kohlensäure und Gährungsmilchsäure zu spalten. Das Auftreten der Milchsäure constatirte ich dadurch, dass ich den nach dem Erhitzen zurückgebliebenen schmierigen Rückstand mit kohlensaurem Zink kochte, filtrirte und zur Krystallisation eindampfte. Die Krystallform des sich aus-

später mit Kalkmilch gekocht, filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gefällt und wieder gekocht. Nach abermaligem Filtriren erwies die Flüssigkeit eine äusserst schwache alkalische Reaction; mit Essigsäure versetzt liess sie sich mit ihrem vierfachen Volum Alkohol vermischen, ohne dass ein Niederschlag entstand.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 14, 77.

scheidenden Zinksalzes war vollständig übereinstimmend mit der des charakteristisch krystallisirenden gährungsmilchsauren Zinkes. Auch die Löslichkeitsverhältnisse waren ganz wie bei diesem Salze.

Wegen Uebernahme einer Anstellung unterblieb die zur endgültigen Entscheidung der vorliegenden Frage erforderliche Analyse des erhaltenen Zinksalzes. Ich habe jetzt dasselbe durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt und das lufttrockne Salz der Analyse unterworfen. Die unten mitgetheilten analytischen Werthe können kaum besser mit denen von der Zusammensetzung des milchsauren Zinkes geforderten übereinstimmen.

Die Krystallwasserbestimmung wurde durch Erhitzen bei 105° ausgeführt; das Zink wurde mit kohlensaurem Natron gefällt, und es entstand in dem Filtrat durch Schwefelammonium, auch nach längerem Stehen, nicht die Spur eines Niederschlages mehr.

Angewendet:	Gefunden:
0,6638 Substanz	0,1209 Trockenverlust
	= 18,21 % Krystallwasser.
	Gefunden:
	0,1814 ZnO
	= 0,1456 Zn
	= 21,93 % Zn.
Mit CuO verbrannt:	Gefunden:
0,7164 Substanz	0,8474 H ₂ O
	= 0,0386 H
	= 5,39 % Gesamt-H.
	Gefunden:
	0,6342 CO ₂
	= 0,1730 C
	= 24,15 % C.

Die Formel des gährungsmilchsauren Zinkes: $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$
verlangt:

18,18 % Krystallwasser
21,89 „ Zn
5,39 „ Gesamt-H
24,24 „ C.

Aus einem Theile der noch vorhandenen Isobernsteinsäure stellte ich Isoäpfelsäure dar. Ich hielt mich dabei

ganz an das von mir früher beschriebene Verfahren; beim Oeffnen der Röhren, in denen die Isobernsteinsäure mit Brom erhitzt wurde, entwich ziemlich viel Kohlensäure.

Es ist mir jetzt gelungen, das krystallisirte Silbersalz der Isoäpfelsäure darzustellen. — Neutralisirt man eine concentrirte Lösung der Isoäpfelsäure annähernd mit Ammoniak, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist, und setzt dann eine Lösung von salpetersaurem Silber zu, so erhält man in der Kälte einen weissen flockigen Niederschlag. Erwärmt man das noch feuchte Salz bis auf 60°, so verwandelt es sich rasch in mikroskopische, gelb gefärbte Nadeln. Eine Gasentwicklung und Auscheidung von Silber tritt dabei nicht auf. Auch schon beim längeren Stehen in der Kälte verwandelt sich der Niederschlag in diese krystallinische Modification.

Ich stellte aus 3 Grm. abgepresster Isoäpfelsäure, wie vorstehend beschrieben, das Silbersalz dar, und zwar fällte ich mit der berechneten Menge Silberlösung in drei Fractionen. Die gut ausgewaschenen Niederschläge blieben während einer Nacht auf den feuchten Filtern. Am Morgen waren die Niederschläge der 2. und 3. Fraction ganz mit gelb gefärbten Nadeln und Krystallgruppen durchsetzt. Fraction I zeigte das Vermögen, sich in die krystallinische Modification umzuwandeln, nicht so auffallend. — Die Salze wurden abgepresst über Schwefelsäure und schliesslich bei 60° getrocknet.

Es wurden sodann die folgenden Silberbestimmungen ausgeführt.

Fraction I.

Angewendet.	Gefunden.
0,5718 Substanz	0,3561 Ag
	= 62,30 % Ag.

Fraction II.

Angewendet.	Gefunden.
0,5738 Substanz	0,3543 Ag
	= 61,75 % Ag.

Fraction III.

Angewendet.	Gefunden.
0,3804 Substanz	0,2339 Ag
	= 61,49 % Ag.

Von Fraction II wurde auch eine Verbrennung ausgeführt.

Angewendet.
0,8387 Substanz.

Gefunden.	Gefunden.
0,4236 CO ₂	0,0952 H ₂ O
= 0,1155 C	= 0,0106 H
= 13,85 % C	= 1,27 % H.

Die Formel C₄H₄Ag₃O₆ verlangt (Ag = 107,66):

61,99 % Ag
13,82 „ C
1,15 „ H.

Das trockne Salz verändert sich bei 60—70° nicht. Bei etwa 90° fängt es an, sich zu schwärzen, auch gegen das Licht ist es sehr empfindlich. Einmal ausgeschieden, ist es in Wasser nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen, deshalb musste ich auch auf Umkrystallisiren verzichten. Die gelbe Färbung der Krystalle rührt nur von einer geringen Verunreinigung her. Durch Auflösen in ganz wenig Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Verdunsten bei gelinder Wärme konnte ich schöne farblose Nadeln (dieselben waren in Wasser sehr schwer löslich) bekommen. Ein mit einer etwas grösseren Menge angestellter Versuch, um Material für eine Analyse zu bekommen, verunglückte leider.

Auch ein krystallisirtes Zinksalz habe ich schon in den Händen gehabt.

Sobald ich mir neue Isobernsteinsäure verschafft habe, gedenke ich in der Untersuchung der Salze fortzufahren. Auch will ich versuchen, aus der Isobernsteinsäure eine Isoweinsäure, vielleicht auch eine wasserstoffärmere Säure darzustellen.

Agriculturchem. Universitätslaboratorium zu
Göttingen.

Ueber die spec. Gewichte und Atomvolumen der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde;

von

R. Hermann.

Bei meinen Untersuchungen über die spec. Gewichte fester Stoffe habe ich die Metalle der Cergruppe den Erdmetallen beigezählt. Ich wurde dazu durch die Angabe bestimmt, dass das Cerium das spec. Gew. von 5,5 besitzen solle. Nach diesem spec. Gewichte berechnete sich das Atomvolumen des Ceriums zu $\frac{92}{5,5} = 16,72$, einer Zahl, welche der Zahl 16 nahe kommt, welche den Atomvolumen von Yttrium und Thorium entspricht.

Seitdem haben wir aber durch Hillebrand und Norton die genaueren spec. Gewichte von Cerium, Didymium und Lanthan und durch Cleve auch die spec. Gewichte von Didym- und Lanthanoxyd kennen gelernt.

Aus der Berechnung dieser Angaben folgt, dass die gegenseitigen Beziehungen der Atomvolumen und spec. Gew. der Metalle der Cergruppe wesentlich verschieden sind von denen der Erdmetalle.

Die Atomvolumen der Erdmetalle bilden nämlich die homologe Reihe: 5,0:10,5:16,0 mit der Differenz von 5,5.

Die Atomvolumen der Metalle der Cergruppe sind aber nicht gleich 16, sondern bilden die Reihe: 13,5:14,5:15,5 mit der Differenz von 1,0.

Auch die Verdichtung der Metalle der Cergruppe bei der Verbindung von 1 Atom Metall mit 1 Atom Sauerstoff ist verschieden von der der Erdmetalle. Letztere Metalle verdichten sich dabei auf $\frac{2}{3}$, während die Metalle der Cergruppe dabei zu $\frac{3}{4}$ verdichtet werden. Die Affinität der Metalle der Cergruppe zum Sauerstoff ist daher geringer als die der Erdmetalle.

Die Cermetalle bilden daher eine eigenthümliche Gruppe, welche in der Mitte steht zwischen den Erdmetallen und den Metallen der Eisengruppe.

Atomvolumen der Metalle der Cergruppe etc. 173

Die Berechnung der Atomvolumen und spec. Gewichte der Erdmetalle und der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde ergab folgende Zahlen.

	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Ber. spec. Gew.	Beob. spec. Gew.
1. Erdmetalle und ihre Oxyde.					
Beryllium	$\frac{\text{Be}}{1}$	9,2	5,0	1,84	1,93
Zirconium	$\frac{\text{Zr}}{1}$	44,8	10,5	4,26	4,15
Yttrium	$\frac{\text{Y}}{1}$	61,6	16,0	3,85	3,77
Erbium	$\frac{\text{Er}}{1}$	112,6	16,0	7,03	?
Thorium	$\frac{\text{Th}}{1}$	119,0	16,0	7,43	7,65
Beryllerde	$\frac{\text{Be O}}{0,66 \cdot 1}$	25,2	8,33	3,02	3,02
Zirkonerde	$\frac{\text{Zr O}}{0,66 \cdot 1}$	60,8	12,0	5,06	4,90
Yttererde	$\frac{\text{Y O}}{0,66 \cdot 1}$	77,6	15,66	4,96	4,84
Thorerde	$\frac{\text{Th O}}{0,66 \cdot 1}$	135,0	15,66	8,71	9,13
2. Metalle der Cergruppe und ihre Oxyde.					
Cerium	$\frac{\text{Ce}}{1}$	92	13,50	6,81	6,728
Didymium	$\frac{\text{Di}}{1}$	95	14,50	6,55	6,54
Lanthan	$\frac{\text{Ln}}{1}$	92,6	15,50	5,97	6,07
Ceroxydul	$\frac{\text{Ce O}}{0,75 \cdot 1}$	108	15,12	7,07	?
Didymoxydul	$\frac{\text{Di O}}{0,75 \cdot 1}$	111	15,87	6,99	6,85
Lanthanoxydul	$\frac{\text{Ln O}}{0,75 \cdot 1}$	108,6	16,72	6,39	6,53
Ceroxyd	$\frac{\text{Ce O}}{0,75 \cdot 1} + \frac{\text{Ce O}_2}{1 \cdot 1}$	232	38,62	6,00	6,00
Cersuperoxydul	$\frac{\text{Ce O}}{0,75 \cdot 1} + 2 \left(\frac{\text{Ce O}_2}{1 \cdot 1} \right)$	356	62,92	5,73	5,77

Entschweflung von Rhodanguanidin;

vorläufige Notiz

von

Siegmond Byk.

Gelegentlich eines Versuches, Cyanguanidin durch Entschweflung von Rhodanguanidin zu erhalten, kam ich zu Resultaten, die ich hier in Kürze anführen will.

Fügt man zu einer heissen wässrigen Rhodanguanidinlösung von bekanntem Gehalte allmählich die zur völligen Entschweflung nöthige Menge gelben Quecksilberoxyds hinzu, so scheidet sich unter reichlicher Ammoniakentwicklung zuerst ein grauschwarzes, quecksilberhaltiges Pulver aus, das im Verlaufe der Operation sich gelbgrün färbt. Man erhält so schliesslich ein Gemenge jener sich anfänglich ausscheidenden Quecksilberverbindung mit überschüssigem Quecksilberoxyd. Um letzteres zu vermeiden, wandte ich nur die Hälfte des zum Entschwefeln nöthigen Quecksilberoxyds an und beseitigte das überschüssige Rhodanguanidin durch öfteres Auswaschen mit heissem Wasser. Der so erhaltene grauschwarze Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Kalilauge gekocht zersetzt er sich unter Entwicklung von Ammoniak. Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Säuren. Mit diesen bildet er anscheinend Doppelsalze.

Salzsäure löst die Quecksilberverbindung leicht auf; es krystallisiren glänzende, weisse Blättchen aus, die sich leicht in Alkohol lösen. Ihre Analyse führte zu der Formel: $CN_3H_6Cl_2Hg_2$, was einer aus zwei Molekülen Quecksilberchlorid und einem Molekül salzsaurem Guanidin bestehenden Doppelverbindung entspricht.

Mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sich die ursprüngliche Verbindung in ein krystallinisches, weisses Pulver.

Mit Essigsäure und anderen Säuren entstehen ähnliche krystallisirende Verbindungen, mit deren Untersuchung ich jetzt beschäftigt bin.

Wendet man Bleioxyd zum Entschwefeln an, so scheidet sich anscheinend ein der Quecksilberverbindung ähnlich zusammengesetzter Körper aus.

Zu anderen Ergebnissen gelangte ich durch Eintragen von Bleioxyd oder besser metallischem Blei in schmelzendes Rhodanganidin. Auch hier entwickelt sich viel Ammoniak, und man muss bald mit Zusetzen von Blei aufhören, da die Masse in Folge des sich ausscheidenden Schwefelbleies immer dickflüssiger wird. Die erhaltene Schmelze wurde in Wasser gelöst, vom Schwefelblei getrennt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Es schied sich ein weisser flockiger Körper aus, der durch seine schwere Löslichkeit in kaltem Alkohol leicht vom anhängenden Rhodanganidin befreit wurde. Unter dem Mikroskope erscheint er als ein Haufwerk von kleinen Nadeln. Seine Zusammensetzung ist: $C_5 N_9 H_{11} O$.

Trägt man Kupfer in schmelzendes Rhodanganidin ein, so entwickelt sich nur wenig Ammoniak, dagegen macht sich ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar.

Ich beabsichtige, die rhodanwasserstoffsäuren Salze der substituirten Guanidine ebenfalls wie das Rhodanganidin zu behandeln, um so einen besseren Einblick in die Constitution der angeführten Verbindungen zu gewinnen, und hoffe, bald ausführlicher darauf zurückkommen zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Februar 1879.

Ueber Oxyphenylpropionsäure;

vorläufige Mittheilung

von

L. Saarbach.

Die durch Einwirkung von Phenolnatrium auf α -chlorpropionsaures Natron analog der Oxyphenyllessigsäure entstehende Oxyphenylpropionsäure, $CH_3 CH(OC_6H_5) COOH$, habe ich zum Gegenstand einer genaueren Untersuchung gemacht.

Diese Säure krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in glasglänzenden Nadeln, welche bei $112-113^\circ$ schmelzen; sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Das Kali- und das Natronsalz derselben krystallisiren gut aus wässriger Lösung; in Alkohol sind sie sehr schwer löslich.

Lässt man in die heisse wässrige Lösung der Säure Bromwasser eintröpfeln, bis diese Lösung sich gelblich färbt, so erhält man eine Monobromoxyphenylpropionsäure, $C_9H_9BrO_3$, vermuthlich $CH_2CH(OC_6H_4Br)COOH$.

Mit der Untersuchung dieser Säure bin ich eben beschäftigt, und ich hoffe darüber, sowie über die Resultate der Untersuchung der Oxyphenylpropionsäure und ihrer Derivate bald ausführlicher zu berichten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1879.

Zur Kenntniss des Weinöls;

vorläufige Mittheilung

von

Ernst Hartwig.

Das bei der fabrikmässigen Darstellung des Aethyläthers sich bildende Weinöl ist bisher noch gar nicht untersucht worden. Ich habe es daher unternommen, dieses Produkt einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Durch oft wiederholte fractionirte Destillation, zuletzt unter Anwendung des Linnemann'schen Platindrahtnetzapparates, ist es mir gelungen, das Weinöl in zahlreiche Componenten zu zerlegen, deren Natur ich durch die verschiedenartigsten Reactionen darzulegen gesucht habe. Nach den bisherigen Erfahrungen musste ich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole die Bildung von Homologen des Aethyläthers und Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe annehmen. Bisher ist es mir noch nicht gelungen, derartige Körper rein abzuscheiden, während ich durch die Verbindungsfähigkeit mehrerer Fractionen mit sauren schwefligsauren Alkalien auf Aldehyde und Ketone hingewiesen wurde. Von letzteren habe ich eins von der empirischen Formel $C_8H_{16}O$ durch Ueberführung in den zugehörigen Alkohol und nachherige Oxydation mittelst Chromsäure genau charakterisirt.

Mehrere andere Körper von ähnlichen Eigenschaften habe ich soeben unter Händen und hoffe hierüber, so wie über einige andere Fractionen des Weinöls bald ausführlich berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1879.

Ueber die Pyromekonsäure:

von

Hermann Ost.

Erste Abhandlung (Habilitationsschrift).



Die heutige Eintheilung der organischen Chemie in zwei scharf von einander getrennte Gebiete, in die „fetten“ und die „aromatischen“ Verbindungen, kann unmöglich den natürlichen Verhältnissen entsprechen, da in der Natur scharfe Grenzen nicht gezogen sind. Es werden ohne Zweifel Substanzen existiren, welche nicht nur in ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihrem chemischen Charakter zwischen beiden Körperklassen in der Mitte stehen, und es ist die Aufgabe der Chemiker, danach zu suchen.

Die „ungesättigten“ Verbindungen bilden, was empirische Zusammensetzung betrifft, einen ununterbrochenen Uebergang zwischen den Derivaten des Grubengases und denen des Benzols; es ist zu erwarten, dass die kohlenstoffreicheren und wasserstoffärmeren Glieder derselben sich auch in ihrem chemischen Verhalten den aromatischen Verbindungen nähern werden.

Hierher gehörende Körper sind bis jetzt nur sehr wenig untersucht. Am besten bekannt ist die Brenzschleimsäure und ihre zahlreichen Derivate: Furfurol, Pyrrhol, Tetraphenol u. s. f.¹⁾ Sind dieselben wirklich Abkömmlinge eines Kohlenwasserstoffs C_4H_4 , welcher in der Mitte zwischen dem Acetylen und dem Benzol steht, so wird ihre weitere Untersuchung nicht bloß eine grosse Lücke im Lehrgebäude der organischen Chemie ausfüllen, sondern auch vielleicht für die Frage nach der Constitution des Benzols neue Aufschlüsse liefern.

Isomer mit Brenzschleimsäure ist die Pyromekonsäure. Die im Mohn an die Opiumbasen gebundene Mekon-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **165**, 253. — Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 355, 1186, 1358, 1500, 1861, 1961; **11**, 281, 842, 1085, 1671, 1810.

säure $C_7H_4O_7$ geht bekanntlich beim Kochen mit Salzsäure unter Abgabe von einem Molekül Kohlensäure in Komeksäure $C_6H_4O_6$ über; beide Säuren geben bei der Destillation unter Verlust von Kohlensäure Pyromekonsäure $C_5H_4O_5$. Diese Mekonsäuregruppe steht bis jetzt ganz isolirt da; wiederholte Untersuchungen derselben haben zwar zahlreiche Salze, Aether-, Amid- und Haloidsstitutionsprodukte kennen gelehrt, aber es ist noch nicht gelungen, gut charakterisirte wasserstoffreichere, oder andere bekannte Verbindungen daraus darzustellen.

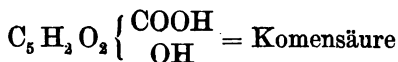
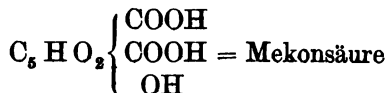
Von der Pyromekonsäure gilt dasselbe, wie von der Brenzschleimsäure; enthält sie, wie diese, Carboxyl, so kann sie auch zu einem Tetrol C_4H_4 führen; sind dagegen alle fünf Kohlenstoffatome Bestandtheile des Radicals, enthält sie z. B. die drei Sauerstoffatome mit Wasserstoff verbunden als Hydroxyle, so wird sie vielleicht von einem Kohlenwasserstoff C_5H_4 abstammen, dem nächst niederen Homologen des Benzols. In beiden Fällen verspricht eine eingehende Untersuchung der Pyromekonsäure interessante Resultate, und ich habe mich zu dieser Arbeit um so lieber entschlossen, als die Mekonsäure und ihre Abkömmlinge, obgleich schon sehr lange bekannt, in letzter Zeit von den Chemikern auffallend vernachlässigt worden sind.

Im Folgenden sind die ersten Ergebnisse meiner Arbeit mitgetheilt; ich kann zunächst nur Beiträge zur Kenntniss des Charakters der Pyromekonsäure liefern.

Ermöglicht wurden meine Versuche durch die Liberalität der Herren T. u. H. Smith u. Co., Besitzer der grossen Alkaloid-Fabrik in Edinburgh, und deren Betriebschemiker Herrn G. Delitsch, welche mir wiederholt sehr bedeutende Quantitäten mekonsauren Kalkes und unter Anderem auch mehrere Kilogramme reiner Mekonsäure zum Geschenk gemacht haben. Ich spreche den genannten Herren auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Nach Liebig ist die Mekonsäure eine dreibasische Säure und die Komeksäure zweibasisch, weil jene drei, diese zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält.

Nun aber haben in jener bis jetzt nur zwei, in dieser nur ein Atom Wasserstoff durch Aethyl ersetzt werden können, das eine basische Wasserstoffatom spielt demnach eine etwas andere Rolle als die übrigen, was vorläufig durch die Formeln:



ausgedrückt werden mag. Für die Pyromekonsäure, welche eine sehr schwache einbasische Säure ist, deren Aether man noch nicht kennt, wird dann die Formel $C_5 H_3 O_2 \cdot OH$ zu wählen sein.

Die Pyromekonsäure wurde 1817 von Sertürner entdeckt und von Robiquet¹⁾ als eine eigenthümliche, von der Mekonsäure verschiedene Säure erkannt. Stenhouse²⁾ stellte einige Salze dar und wies ihre Verschiedenheit von der Brenzschleimsäure nach. Er sowohl, wie Brown³⁾ gewannen nur Salze von der Zusammensetzung $C_5 H_3 O_2 \cdot OM$; merkwürdiger Weise aber keine Alkalisalze, vielmehr soll nach ihnen Pyromekonsäure aus überschüssiger wässriger Kalilauge unverändert auskrystallisiren. Auch den Aether erhielten sie nicht. Brown⁴⁾ stellte ferner eine Monobrom- und Monojod-Pyromekonsäure dar, beide einbasische Säuren. Durch überschüssiges Brom, durch Chlor oder Salpetersäure entsteht daraus Oxalsäure, durch letzteres Reagens unter stürmischer Gasentwicklung ausserdem viel Blausäure. Ein Ueberschuss von Chlorjod verwandelt die Pyromekonsäure in einen dem Jodoform sehr ähnlichen, wahrscheinlich mit ihm identischen⁵⁾ Körper, welchen Brown Jodmekon nennt, und dem er die Formel $C_3 H_3 J_8 O_3$ beilegt.

1) Robiquet, Ann. Chem. Pharm. 5, 90.

2) Stenhouse, daselbst 49, 18.

3) Brown, Ann. Chem. Pharm. 84, 32.

4) Brown, daselbst 92, 321.

5) Kekulé, Lehrb. 2, 426.

v. Korff¹⁾ liess Natriumamalgam auf Pyromekonsäure einwirken, erhielt aber keine zur Untersuchung geeigneten Produkte.

Ganz neuerdings hat Ihlée²⁾ einige Versuche über Pyromekonsäure mitgetheilt. Er zeigt, dass sie sich sehr wohl mit Alkalien verbindet (mit Kali z. B. zu $C_6H_3O_2 \cdot OK$), wenn man beide in alkoholischer Lösung mischt, und dass Aether der mit überschüssigem Alkali versetzten wässrigen Pyromekonsäurelösung keine Spur freie Säure entzieht. Durch Zersetzung von kohlen saurem Kalk und Baryt mittelst Pyromekonsäure gewinnt er nicht die neutralen, von Stenhouse und Brown beschriebenen Salze, sondern solche, die nach der Formel $C_6H_3O_2 \cdot OM + C_6H_3O_2 \cdot OH$ zusammengesetzt sind. Er hält deshalb die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass die Formel der Pyromekonsäure zu verdoppeln sei, wogegen allerdings ihr niedriger Siedepunkt ($227-228^0$) spreche. Den Aether derselben hat auch Ihlée nicht darstellen können. Endlich weist Ihlée nach, dass beim Kochen der Pyromekonsäure mit Barytwasser Ameisensäure entsteht; das von Stenhouse und Brown beobachtete Auskrystallisiren von freier Pyromekonsäure aus wässrigen Alkalien wird demnach durch Bildung von Ameisensäure und Sauerwerden der ursprünglich alkalischen Flüssigkeit zu erklären sein.

Ueber die Darstellung der Pyromekonsäure habe ich nur wenig Neues mitzutheilen. Ich destillirte aus einer eisernen Retorte, die mit Rührvorrichtung versehen war und im Metallbad erhitzt wurde, je 1 Pfd. krystallisirte Mekonsäure, und zwar verjagte ich zunächst bei $120-150^0$ das Krystallwasser³⁾, dann wurde die Vorlage gewechselt und stärker erhitzt, bis 300^0 und darüber, zuletzt im Kohlen säurestrom, um die gebildete Pyromekonsäure rasch der Einwirkung der Hitze zu entziehen.

1) v. Korff, Ann. Chem. Pharm. 188, 196.

2) Ihlée, daselbst 188, 31.

3) Die Mekonsäure verliert ihr Krystallwasser beim Erhitzen auf dem Wasserbade nur unvollständig.

Das Destillat ist vollkommen fest und frei von öligen Beimengungen, nur ein Geruch nach Essigsäure und ein eigenthümlicher anderer, an den der sauren Milch erinnernd, treten dabei auf. Gleichwohl ist das feste Destillat noch nicht reine Pyromekonsäure, es enthält noch einen anderen festen Körper in kleiner Menge, welcher viel schwerer flüchtig ist und sich vorzugsweise oben in der Retorte in federförmigen Krystallen absetzt. Schon Stenhouse¹⁾ hat diesen Körper beobachtet und ihn

Parakomensäure

genannt. Er fand, dass derselbe mit der Komensäure gleiche Zusammensetzung besitzt, ihr überhaupt sehr ähnlich ist, namentlich auch in Bezug auf geringe Löslichkeit in Wasser; er glaubte aber im Verhalten der Kupfer- und Bleisalze beider Säuren kleine Verschiedenheiten gefunden zu haben. Ich habe eine grössere Menge dieser Krystalle gesammelt, durch Ueberführen in das schwer lösliche Ammonsalz und Umkrystallisiren gereinigt und mit reiner Komensäure verglichen. Ich konnte absolut keine Unterschiede wahrnehmen. Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung beider Säuren mit wenig essigsaurem Blei, so wird der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln von der frei gewordenen Essigsäure sofort wieder gelöst, erst mit mehr essigsaurem Blei bleibt der Niederschlag bestehen, ist aber in Essigsäure leicht löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich nun nach kurzer Zeit ein schwerer körniger Niederschlag aus, der sich in der Kälte auch in einem grossen Ueberschuss von Essigsäure nicht mehr auflöst. In concentrirten Lösungen tritt die Ausscheidung dieses körnigen Bleisalzes rascher ein, und wahrscheinlich hat Stenhouse mit Lösungen von verschiedener Concentration gearbeitet.

Genau wie gegen essigsaures Blei verhalten sich Komen- und die sogen. Parakomensäure gegen essigsaures Kupfer. Mit Chlorbarium geben die freien Säuren keine Fällung, erst nach Zusatz von Ammoniak tritt bei beiden eine Ausscheidung

¹⁾ Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 49, 18.

von weissen Nadelchen ein. Auch durch Krystallform und Löslichkeit in Wasser erwies sich die Parakomensäure als vollkommen identisch mit Komensäure.

0,5565 Grm. gaben 0,9388 Grm. CO_2 und 0,1345 Grm. H_2O = 46,01 % C und 2,68 % H. (Die Formel der Komensäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ verlangt C = 46,15 % C und 2,56 % H.)

Von dieser Komensäure können, nach der ersten Destillation, kleine Mengen der Pyromekonsäure beigemischt sein; um auch diese vollständig in Pyromekonsäure überzuführen, und überhaupt zur weiteren Reinigung der letzteren ist eine zweite Destillation erforderlich, die aus kleinen Glasretorten vorgenommen wird. Durch Krystallisation aus heissem Wasser erhält man dann die Pyromekonsäure vollkommen rein in grossen farblosen Prismen, welche bei 117° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt wird durch weiteres Destilliren und Umkrystallisiren der Säure nicht mehr geändert.

Ihlée, der die Säure nur einmal destillirte, fand den Schmelzpunkt bei $121,5^\circ$, frühere Beobachter noch höher; ich beobachtete bei einem durch einmalige Destillation und Umkrystallisiren gewonnenen Präparate den Schmelzpunkt $119,5^\circ$. Ohne Zweifel war hier noch etwas Komensäure beigemischt.

Ich erhielt im Durchschnitt aus 7 Theilen krystallisirter Mekonsäure 1 Thl. chemisch reine Pyromekonsäure.

0,333 Grm. gaben 0,654 Grm. CO_2 und 0,1135 Grm. H_2O .

	Berechnet.		Gefunden.
C_5	= 60	53,57	53,56
H_4	= 4	3,57	3,79
O_3	= 48	42,86	—
	112	100,00	

Die Pyromekonsäure ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in Alkohol. Aus den heissen Lösungen krystallisirt sie in grossen glänzenden Prismen, besonders schön aus Weingeist. In Aether ist sie ziemlich schwer löslich, sie wird der wässrigen Lösung durch Schütteln mit viel Aether nur langsam entzogen. Ziemlich leicht löst sie sich in Chloroform.

Sie giebt, wie die Mekonsäure und Komonsäure, mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung.

Sie verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen auf 100° vollständig ohne Rückstand, in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0,5 Grm. reine trockne Säure, auf einem Uhrglase ausgebreitet, verloren beim Stehen an der Luft in 10 Tagen 0,0145 Grm. = 3 ‰.

Mit Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig, die wässrige Lösung lässt sich fast ohne Verlust an Säure eindampfen. Sie siedet constant bei etwa 225° (uncorr.), wobei nur ein geringer kohligter Rückstand bleibt. Ein Versuch, die Dampfdichte in der Barometerleere bei der Siedetemperatur des Anilins zu bestimmen, misslang, da hierbei die Pyromekonsäure zu langsam verdampfte und partiell zersetzt wurde.

Die Pyromekonsäure besitzt sehr schwach saure Eigenschaften. Ihre wässrige Lösung färbt zwar Lakmus entschieden roth, aber die Färbung ist, wie man namentlich bei verdünnten Lösungen und bei Anwendung von viel Lakmus beobachten kann, nur weinroth. Durch eine Spur Mineralsäure geht die Färbung scharf in's Zwiebelrothe über. Ein paar Tropfen Alkalilauge bewirken Bläuung.

Salze der Pyromekonsäure.

Trotz ihrer schwach sauren Eigenschaften bildet die Pyromekonsäure sehr wohl charakterisirte und gut krystallisirende Salze, und zwar zwei Reihen:

a) neutrale: $C_5H_3O_2 \cdot OM$ und

b) saure: $C_5H_3O_2 \cdot OM + C_5H_3O_2 \cdot OH$.

Letztere sind eigenthümliche, für die Pyromekonsäure charakteristische Doppelverbindungen, die ich der Kürze halber als Derivate der „Dipyromekonsäure“ bezeichnen will. Beide Reihen der Salze reagiren alkalisch. Sie sind sämmtlich sehr unbeständig, färben sich am Licht, vertragen nicht Kochen mit Wasser, bräunen sich auch im trocknen

Zustände meist schon bei 100° und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen unter schwacher Verpuffung. Durch einen geringen Ueberschuss einer Basis, namentlich eines fixen Alkalis, wird die Pyromekonsäure schon in der Kälte ziemlich rasch zerstört; es entstehen dabei grosse Mengen Ameisensäure.

Pyromekonsaures Kali, $C_5H_3O_2 \cdot OK$. Mischt man höchst concentrirte heisse wässrige Lösungen von Pyromekonsäure (1 Mol.) und überschüssigem Kali (4 Mol.), so scheiden sich beim Abkühlen lange Nadeln des neutralen Kalisalzes aus. Dieselben wurden mit der Luftpumpe abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen (sie sind in reinem Wasser ausserordentlich leicht löslich), bei 100° getrocknet und analysirt.

0,441 Grm. gaben 0,2175 Grm. $CO_3K_2 = 27,8\%$ K (ber. $26,0\%$).

Das Salz enthielt also noch eine kleine Menge Kali beigemischt.

Durch Auflösen desselben in absolutem Alkohol und Verdunstenlassen im Vacuum blieben Nadeln zurück, welche $26,0\%$ K enthielten.

0,5595 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2575 Grm. CO_3K_2 .

Ihlée erhielt durch Fällung in alkoholischer Lösung dasselbe Salz.

Ist die wässrige Lösung der Pyromekonsäure etwas weniger concentrirt, so scheidet sich auf Zusatz von Kali nichts ab, nach längerem Stehen enthält die Flüssigkeit grosse Mengen Ameisensäure. So wurden aus 15 Grm. Säure nach etwa 14tägigem Stehen ca. 6 Grm. reines ameisensaures Blei in Nadeln erhalten.

(Pb gefunden: $70,0\%$, ber. für $(HCOO)_2Pb = 69,7\%$.)

Dipyromekonsaures Natron, $C_5H_3O_2 \cdot ONa + C_5H_3O_2 \cdot OH$. Eine kalte alkoholische Lösung der Pyromekonsäure wurde mit alkoholischem Natron in ungenügender Menge gefällt. Der krystallinische weisse Niederschlag ist wasserfrei; er enthielt $9,40\%$ Na.

0,457 Grm. gaben 0,099 Grm. CO_3Na_2 (ber. für das saure Salz $9,35\%$ Na).

Zu einem anderen Theil der Lösung fügte ich nur so

wenig Natron, dass zunächst kein Niederschlag entstand; das allmählich auskrystallisirende Salz war mit jenem identisch.

0,395 Grm. gaben 0,0825 Grm. $\text{CO}_3\text{Na}_2 = 9,1\%$ Na.

Dies trockne Natronsalz wird schon bei 100° allmählich unter Bräunung und Gewichtsverlust zersetzt.

Beim Erhitzen der alkalischen Lösung mit dem Niederschlage färbte sich letzterer gleichfalls gelb und enthielt jetzt etwa 15% Na (das neutrale Salz verlangt $17,2\%$ Na).

Ammonsalz. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Pyromekonsäure gegen Ammoniak. Uebergiesst man die wässrige Lösung der Säure mit wässrigem Ammoniak in grossem Ueberschuss, so krystallisirt, wie schon Stenhouse fand, beim Verdunsten reine Pyromekonsäure aus. Mischt man die alkoholischen Lösungen beider, so fällt ein Ammonsalz als weisser Niederschlag aus, der beim Kochen unter Verlust des Ammoniaks allmählich wieder in Lösung geht. Filtrirt man den Niederschlag ab, und lässt ihn über Schwefelsäure stehen, so ist nach kurzer Zeit alles Ammoniak daraus verschwunden, und reine Pyromekonsäure bleibt zurück. Auch beim Stehen an der Luft verliert dieses Salz den grössten Theil des Ammoniaks.

Salze der alkalischen Erden. Die freie Pyromekonsäure giebt auch in concentrirtester Lösung mit Chlorbarium und Chlorcalcium keine Fällungen, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak, und zwar entstehen mit viel Ammoniak die neutralen, mit wenig die sauren Salze. Letztere erhält man auch, wie Ihlée fand, durch Zersetzung der kohlen-sauren Erdalkalien mit Pyromekonsäure, merkwürdigerweise aber nicht die neutralen. Die sauren Salze lösen sich in wässrigem Ammoniak zunächst auf, aus der klaren Lösung scheiden sich alsbald die neutralen Salze aus, und zwar um so rascher, je concentrirter die Lösungen sind.

Die Kalk- und Barytsalze sind in Berührung mit kaltem Wasser beständig, die erhitzten Lösungen dagegen färben sich rasch gelb, und nach kurzem Kochen sind aus den braunen Flüssigkeiten keine Krystalle mehr zu erhalten. Ich habe diese Beobachtungen Ihlée's in vollem Umfange

bestätigt gefunden. Die Barytsalze sind leichter löslich und unbeständiger, als die Kalksalze.

Pyromekonsaurer Baryt, $(C_5H_3O_2)_2O_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt aus der stark ammoniakalischen Lösung in seidenglänzenden, meist etwas gelblich gefärbten Büscheln aus. Das Salz ist in Wasser ziemlich löslich; es lässt sich bei raschem Operiren aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren. Bei 100° verliert es 2 Mol. Krystallwasser, bei längerem Erhitzen aber tritt unter Bräunung weiterer Gewichtsverlust ein.

1) 0,643 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,308 Grm. $CO_3Ba = 33,81\%$ Ba. (ber. $33,17\%$).

2) 0,5465 Grm. gaben 0,2605 Grm. $CO_3Ba = 33,09\%$ Ba. .

3) 0,901 Grm. verloren bei 100° 0,081 Grm. an Gewicht = $9,0\%$ (ber. $8,7\%$).

4) 0,391 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,452 Grm. CO_2 und 0,0815 Grm. H_2O . Gefunden: C = $81,53\%$ (ber. $81,83\%$), H = $2,32\%$ (ber. $2,12\%$).

5) 0,4385 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,228 Grm. $CO_3Ba = 36,16\%$ Ba (ber. $36,34\%$).

Brown's Angaben weichen etwas von den meinigen ab.

Dipyromekonsaurer Baryt, $(C_5H_3O_2)_2O_2Ba + 2C_5H_3O_2.OH$. Kleine gelbliche, gut ausgebildete wasserfreie Prismen.

0,8055 Grm. gaben 0,270 Grm. $CO_3Ba = 23,3\%$ Ba (ber. $23,5\%$).

Ihlée erhielt dasselbe Resultat.

Pyromekonsaurer Kalk, $(C_5H_3O_2)_2O_2Ca + aq$. Krystallisirt in langen voluminösen weissen Nadeln, die sich aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren lassen. Das Salz enthält etwa 30% Krystallwasser, die es langsam über Schwefelsäure, schneller und vollständig bei 100° verliert. Das trockne Salz ist bei 100° beständig.

1) 0,2745 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,059 Grm. $CaO = 15,35\%$ Ca (ber. für wasserfreies Salz Ca = $15,27\%$).

2) 0,2395 Grm. gaben 0,0515 Grm. $CaO = 15,36\%$ Ca.

3) 0,4305 Grm. mittelst eines sehr grossen Ueberschusses Ammo-

niak dargestellt, gaben, bei 100° getrocknet, 0,0915 Grm. CaO = 15,18% Ca.

Nach Brown enthält das bei 100° getrocknete Salz 1 Mol. Krystallwasser.

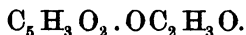
Dipyromekonsaurer Kalk, $(C_5H_3O_2)_2O_2Ca + 2C_5H_3O_2.OH$. Kleine farblose Prismen, dem entsprechenden Barytsalz vollkommen gleichend, vielleicht damit isomorph. Es ist wasserfrei.

1) 0,4345 Grm. gaben 0,0505 Grm. CaO = 8,29% Ca (ber. 8,23%). (Thlé erhielt dasselbe Resultat.)

2) 0,396 Grm. gaben 0,716 Grm. CO₂ und 0,1065 Grm. H₂O. Gefunden: C = 49,31% (ber. 49,38%); H = 2,99% (ber. 2,88%).

Wegen der Existenz der sauren Salze könnte man geneigt sein, das Molekulargewicht der Pyromekonsäure zu verdoppeln. Es ist aber die einfache Formel ohne Zweifel die richtige, was sich auch ohne Dampfdichtebestimmung durch chemische Reactionen beweisen lässt. Alle sauren Salze spalten nämlich leicht ein Molekül freie Pyromekonsäure ab. Schüttelt man z. B. das in Wasser suspendirte saure Kalksalz mit Aether, so nimmt dieser allmählich erhebliche Mengen Pyromekonsäure daraus auf, während das neutrale Salz unter gleichen Bedingungen keine Spur freie Säure abgibt. Bei 100°—150° verlieren alle sauren Salze beträchtliche Mengen Pyromekonsäure, besonders glatt das Kalksalz, welches sich geradeauf spaltet in neutrales Salz und freie Pyromekonsäure, ganz analog dem sauren essigsauren Kali. Auch alle übrigen Doppelverbindungen, welche die Pyromekonsäure mit Vorliebe bildet, werden leicht in ihre beiden Bestandtheile zerlegt.

Acetylpyromekonsäure.



Erhitzt man gepulverte Pyromekonsäure mit Acetylchlorid am Rückflusskühler, so entweicht Salzsäure, und die Pyromekonsäure geht nach kurzer Zeit in Lösung. Wenn keine Salzsäure mehr fortgeht, destillirt man das überschüssige Acetylchlorid ab und krystallisirt den nach dem Er-

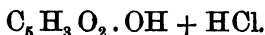
kalten erstarrten Rückstand aus absolutem Alkohol um. Man erhält so die Monoacetylpyromekonsäure in schönen farblosen Prismen, welche mit der Pyromekonsäure viel Aehnlichkeit haben, sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform lösen, aber mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Die Verbindung schmilzt bei 91° .

Durch Erhitzen mit Wasser zerfällt sie rasch in Pyromekonsäure und Essigsäure.

- 1) 0,3105 Grm. gaben 0,622 Grm. CO_2 und 0,1125 Grm. H_2O .
- 2) 0,222 Grm. gaben 0,445 Grm. CO_2 und 0,079 Grm. H_2O .

Gefunden.		Berechnet für		
		Mono-	Di-	Tri-
		acetylpyromekonsäure.		
1.	2.	54,55	55,10	55,46
C = 54,63	54,67	3,90	4,08	4,20
H = 4,03	3,95			

Salzsäure-Pyromekonsäure.



Durch die Chloride des Phosphors wird trockne Pyromekonsäure beim Erwärmen verkohlt. Mischt man beide in ätherischer Lösung, so scheiden sich, wenn der Aether nicht ganz wasserfrei ist, nach kurzer Zeit kleine weisse Krystallnadeln aus, welche eine Verbindung von Pyromekonsäure mit Salzsäure sind. Denselben Körper erhält man leicht in grosser Menge durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Pyromekonsäurelösung.

Er ist in Aether unlöslich; mit Wasser oder Alkohol zersetzt er sich sofort in beide Componenten. Beim Stehen an der Luft wird er zunächst feucht, giebt aber dann in kurzer Zeit Salzsäure und Feuchtigkeit ab, und reine Pyromekonsäure bleibt zurück.

Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung wurde analysirt:

- 1) 0,360 Grm. mit Wasser zersetzt, gaben 0,343 Grm. AgCl .
- 2) 0,355 Grm., mit Kalk geglüht, gaben 0,341 Grm. AgCl .
- 3) 0,299 Grm., mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,4425 Grm. CO_2 und 0,1055 Grm. H_2O .

Berechnet.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	
C ₅	= 60	40,40	—	—	40,36
H ₅	= 5	3,37	—	—	3,73
O ₃	= 48	32,32	—	—	—
Cl	= 35,5	28,91	23,6	23,76	—
<hr/>		148,5	100,00		

Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über trockne Pyromekonsäure vereinigen sich beide Körper nur spurenweise.

Schwefelsäure-Pyromekonsäure.

Fügt man zu einer absolut ätherischen Lösung von Pyromekonsäure Schwefelsäurehydrat, so setzen sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes Krystalle ab. Nimmt man von beiden Substanzen gleiche Moleküle, so schießen Nadeln von der Zusammensetzung: C₅H₃O₂.OH + SO₄H₂ an; bei ungenügender Schwefelsäure bilden sich Prismen von der Formel: 2(C₅H₃O₂.OH) + SO₄H₂.

a) Nadeln. 0,254 Grm. gaben 0,282 Grm. SO₄Ba = 46,7 % SO₄H₂ (ber. 46,7 %).

b) Prismen. 1) 0,499 Grm. gaben 0,3645 Grm. SO₄Ba = 30,7 % SO₄H₂ (ber. 30,44 %). 2) 0,7335 Grm. einer anderen Probe gaben 0,5485 Grm. SO₄Ba = 31,45 % SO₄H₂.

Beide Verbindungen schmelzen leicht beim gelinden Erwärmen und erstarren beim Erkalten wieder zu einer weissen Krystallmasse. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort in ihre Bestandtheile.

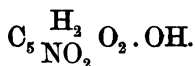
Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Pyromekonsäure.

Uebergiesst man Pyromekonsäure mit rauchender Salpetersäure, oder erwärmt man mit weniger concentrirter, so tritt eine äusserst stürmische Reaction ein, wobei die Pyromekonsäure total zerstört wird. Dabei entstehen, wie schon

Brown fand, grosse Mengen Blausäure¹⁾, ausserdem findet sich nur etwas Oxalsäure in der Flüssigkeit.

Diese massenhafte Blausäurebildung, welche vielleicht mit der Entstehung von Ameisensäure bei der Einwirkung der Alkalien in nahem Zusammenhang steht, ist in hohem Grade interessant. Ich habe deshalb die Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Pyromekonsäure etwas eingehender studirt und so einige stickstoffhaltige Derivate der Pyromekonsäure erhalten, durch deren weitere Untersuchung ich mit der Zeit dem Prozesse der Blausäurebildung auf den Grund zu kommen hoffe. Die dargestellten Körper verlangen allerdings zum Theil eine etwas subtile Behandlung.

Nitropyromekonsäure.



Um die totale Zerstörung der Pyromekonsäure durch Salpetersäure zu vermeiden, hat man nur nöthig, Wasser möglichst auszuschliessen.

Reines Salpetersäurehydrat und feste Pyromekonsäure wirken mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein, die sich bis zur Entflammung steigern kann.

Löst man 2 Theile Pyromekonsäure in 6 Theilen Eisessig, und setzt allmählich, während man das Gefäss mit einem Strahl kalten Wassers gut abkühlt, unter Umschütteln 1—1½ Thle. Salpetersäurehydrat hinzu, so scheiden sich anfangs Krystalle aus, die vielleicht aus Salpetersäure-Pyromekonsäure bestehen. Nach kurzer Zeit beginnt eine sehr heftige Reaction, die man durch Abkühlung mässigt. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man eine reichliche Krystallisation von Nitropyromekonsäure, welche man abfil-

¹⁾ Kleine Mengen Blausäure bilden sich auch aus einigen aromatischen Nitroverbindungen beim Behandeln mit starken Basen, z. B. aus Pikrinsäure, Dinitrobenzol etc.; noch mehr davon entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogallussäure. Vgl. Ber. Berl. chem. Ges. 5, S. 408. — Ann. Chem. Pharm. 193, 371.

trirt, mit kaltem Wasser wäscht und durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

In dem Eisessig bleibt nur wenig Nitroverbindung gelöst, dagegen finden sich darin viel Oxalsäure und Blausäure.

Dieselbe Nitropyromekonsäure erhält man durch anhalten- des Zuleiten von salpetriger Säure zu Pyromekonsäure, welche in Aether gelöst, oder darin suspendirt ist. Bei dieser Operation entsteht zunächst eine Nitrosoverbindung (s. unten), die dann weiter in die Nitropyromekonsäure übergeht. Auch hier findet stets, namentlich bei zu langem Einleiten, weitere Zersetzung statt. Man erhält nach beiden Methoden nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der angewandten Pyromekonsäure als Nitroverbindung. Die Analyse ergab:

- 1) 0,453 Grm. gaben 0,6327 Grm. CO_2 und 0,0855 Grm. H_2O .
- 2) 0,3065 Grm. gaben 22,9 Cc. N (Temp. 10° . Bar. = 751,5).
- 3) 0,333 Grm. gaben 0,469 Grm. CO_2 und 0,066 Grm. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
$\text{C}_5 = 60 = 38,22$		38,09	—	38,41
$\text{H}_3 = 3 = 1,91$		2,10	—	2,20
$\text{O}_5 = 80 = 50,95$		—	—	—
$\text{N} = 14 = 8,92$		—	8,84	—
	157 100,00			

1) und 2) waren mit Salpetersäurehydrat und Eisessig, 3) mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung dargestellt.

Die Nitropyromekonsäure krystallisirt in kleinen hellgelben, gut ausgebildeten Prismen, die schon in sehr geringer Menge dem Wasser eine intensiv gelbe Färbung ertheilen, ähnlich wie die Pikrinsäure. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; durch siedendes wird sie unter lebhafter Gasentwicklung (worunter salpetrige Säure etc.) zersetzt. Auch in kaltem Alkohol löst sie sich nur wenig, leichter in heissem, wird aber auch von diesem Lösungsmittel bei längerem Kochen zerstört. Gleichwohl ist absoluter Alkohol das beste Mittel, grössere Mengen umzukrystallisiren; man hat dabei Sorge zu tragen, dass die heisse Lösung rasch abgekühlt wird. Den im Alkohol gelöst bleibenden Theil gewinnt man durch vorsichtige Fällung mit alkoholischem Natron als

Natronsalz. In besonders schönen Krystallen wird die Nitropyromekonsäure aus ihrer Lösung in käuflichem Aceton erhalten durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure. Auch aus heissem Eisessig krystallisirt sie gut. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Chloroform ist sie unlöslich.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Nitropyromekonsäure unter Aufblähen, ohne zu verpuffen. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutroth.

Nitropyromekonsaure Salze.

Die Nitropyromekonsäure ist eine stärkere Säure, als die Pyromekonsäure; sie bildet, wie es scheint, nur neutrale Salze.

Natronsalz, $C_5 \frac{H_2}{NO_2} O_2 \cdot ONa$. Nitropyromekonsäure löst sich beim Erwärmen in wässrigem kohlensaurem Natron unter Kohlensäureentwicklung auf, und beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz in goldgelben, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen aus. Durch überschüssiges kohlensaures Natron oder Aetznatron wird das Salz schon in der Kälte rasch zerstört.

Dasselbe Salz erhält man durch Fällung aus alkoholischer Lösung; ein Tropfen überschüssiges Natron verwandelt den gelben Niederschlag alsbald in eine braune schmierige Masse.

Das Salz ist wasserfrei. Beim Erhitzen explodirt es mit grosser Heftigkeit; ebenso erfolgt oft Explosion beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure.

1) 0,194 Grm., mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, gaben 0,078 Grm, $SO_4 Na_2$.

2) 0,188 Grm. gaben 0,0735 Grm. $SO_4 Na_2$.

Berechnet.	Gefunden.	
	1.	2.
Na = 12,85 %	13,0	12,87

Ich habe unter allen Umständen, mit viel und wenig Natron, nur das neutrale Salz erhalten.

Das Kalisalz, gleichfalls in kaltem Wasser ziemlich

schwer löslich, entsteht wie das Natronsalz und krystallisirt in goldgelben Nadeln.

Das Barytsalz und das Kalksalz erhält man als krystallinische Niederschläge durch doppelte Zersetzung aus den Alkalisalzen; ersteres ist schwer, letzteres etwas leichter löslich.

Silbersalz $C_5 \frac{H_2}{NO_2} O_2 \cdot OAg$. Dies für die Nitropyromekonsäure sehr charakteristische Salz entsteht schon aus der freien Säure und salpetersaurem Silber und bildet orange-gelbe Krystallwärtchen, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Sehr kleine Mengen der Nitroverbindung lassen sich durch dasselbe leicht nachweisen.

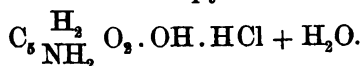
Zur Darstellung desselben löst man Nitropyromekonsäure unter gelindem Erwärmen (bis etwa 50°) in Wasser auf und setzt überschüssige Silberlösung hinzu. Die Flüssigkeit wird rasch abgekühlt und nach dem Erkalten das Salz sogleich abfiltrirt.

Durch Erwärmen mit Wasser, langsam schon in der Kälte, wird es zersetzt unter Abscheidung von metallischem Silber. Beim Erhitzen für sich explodirt es.

0,767 Grm. gaben 0,411 Grm. $AgCl = 40,3\%$ Ag (ber. $40,9\%$).

Ein Versuch, mittelst dieses Silbersalzes den Aether der Nitropyromekonsäure zu gewinnen, war erfolglos. Das trockne Salz und reines Jodäthyl wirken in der Kälte nicht auf einander ein; kocht man mit einem Ueberschuss des letzteren, so scheidet sich nach einiger Zeit Jodsilber ab, aber zugleich entweicht salpetrige Säure, und man erhält nach Verdampfen des abfiltrirten Jodäthyls einen nicht krystallisirenden Syrup. Mit Jodäthyl und Alkohol wurde aus dem Silbersalz viel Nitropyromekonsäure regenerirt, zugleich trat der Geruch nach Cyanäthyl auf.

Salzsaure Amidopyromekonsäure.



Behandelt man die in kaltem Wasser suspendirte Nitropyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsaure, so geht sie

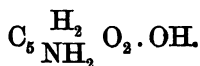
nach kurzer Zeit in Lösung, und man gewinnt nach Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen salzsaure Amidopyromekonsäure. Die Reduction und das vollständige Ausfällen des Zinns haben keine Schwierigkeiten. Das Salz krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in grossen farblosen rhombischen Säulen, ist luftbeständig, und verliert auch über Aetzkalk und Schwefelsäure nichts an Gewicht. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° fortgeht. Durch Eindampfen mit Wasser verliert es keine Salzsäure.

- 1) 0,249 Grm. gaben 0,303 Grm. CO₂ und 0,1015 Grm. H₂O.
- 2) 0,5625 Grm. gaben 0,4535 Grm. AgCl.
- 3) 0,571 Grm. gaben 36,3 Cc. N (Bar. = 741,5, Temp. = 2°).
- 4) 0,4755 Grm. verloren bei 100° 0,049 Grm. an Gewicht.

Berechnet.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C ₅ = 60	33,06	33,19	—	—	—
H ₈ = 8	4,41	4,53	—	—	—
O ₄ = 64	35,26	—	—	—	—
N = 14	7,71	—	—	7,69	—
Cl = 35,5	19,56	—	19,94 ¹⁾	—	—
<hr/>					
	181,5	100,00			
H ₂ O	9,9 0/0	—	—	—	10,3

Ammoniak scheidet aus der salzsauren Verbindung die freie Basis ab, die

Amidopyromekonsäure,



Dieselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, und krystallisirt daraus in zolllangen farblosen Nadeln. Ihre wässrige Lösung reagirt neutral.

¹⁾ Die Chlorbestimmung ist nicht ganz leicht auszuführen, da bei Gegenwart von viel Salpetersäure beim Erwärmen sich leicht Cyansilber, mit wenig Salpetersäure dagegen metallisches Silber oder schwer lösliche Silberverbindungen ausscheiden. Das Chlorsilber muss auf dem Filter mit verdünnter Salpetersäure gut ausgewaschen werden.

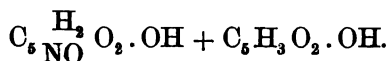
Sie giebt mit Eisenchlorid eine prächtige indigblaue Färbung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in grün und schliesslich in blutroth übergeht. Wahrscheinlich wirkt die Eisenlösung oxydirend. Salpetersaures Silber giebt schon in der Kälte und in ganz verdünnter Lösung einen Niederschlag von metallischem Silber. Auch durch fixe Alkalien wird die Basis rasch zerstört, aber gegen Wasser, auch siedendes, ist sie beständig.

Ihr Platindoppelsalz ist leicht löslich.

0,3055 Grm. gaben 0,5295 Grm. CO₂ und 0,1095 Grm. H₂O.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₅ = 60	47,24	47,27	
H ₅ = 5	3,94	3,98	
N = 14	11,02	—	
O ₃ = 48	37,80	—	
	<hr/> 127	100,00	

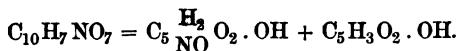
Nitroso-Dipyromekonsäure.



Diese Verbindung bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung der Pyromekonsäure als ein schön citrongelber, krystallinischer Niederschlag. Da sie durch überschüssige salpetrige Säure sehr leicht weiter in Nitropyromekonsäure übergeht, so resultirt in der Regel ein Gemenge von beiden; rein erhielt ich die Nitrosoverbindung nur auf folgende Weise:

In absoluten Aether wird unter Abkühlung sehr wenig salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1,32 spec. Gew.) eingeleitet, und dann eine kleine Menge höchst fein gepulverte Pyromekonsäure eingetragen. Man schüttelt rasch einige Male um, lässt die etwa ungelöst gebliebene schwere Pyromekonsäure sich absetzen, und giesst die Lösung in ein anderes Gefäss klar ab. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung des gelben Körpers, den man nach 5—10 Minuten abfiltrirt, mit Aether auswäscht

und über Schwefelsäure trocknet. Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_7$ und ist wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Nitrosopyromekonsäure mit Pyromekonsäure.



- 1) 0,234 Grm. gaben 0,400 Grm. CO_2 und 0,0635 Grm. H_2O .
- 2) 0,3125 Grm. gaben 14,5 Cc. N (Bar. = 752 Mm., T. = 7,5°).
- 3) 0,2735 Grm. gaben 0,471 Grm. CO_2 und 0,073 Grm. H_2O .
- 4) 0,2755 Grm. gaben 0,476 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O .

Berechnet.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C_{10}	= 120 47,43	47,62	—	46,97	47,12
H_7	= 7 2,77	3,0	—	2,97	3,07
N	= 14 5,53	—	5,57	—	—
O_7	= 112 44,27	—	—	—	—
	253 100,00				

Enthält der Aether mehr salpetrige Säure, oder löst man die Pyromekonsäure vorher in Aether und leitet dann salpetrige Säure ein, so ist dem Produkt, das sich äusserlich von der reinen Nitroverbindung nicht unterscheidet, immer Nitropyromekonsäure beigemischt, wie folgende Analysen von zwei verschiedenen Präparaten zeigen:

- 1a) 0,412 Grm. gaben 0,699 Grm. CO_2 und 0,105 Grm. H_2O .
- 1b) 0,344 Grm. gaben 0,5835 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O .
- 2) 0,342 Grm. gaben 0,5765 Grm. CO_2 und 0,097 Grm. H_2O .

Berechnet für		Gefunden.		
$C_{10}H_7(NO)O_6$	$C_5H_3(NO_2)O_3$	1a.	1b.	2.
C = 47,43 %	38,22 %	46,27	46,26	45,97
H = 2,77 %	1,91 %	2,83	2,92	3,15

In beiden Präparaten liess sich die Nitroverbindung nachweisen und daraus abscheiden (s. unten).

Die Nitroso-Dipyromekonsäure ist eine höchst unbeständige Verbindung. In ganz reinem Zustande geruchlos, nimmt sie alsbald einen mehr oder weniger starken Geruch nach Blausäure an. Am Licht färbt sie sich dunkler, bei Lichtabschluss dagegen in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, ist

sie haltbar. Ueber Schwefelsäure verliert sie nichts an Gewicht. Beim vorsichtigen Erhitzen giebt sie zunächst etwas Pyromekonsäure aus, und schon bei wenig über 100° zersetzt sie sich vollständig unter Aufblähen. Mit concentrirter Schwefelsäure erzeugt sie eine braunrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Ich habe sie aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren können; diejenigen Flüssigkeiten, welche sie lösen, zersetzen sie auch. Von absolutem Alkohol wird sie in der Kälte zunächst nicht verändert, beim gelinden Erwärmen löst sie sich zu einer röthlichen Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten neben viel Syrup nur Krystalle von Pyromekonsäure erhalten werden. Offenbar zerlegt der Alkohol die Doppelverbindung in ihre beiden Bestandtheile, von denen nur die Pyromekonsäure krystallisirt. Hält die Substanz Nitroverbindung beigemischt, so bleibt diese beim Behandeln mit Alkohol ungelöst oder krystallisirt zuerst aus; kleine Mengen davon lassen sich so leicht nachweisen.

Wasser verhält sich anfangs wie Alkohol, in der Kälte löst es die Verbindung nicht, beim Erwärmen oder bei längerem Stehen, schneller bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Säure geht alles, bis auf etwa beigemischte Nitroverbindung, in Lösung. Dampft man die wässrige Lösung ein, wobei salpetrige Säure, Blausäure, Kohlensäure und andere Gase entweichen, so erhält man neben viel schmierigen Zersetzungsprodukten und einigen Krystallen von Pyromekonsäure noch einen neuen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5NO_4 + C_6H_4O_3$, welcher zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als die vorige Verbindung, und sich durch ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit und relativ grosse Beständigkeit vortheilhaft von ihr unterscheidet. Den Verlauf dieses höchst bemerkenswerthen Reductionsprocesses habe ich noch nicht ergründen können, da die Reaction sehr complicirt ist, und dabei zu viele Nebenprodukte auftreten. Auch ist die Ausbeute sehr schlecht, selbst wenn man, statt zu erwärmen, wochenlang in der Kälte stehen und die Flüssigkeit im Vacuum verdunsten lässt; sehr glatt dagegen verläuft die Reaction bei Zuhülfnahme eines Reductionsmittels, z. B. schwefliger

Säure. Man rührt die Nitroso-Dipyromekonsäure mit Wasser zu einem dicken Brei an, und leitet unter Abkühlung schweflige Säure ein. In kurzer Zeit wird alles gelöst und nach ein- bis zweitägigem Stehen krystallisirt die Hydroverbindung in reichlicher Menge aus.

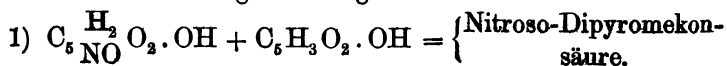
Zur Darstellung dieses Körpers dient nicht die schwer zu beschaffende reine Nitroso-Dipyromekonsäure, sondern das Rohprodukt, welches man erhält, wenn man sehr fein gepulverte Pyromekonsäure in absolutem Aether suspendirt und salpetrige Säure im langsamen Strom einleitet, bis bei wiederholtem Umschütteln alles in ein homogenes, leichtes, gelbes Pulver verwandelt ist. Wird nicht zu viel salpetrige Säure zugeführt, und war der Aether absolut, so bekommt man fast das gleiche Gewicht der angewandten Pyromekonsäure an roher Nitrosoverbindung, welche gewöhnlich 10 bis 20 % Nitropyromekonsäure enthält. Man kann dabei denselben Aether zu mehreren, unmittelbar auf einander folgenden Operationen benutzen; ich verarbeite mit etwa 2 Kilo Aether 200 Grm. Pyromekonsäure, von der je 20–30 Grm. auf einmal eingetragen werden.

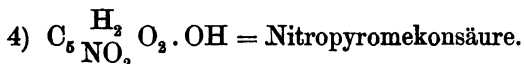
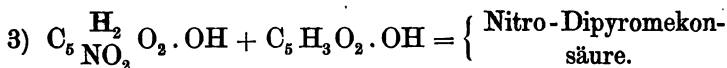
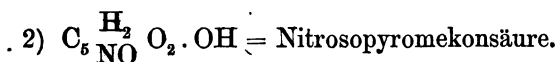
Wird nun diese rohe Nitroso-Dipyromekonsäure in der oben angegebenen Weise mit Wasser und schwefliger Säure behandelt, so löst sich nur die Nitrosoverbindung, die Nitropyromekonsäure bleibt zurück und wird durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol als werthvolles Nebenprodukt leicht rein gewonnen.

Indem man so die Darstellung beider Körper mit einander verbindet, erzielt man eine möglichst vollständige Ausnutzung des kostbaren Materials.

In wässriger Lösung bildet sich die Nitroso-Dipyromekonsäure durch Einleiten von salpetriger Säure nur bei guter Abkühlung in kleiner Menge und wird rasch wieder zerstört; mit salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure habe ich sie überhaupt nicht erhalten.

Die Nitroso-Dipyromekonsäure und die Nitropyromekonsäure sind die Endglieder folgender Reihe:





Die beiden Zwischenglieder konnte ich, wenigstens in analysirbarem Zustande, nicht gewinnen. Die freie Nitrosopyromekonsäure 2) scheint überhaupt nicht zu krystallisiren; die Nitro-Dipyromekonsäure 3) jedoch glaube ich in Händen gehabt zu haben. Löst man die rohe Nitroverbindung in gelinde erwärmtem absolutem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten zuweilen schöne voluminöse Nadeln aus, welche aber beim Filtriren und Auswaschen zusehends in die kleinen Prismen der Nitropyromekonsäure übergehen. Das leichte Zerfallen der Nitro-Dipyromekonsäure in ihre beiden Bestandtheile, von denen der eine vom Alkohol aufgenommen wird, ist leicht zu erklären, da die Nitropyromekonsäure sonst keine Doppelverbindungen zu bilden scheint.

Doppelverbindung $C_5 H_3 NO_3 \cdot OH + C_5 H_3 O_2 \cdot OH$.

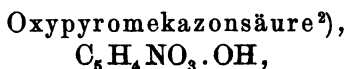
Mit schwefliger Säure dargestellt, ist dieser Körper sogleich rein, jedoch ein wenig gefärbt. Er krystallisirt aus heissem Wasser in scharf ausgebildeten, spitzwinkeligen, monoklinen Tafeln mit vorwaltender rhombischer Geradenfläche. In kaltem Wasser ist er ziemlich schwer löslich, gebraucht aber zum vollständigen Auskrystallisiren längere Zeit.

1) 0,251 Grm. gaben 0,433 Grm. CO_2 und 0,088 Grm. H_2O .

2) 0,5235 Grm. gaben 26,7 Cc. N (Bar. = 739,5, T. = 21°).

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	47,06	47,05
H_9	9	3,53	3,89
N	14	5,49	5,64
O_7	112	43,92	—
	<hr/>	<hr/>	
	255	100,00	

Kocht man diese Doppolverbindung in einem Drechsel-schen Extractiönsapparat¹⁾ mit Chloroform, so tritt Spaltung ein, die Pyromekonsäure geht in Lösung, und die reine



bleibt zurück. Der Process verläuft sehr glatt, man gewinnt beide Substanzen genau in den berechneten Mengen. Es ist aber dabei durchaus erforderlich, die frei gemachte Pyromekonsäure durch das Chloroform sogleich der Masse zu entziehen, was durch Drechsel's Apparat in der befriedigendsten Weise erreicht wird.

Dieselbe Spaltung erleidet die Doppolverbindung beim Erhitzen auf 120°, wobei die Pyromekonsäure sich verflüchtigt.

Die Oxyypyromekazonsäure unterscheidet sich von der Amidopyromekonsäure durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff. Sie ist in heissem Wasser leicht, auch in kaltem und in Alkohol nicht sehr schwer löslich, unlöslich in Aether und Chloroform. Sie krystallisirt, mit reiner Thierkohle behandelt, aus Wasser in der Regel in blendend weissen Krystallnadeln mit einem Molekül Krystallwasser, häufig auch wasserfrei in kurzen dicken Prismen, selten in voluminösen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser.

Verschiedene Präparate verloren bei 100° 11,5%, 19,75, 11,02, 11,4, 20,05% Krystallwasser, mehrere andere nichts an Gewicht. (Ber. für 1 Mol. H₂O = 11,2%, für 2 Mol. 20,1%.)

Von der entwässerten Substanz gaben:

- 1) 0,313 Grm. 0,484 Grm. CO₂ und 0,1095 H₂O.
- 2) 0,3595 Grm. 30,6 Cc. N (Bar. = 748,5, T. = 17°).
- 3) 0,3185 Grm. 0,489 Grm. CO₂ und 0,108 H₂O.

1) Dies. Journ. [2] 15, 350.

2) In der vorläufigen Mittheilung (dies. Journ. [2] 19, 34) wurde dieser Körper als Hydronitrosopyromekonsäure bezeichnet; da er aber keine Nitroverbindung ist, so wähle ich für ihn und sein sauerstoffärmeres Derivat (S. 203) die Namen Oxyypyromekazonsäure und Pyromekazonsäure; dieselben lassen sich später, wenn die Constitution dieser Verbindungen aufgeklärt sein wird, vielleicht durch bessere ersetzen.

Berechnet.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
C ₅ = 60	41,96	42,17	—	41,87
H ₅ = 5	3,50	3,89	—	3,77
N = 14	9,80	—	9,72	—
O ₄ = 64	44,74	—	—	—
	143	100,00		

Die Oxyypyromekazonsäure besitzt im Allgemeinen den Charakter der Pyromekonsäure. Sie ist eine einbasische Säure, und bildet neben den neutralen noch saure Salze; sie zersetzt kohlen-saure Salze leicht und röthet blaues Lackmus.

Durch überschüssige Alkalien, und Basen überhaupt, wird sie rasch zerstört; dieselben erzeugen bei Zutritt von Sauerstoff meist schön blaue Niederschläge, die leider sehr unbeständig sind. Versetzt man z. B. die in viel lufthaltigem Wasser gelöste Säure mit Chlorbarium und Ammoniak, so entsteht ein prachtvoller kornblumenblauer Niederschlag, welcher bei Luftzutritt allmählich missfarbig wird. Eisenchlorid erzeugt mit der freien Säure eine höchst intensive, schmutzig violette Färbung; Silberlösung scheidet, wie mit der Amidopyromekonsäure, momentan metallisches Silber aus, auch ohne Zusatz von Ammoniak und ohne Wärmezufuhr. Auch gegen andere Oxydationsmittel, namentlich salpetrige Säure oder Salpetersäure, ist sie äusserst unbeständig. Ein krystallisirendes Oxydationsprodukt habe ich bis jetzt nicht erhalten. Gegen Säuren ist sie beständiger; man kann sie mit concentrirter Salzsäure eindampfen, ohne dass sie Zersetzung erleidet. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Aufblähen; ihre Salze verpuffen.

Löst man 1 Mol. Oxyypyromekazonsäure und 1 Mol. Pyromekonsäure in heissem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten die oben beschriebene Doppelverbindung in den charakteristischen spitzwinkligen Tafeln aus, und zwar nur diese.

Die Oxyypyromekazonsäure ist keine Nitrosoverbindung, wie aus ihrem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff her-

vorgeht (s. folg. S.), auch giebt sie die für viele Nitrosoverbindungen charakteristische Liebermann'sche Reaction (Färbung mit Phenol und conc. Schwefelsäure)¹⁾ nicht.

S a l z e.

Saures Natronsalz, $C_5H_4NO_3 \cdot ONa + C_5H_4NO_3 \cdot OH$. Aus den berechneten Mengen der freien Säure und kohlen-saurem Natron erhält man nicht das neutrale Salz, welches nicht zu krystallisiren scheint, sondern das saure. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet einen aus feinen Nadelchen bestehenden Krystallbrei.

Das in alkoholischer Lösung mit wenig Natron gefällte weisse Salz färbt sich mit mehr Natron intensiv blau, wird aber von Wasser farblos gelöst.

1) 0,450 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,079 Grm. $CO_3Na_2 = 7,6\%$ Na (ber. 7,47%).

2) 0,620 Grm. gaben 0,143 Grm. $SO_4Na_2 = 7,5\%$ Na.

Das saure Kalisalz krystallisirt in grossen wasserfreien Prismen; es entsteht wie das saure Natronsalz.

0,4445 Grm. gaben 0,092 Grm. $CO_3K_2 = 11,7\%$ K (ber. 12,0%).

Neutrales Kalksalz $(C_5H_4NO_3)_2 O_2 Ca$. Versetzt man die Lösung des neutralen Natronsalzes mit Chlorcalcium, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. Er ist in Wasser sehr wenig löslich. Bei Luftabschluss ist er gegen Ammoniak ziemlich beständig, bei Luftzutritt dagegen färbt er sich damit allmählich blau.

0,310 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,053 Grm. $CaO = 12,2\%$ Ca (ber. 12,35%).

Das saure Natronsalz giebt mit Chlorcalcium dasselbe neutrale Kalksalz (gef. Ca = 11,6%).

Das Barytsalz entsteht wie das Kalksalz, ist aber bei Luftzutritt sehr unbeständig.

Besonders schön krystallisirt das saure Thalliumsalz in schwer löslichen, wasserfreien, farblosen Nadeln. Man

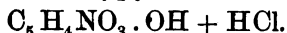
¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7, 247.

erhält es aus dem sauren Natronsalz durch Fällen mit schwefelsaurem Thalliumoxydul.

0,4615 Grm. gaben 0,3095 Grm. $\text{TlJ} = 41,3\%$ Tl (ber. $41,7\%$).

Die Oxyppyromekazonsäure gleicht der Pyromekonsäure auch darin, dass sie sich direct mit Säuren verbindet, und zwar noch leichter als diese.

Salzsäure-Oxyppyromekazonsäure.



Löst man die Oxyppyromekazonsäure unter gelindem Erwärmen in concentrirter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung beider in harten Krusten aus. (Die Pyromekonsäure krystallisirt aus rauchender Salzsäure unverändert.) Die Krystalle verlieren über Aetzkalk keine Spur der chemisch gebundenen Salzsäure, werden aber von Wasser sofort in beide Componenten zerlegt. Aus der wässrigen Lösung erhält man wieder Krystalle der reinen Oxyppyromekazonsäure.

0,313 Grm., über Kalk getrocknet, gaben 0,250 Grm. $\text{AgCl} = 19,76\%$ Cl (ber. $19,77\%$).

Eine Verbindung mit Jodwasserstoff entsteht auf dieselbe Weise und verhält sich ebenso.

Pyromekazonsäure.



Behandelt man Oxyppyromekazonsäure mit Zinn und Salzsäure, so bleibt sie zunächst unverändert, erst nach längerer (achtziger) Einwirkung in der Wärme tritt Reduction ein, welche darin besteht, dass ein Atom Sauerstoff ohne Ersatz herausgenommen wird. Die Reduction ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit, nach dem Verdünnen, mit Eisenchlorid eine rein indigblaue Färbung giebt.

Verdampft man nach Entfernung des Zinns die Lösung auf ein kleines Volum, so krystallisirt zunächst Salzsäure-Pyromekazonsäure heraus. Wird diese mit Wasser versetzt und zur Trockne verdampft, so geht die Salzsäure grösstentheils fort, und es bleibt eine vom Eisengehalt des Zinns

meist blau gefärbte Masse zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser reine Pyromekazonsäure liefert.

- 1) 0,3915 Grm. gaben 0,6755 Grm. CO_2 und 0,1415 Grm. H_2O .
 0,3895 Grm. gaben 36,0 Cc. N (Temp. = $4,5^\circ$, B. = 745,5 Mm.).
 2) 0,333 Grm. gaben 0,5765 Grm. CO_2 und 0,1195 Grm. H_2O .

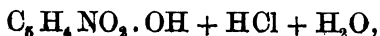
		Gefunden.	
Berechnet.		1.	2.
C_5 =	60	47,24	47,06
H_5 =	5	3,94	4,02
N =	14	11,02	11,11
O_3 =	48	37,80	—
<hr/>			
127		100,00	

Die Pyromekazonsäure ist isomer mit Amidopyromekonsäure, besitzt aber ganz andere Eigenschaften. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glimmerartigen, sehr schön ausgebildeten, rechtwinkligen Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind; sie enthalten kein Krystallwasser. Alkohol löst sie sehr wenig, Aether gar nicht. Mit Silberlösung giebt sie sofort einen Niederschlag von metallischem Silber, Eisenchlorid erzeugt dieselbe intensive indigblaue Färbung, wie mit Amidopyromekonsäure. Beim Erhitzen sublimirt sie nur zum Theil unverändert, viel Kohle bleibt zurück.

In ihrem chemischen Verhalten gleicht sie durchaus der Oxyppromekazonsäure, aus welcher sie entstanden ist. Sie besitzt entschieden saure Eigenschaften, ihre wässrige Lösung röthet Lackmus, sie löst sich leicht in Alkalien und zersetzt kohlen-saures Kali unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Ihre Salze werden aber noch viel leichter durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, als die der Oxyverbindung, wobei ganz dieselben blauen und violetten Körper entstehen. Chlorbarium und Ammoniak geben noch bei grosser Verdünnung einen kornblumenblauen Niederschlag; langsamer bläuen sich auch die mit Chlorcalcium und anderen Metallsalzen und Ammoniak erzeugten Fällungen. In alkoholischer Lösung scheidet sie, mit der geringsten Menge Natron versetzt, blaue Flocken aus, die sich in Wasser unter Entfärbung lösen.

Die Pyromekazonsäure löst sich leicht auch in Säuren, und bildet damit gut krystallisirende Verbindungen.

Salzsäure-Pyromekazonsäure,



krystallisirt aus heisser Salzsäure in kleinen farblosen Nadeln, welche durch Wasser sofort unter Abscheidung der schwer löslichen Azonsäure zerlegt werden. Ein Theil der letzteren bleibt jedoch in der salzsauren Flüssigkeit gelöst.

Die Krystalle wurden über Schwefelsäure und Aetzkalk bis zum constanten Gewicht getrocknet und analysirt:

0,454 Grm. gaben 0,857 Grm. AgCl = 19,45 % Cl (ber. 19,56 %).

Auch in diesem Verhalten gegen Salzsäure gleicht die Pyromekazonsäure vollkommen der Oxyverbindung, während die isomere Amidopyromekonsäure sich von beiden wesentlich unterscheidet. Die Amidopyromekonsäure bildet durchaus nicht die blauen Metallfällungen (nur mit Eisenchlorid die blaue Färbung), und ihr salzsaures Salz lässt sich aus Wasser unverändert umkrystallisiren.

Noch einen schön krystallisirenden Körper habe ich aus der rohen Nitroso-Dipyromekonsäure gewonnen, aber bis jetzt nur in sehr geringer Menge. Lässt man dieselbe einige Monate in verschlossenen Gefäßen stehen und verarbeitet sie dann mittelst schwefliger Säure auf die Oxypyromekazonsäure, so gewinnt man dieselbe ebenso, wie aus der frisch dargestellten Substanz, aber statt der sonst zurückbleibenden Nitroverbindung behält man im Rückstand einen Körper, der aus heissem Wasser unzersetzt in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, und sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht reinigen lässt. Er besitzt saure Eigenschaften und ist vielleicht mit der Oxypyromekazonsäure isomer. Einmal habe ich ihn in etwas grösserer Menge aus dem Natronsalz der letzteren erhalten, konnte aber diese freiwillig erfolgte Umsetzung nicht zum zweiten Male hervorrufen.

Zwei Analysen ergaben 42,09 und 41,90 % C, 4,06 und 4,0 % H (ber. für $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_4$: C = 41,96 % und H = 3,50 %). Zu einer Bestimmung des Stickstoffs fehlte es an Material.

Was die zuletzt beschriebenen stickstoffhaltigen Derivate der Pyromekonsäure sind, ist im Augenblick nicht zu entscheiden. Die als Nitroso-Dipyromekonsäure bezeichnete gelbe Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_7$, scheint wirklich Nitrosopyromekonsäure $C_5 \frac{H_2}{NO} O_2 \cdot OH$ und das Nitrosylradical zu enthalten, da sie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pyromekonsäure entsteht, und leicht weiter in die gut charakterisirte Nitropyromekonsäure übergeht. Bei der Reduction der Nitrosoverbindung werden zunächst zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, dann wird ein Atom Sauerstoff abgegeben. Nimmt man an, dass die zwei Atome Wasserstoff sich mit dem Stickstoff verbinden, so dass vielleicht eine Oxyamido-

pyromekonsäure $C_5 \overset{H_2}{N} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ H \end{array} \right\} O_2 \cdot OH$ gebildet wird, so

würde diese jedenfalls bei der weiteren Reduction Amidopyromekonsäure liefern; die resultirende Verbindung ist mit derselben aber nur isomer. Eben so wenig ist die Annahme zulässig, dass Nitrosyl beim Eintritt der beiden Wasserstoffatome unverändert bleibt, und eine Nitroso-Hydropyromekonsäure $C_5 \frac{H_4}{NO} O_2 \cdot OH$ entsteht, denn aus dieser würde bei der Reduction eine Amido-Hydropyromekonsäure $C_5 \frac{H_4}{NH_2} O_2 \cdot OH$ hervorgehen, was nicht der Fall ist. Möglicher Weise gehören diese Körper zu der Klasse der Azoverbindungen, in welchem Falle die Formeln zu verdoppeln sein würden.

Durch diese Arbeit sind Beziehungen zwischen der Pyromekonsäure und anderen bekannten Verbindungen noch nicht aufgefunden, aber über ihren chemischen Charakter ist Einiges ermittelt worden, was vielleicht nicht ganz ohne Interesse sein dürfte. Es scheint in der That, dass die Pyromekonsäure und ihre Derivate sich in ihren Eigen-

schaften 'den aromatischen Verbindungen anschliessen, obgleich sie weniger als sechs Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten. Alle Substanzen, welche ich bis jetzt aus der Pyromekonsäure gewonnen habe, besitzen eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit, und, was besonders wichtig ist, die Pyromekonsäure lässt sich durch directe Einwirkung von Salpetersäure ziemlich glatt in eine Nitroverbindung überführen. So weit unsere Erfahrungen reichen, gestatten vorzüglich die aromatischen Körper leicht den directen Austausch von Wasserstoff gegen das Radical der Salpetersäure; Nitroverbindungen der Fettreihe entstehen fast nur auf Umwegen, in den wenigen Fällen, wo eine directe Nitrirung gelingt, ist dieselbe mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft und giebt nur höchst geringe Ausbeute.¹⁾ Die Pyromekonsäure, welche ziemlich leicht nitrirt werden kann, deren Nitroverbindung aber nur wenig beständig ist, nimmt in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure eine mittlere Stellung zwischen den fetten und den aromatischen Substanzen ein.

Vielleicht lassen sich aus der Amidopyromekonsäure oder den anderen stickstoffhaltigen Körpern auch Diazoverbindungen gewinnen.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Pyromekonsäure ist ferner ihre Neigung, Doppelverbindungen zu bilden. Es existiren nicht nur saure (Doppel-)Salze, sondern auch Additionsprodukte mit Säuren, namentlich die eigenthümliche Nitrosodoppelverbindung und deren Reductionsprodukt. Der Grund dieser Erscheinung ist noch zu ermitteln, jedenfalls wird aber deshalb das Molekül der Pyromekonsäure nicht zu verdoppeln sein. Mit der Verstärkung der sauren Eigenschaften nimmt die Neigung, Doppelverbindungen zu bilden, ab, die Nitropyromekonsäure scheint nur neutrale Salze, und mit Pyromekonsäure keine oder nur eine sehr lockere Verbindung zu bilden.

¹⁾ Vergl. V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 171, 1, und 161, 208; 193, 366. — Eine Ausnahme ist vielleicht nur die Nitrobarbitursäure, Ann. Chem. Pharm. 127, 1, 199; 130, 129.

Ueber die chemische Constitution der Pyromekonsäure ist nur so viel ermittelt, dass sie ein durch Metalle, und ein durch negative Atome oder Atomcomplexe substituirtbares Wasserstoffatom enthält. Dass die Haloide und Nitryl nur ein Wasserstoffatom zu ersetzen im Stande seien, lässt sich aus dem negativen Resultat der angestellten Versuche nicht mit Bestimmtheit folgern, ist aber wahrscheinlich. Ebenso kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Pyromekonsäure nur ein Hydroxyl enthält, da ich nur ein Atom Metall und namentlich nur ein Acetylradical in die Verbindung habe einführen können. Wären drei Sauerstoffatome darin mit Wasserstoff zu Hydroxyl verbunden, so würde die Pyromekonsäure der Pyrogallussäure an die Seite zu setzen sein, von welcher sie sich durch den Mindergehalt von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet. Sie besitzt in der That mit dieser einige Aehnlichkeit, namentlich in Bezug auf leichte Oxydirbarkeit durch Alkalien; doch sind im Uebrigen die Unterschiede zu gross, als dass an eine ähnliche Constitution beider Verbindungen gedacht werden könnte.

Auch die mit der Pyromekonsäure isomere Brenzschleimsäure ist ein Körper von ganz anderem Charakter; sie ist gegen Alkalien beständig, giebt auf gewöhnliche Weise leicht einen Aether und verhält sich auch sonst ganz wie andere organische Säuren, in denen das Carboxyl den sauren Charakter bedingt. Die Pyromekonsäure, welche nach den sonst nie versagenden Methoden nicht hat ätherificirt werden können, wird vielleicht Carboxyl nicht enthalten. Weitere Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, werden hoffentlich über die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung bald Aufschluss geben.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1879.

Ueber das α -Diamidoanthrachinon;

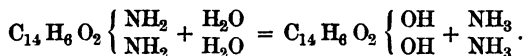
von

Dr. Hugo von Perger.

Durch Einwirkung eines Gemenges von starker Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf reines Anthrachinon lässt sich bekanntlich leicht das von Fritzsche¹⁾ unter dem Namen „Oxybinitrophoten“ oder „Reactiv“ beschriebene Binitroanthrachinon, mit theoretischer Ausbeute, erzeugen. R. Böttger gewann aus demselben durch Behandlung mit Reductionsmitteln das α -Diamidoanthrachinon, welches, gelegentlich der interessanten Untersuchungen über die Stickstoffabkömmlinge des Anthrachinons von R. Böttger und Th. Petersen, eingehend studirt worden ist.²⁾

Für die Constitution dieses bis vor Kurzem allein bekannten Diamidoderivates sind zwei Reactionen charakteristisch; erstens das Verhalten der alkoholischen Lösung gegen Salpetrigsäureanhydrid, wodurch Anthrachinon rückgebildet werden kann, und zweitens das Verhalten beim Schmelzen mit Alkalien, durch welchen Process Alizarin entsteht.

Die letztgenannte von R. Böttger und Th. Petersen durch Analysen festgestellte Reaction liess die Ansicht zu, dass die im α -Diamid enthaltenen Amidoradicale in der alkalischen Schmelze direct durch Hydroxyl ersetzt werden, demnach dieses Diamid das dem Alizarin correspondirende sei:



Die Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf chemisch reines Alizarin³⁾ führten durch Auffindung des

1) Dies. Journ. 56, 287.

2) Ann. Chem. Pharm. 160, 148.

3) Dies. Journ. [2] 15, 224 und 18, 126.

in Alkohol mit blauer Farbe löslichen „Orthodiamidoanthrachinons“ (Alizarindiamid) zu dem Schlusse, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf α -Diamidoanthrachinon eine Umlagerung stattfindet, und die Hydroxyle nicht an Stelle beider Amidradicale treten, mithin das α -Diamid einer anderen Reihe von Disubstitutionsprodukten des Anthrachinons angehört, als das Alizarin. Für diese Ansicht sprechen noch andere Momente, welche ich mir schon früher¹⁾ anzudeuten erlaubt habe.

Das vielseitige Studium der Darstellung der Hydroxylderivate des Anthrachinons hat gelehrt, dass Alizarin stets aus Monosubstitutionsprodukten bei dem Schmelzprocesse sich bildet, indem ein OH an Stelle des substituierenden Radicales, das andere für Wasserstoff durch „directen Austausch“ eintritt.¹⁾

Das Verhalten des α -Diamidoanthrachinons gegen schmelzende Alkalien entspricht dieser Thatsache, sobald die Alizarinbildung die Folge einer Umlagerung ist, sobald ein Amidradical durch Wasserstoff, das andere durch Hydroxyl ersetzt wird und das zweite eintretende Hydroxylradical einen neuen Wasserstoff im Anthrachinonmolekül substituirt.

Für dieses angedeutete Verhalten eine Stütze zu finden, welche zugleich auch einen Einblick in die Constitution des α -Diamidoanthrachinons gewähren konnte, unternahm ich die nachstehenden Versuche, welche, so einfach sie auch sind, bei ihrer Durchführung mannigfache Schwierigkeiten boten, da bei den eingeleiteten Processen stets schwer zu entfernende Nebenprodukte auftraten. Der Erfolg der Arbeit steht in keinem Vergleich zu der Zeit, welche sie beansprucht hat. Die Darstellung einer α -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure sollte die Möglichkeit bieten, zu einer Anthrachinonmonosulfonsäure gelangen zu können, welche, mit der bekannten isomer oder identisch, die Gewinnung von Hydroxyderivaten erhoffen liess, aus deren Natur ein Schluss auf die Constitution des α -Diamidoanthrachinons gezogen werden konnte.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 150.

Die Darstellung des α -Diamidoanthrachinons ist von R. Böttger und Th. Petersen genau angegeben worden¹⁾: Das reine Dinitroanthrachinon wird entweder mit Ammonium- oder Natriumsulphydrat, oder mit einer Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge reducirt, und das Rohprodukt durch Sublimation gereinigt.

Ausser nach diesen beiden Methoden gelingt die Erzeugung noch auf eine andere sehr einfache Art, welche von Herrn Joseph Fischer (Chemiker der österr. Alizarin-fabrik G. Przibram) aufgefunden, von ihm mir mitgetheilt worden ist. Wird reines Binitroanthrachinon mit überschüssigem Ammoniak in geschlossenen Röhren mehrere Stunden zwischen 190—200° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen des Rohres bedeutender Druck, in der Röhre findet sich eine braunrothe Lösung, welche beim Verdunsten braune, grünen Oberflächenreflex zeigende Kryställchen ausscheidet; an den Wänden des Rohres sitzen reichliche Mengen ähnlich aussehender Krystalle. Das oben genannte Etablissement stellte mir freundlichst eine Partie des derart erzeugten Produktes zur Disposition, welches durch Erhitzen von 50 Grm. reinen Dinitroanthrachinon mit 500 Cc. Aetzammoniak (25 %) durch 5 Stunden bei 195° erhalten worden war. Das durch Eindampfen getrocknete Rohprodukt löste sich theilweise mit braunrother Farbe in kochender Alkalilauge, Salzsäure schied aus der Lösung braunrothe Flocken, welche in kalter Natronlauge und in Barytwasser in geringer Menge löslich sind. Wird das trockne Rohprodukt der Sublimation unterworfen, so sublimiren beiläufig 66 pCt. desselben, und zeigt das gewonnene α -Diamidoanthrachinon einen Schmelzpunkt von 227—228° (das reine α -Diamid schmilzt bei 236°). Eine Partie des Rohstoffes wurde im Apparate von Drechsel mit Essigäther erschöpft; 69—70 pCt. der angewendeten Masse lösten sich mit schön rother Farbe auf; nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein rothbrauner Körper zurück, aus welchem durch Sublimation (Ausbeute 80 pCt.) α -Diamidoanthrachinon vom Schmelzpunkte 234° gewonnen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 148.

wird. Der in Essigäther unlösliche Rückstand stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das sich nur in concentrirter Schwefelsäure (mit gleicher Farbe) aufzulösen vermag, und seinem ganzen Verhalten nach grosse Aehnlichkeit mit dem Körper zeigt, welcher bei langwährender Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin sich bildet, demnach auch ein Condensationsprodukt wie der genannte Körper sein dürfte. Diesem soeben skizzirten Verhalten nach entstehen bei der Reaction des Ammoniaks auf Dinitroanthrachinon hauptsächlich drei verschiedene Substanzen: 1) Eine in kaltem Barytwasser mit brauner Farbe lösliche (3—4 pCt.), welche mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung behandelt, eine gelbe Lösung, unter Abscheidung eines harzartigen Körpers, bildet; wird diese Lösung gekocht, so entwickelt sich Stickstoff, durch Wasser werden gelbe Flocken eines stickstoffhaltigen in Alkalien braun löslichen Körpers gefällt. 2) Ein in Essigäther ebenfalls löslicher Körper (64—65 pCt.), welcher bei Sublimation α -Diamidoanthrachinon liefert, das durch mehrmaliges Krystallisiren rein erhalten werden kann. Schmelzpunkt 236° .

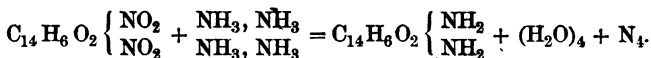
0,213 Grm. Substanz gaben 0,5495 Grm CO_2 und 0,0847 Grm. Wasser. 0,253 Grm. des Körpers auf Stickstoff geprüft lieferten 0,4623 Grm. Platinsalmiak; daraus:

Gefunden.		für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$	berechnet.
70,35	—	C		70,588
4,41	—	H		4,202
—	11,46	N		11,764
		O		13,445
				99,999

3) Entsteht, wie schon erwähnt, der nur in Schwefelsäure lösliche Stoff (20—25 pCt.), der um so mehr beträgt, je länger das Erhitzen währt.

Das Hauptprodukt ist unter angedeuteten Verhältnissen jedenfalls α -Diamid, dessen Ausbeute sich durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur etc. gewiss noch steigern lassen dürfte. Der sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf Di-

nitroanthrachinon abspielende Hauptprocess lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Wird Dinitroanthrachinon mit Zinkstaub gemengt und dann mit Ammoniaklösung übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine stürmische Reaction ein. Durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser oder Anwendung verdünnten Ammoniaks lässt sich die Reaction mildern. Bei einem derartigen Vorgange entsteht erst α -Diamidoanthrachinon und später α -Diamidohydroanthrachinon, das in Wasser mit brauner Farbe löslich ist.

Die resultirende Flüssigkeit wird abfiltrirt, und aus dem braunen Filtrate scheiden sich dann beim Schütteln mit Luft braunrothe Flocken aus, welche, sublimirt oder mit Essigäther gereinigt, den Schmelzpunkt des reinen α -Diamids (236°) besitzen.

Diese mir von J. Fischer mitgetheilten Methoden, sowie die von R. Böttger und Th. Petersen angegebenen, habe ich zur Erzeugung reinen α -Diamids in Anwendung gebracht und vor derselben auf die Reinheit elementar-analytisch untersucht.¹⁾

α -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

Reines α -Diamidoanthrachinon löst sich in concentrirter englischer Schwefelsäure leicht mit gelbrother Farbe auf;

¹⁾ Hier erwähne ich die zahlreichen Versuche, welche ich unternahm, um ein Acetylderivat des α -Diamidoanthrachinons zu gewinnen. α -Diamidoanthrachinon acetylirt sich sehr leicht, ein kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid genügt schon, um eine gelbbraune Masse zu erhalten, welche sich in Aether mit rein gelber Farbe auflöst und aus demselben in hochgelben Krystallen erhalten werden kann. Ob kürzere oder längere Zeit erhitzt wird, stets bildet sich neben dem Acetylderivat Anthrachinon, das vollständig von der Acetylverbindung zu trennen mir nicht gelang. Je nach der Dauer der Einwirkung des Anhydrids ist der Schmelzpunkt des Rohproduktes 210°, 200°, 180°. Durch andauerndes Krystallisiren aus Aether gelingt es, ein Produkt zu gewinnen, dessen Schmelzpunkt bei 154° liegt, aber noch immer keine Garantie voller Reinheit bietet.

wendet man eine reine Schwefelsäure an, welche 2—3% wasserfreie Säure enthält, und erhitzt kurze Zeit bis 180°, so färbt sich die Lösung grünbraun, und beim Eingiessen in Wasser entsteht eine braune Fällung, die nicht mehr unverändertes α -Diamid ist, sondern neben diesem Körper eine in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem Wasser mit blutrother Farbe lösliche α -Diamidosulfonsäure enthält. Um die Bildung dieser letzteren, überhaupt den ganzen Process näher kennen zu lernen, wurde eine gewogene Menge des α -Diamids mit einer Schwefelsäure von obiger Zusammensetzung (10fache Menge) im Oelbade bis 160° erhitzt, die entstandene Lösung in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Flocken auf einem Filter gesammelt und gewaschen. Die vom Filter genommene rothe Masse wurde dann mit Wasser so lange ausgekocht, bis sie statt der ursprünglich schön rothen Lösung nunmehr eine schwach roth gefärbte abgab. Die erhaltenen Lösungen wurden eingengt und erkalten lassen, wodurch sich fast vollständig die gelöste α -Diamidosulfonsäure in rothbraunen, grünen Reflex zeigenden Flocken abscheiden liess. Die Ausbeute betrug 27—30 pCt. des angewendeten α -Diamids.

Das derart gewonnene Sulfonsäurederivat ist nicht rein; es enthält kleine Mengen von α -Diamid, welche beim Eindampfen und Kochen der Lösung wieder rückgebildet werden (6 pCt.), und Spuren eines in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Körpers. Der nach voller Erschöpfung mit kochendem Wasser bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wodurch ein Theil desselben (9 pCt. vom angewandten α -Diamid) mit violetter bis blauer Farbe gelöst wurde. Der abermals bleibende Rückstand gab an Alkohol unverändertes α -Diamid ab (25 pCt.), und schliesslich blieb als Hauptmasse der Reaction ein schwarzer, nur in concentrirter Schwefelsäure löslicher Körper zurück.

Diese flüchtige Untersuchung erwies, dass zwar die gewünschte Diamidosulfonsäure sich gebildet hatte, dass aber, trotz kurzer Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure, bei 160° hauptsächlich wieder Condensationsprodukte entstehen, wie sie auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Bi-

nitroanthrachinon, des Ammoniak auf Binitroanthrachinon, auf Alizarin und, wie E. Dittrich und ich neuerdings gefunden haben, bei Einwirkung des Ammoniak auf Anthraflavinsäure¹⁾ sich bilden. Um die Ausbeute an Diamidomonosulfonsäure zu bessern, wurden nun eine Reihe von Versuchen durchgeführt, welche ergaben, dass bei Anwendung einer an wasserfreier Schwefelsäure reichen Schwefelsäure die Reaction im gewünschten Sinne erfolgt. Lässt man auf ein Theil α -Diamid zwei Theile rauchender Schwefelsäure einwirken, die 27—30 pCt. SO_3 gelöst enthält, so tritt schon bei Zimmertemperatur heftige Reaction ein; das Thermometer steigt bis 120° . Giesst man nach wenigen Minuten die Masse in kaltes Wasser, so scheiden sich die entstandenen Produkte bis auf eine geringe Quantität von α -Diamidoanthrachinonsulfonsäure, welche die Lösung roth färbt, nach dem Erkalten aus. Die Fällung, auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgekocht, giebt 70 pCt. (auf angewendetes α -Diamid berechnet) in Lösung; der Rückstand (30 pCt.) besteht aus unverändertem Diamid und Spuren von Condensationsprodukten.

Die Lösung der gewonnenen Sulfonsäure ist prächtig roth, sie wurde mit Bleicarbonat versetzt, gekocht und filtrirt; die kirschrothe Lösung enthält das Bleisalz der neuen Säuren, das, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Darstellung der Säuren auf einfachem Wege ermöglicht. Die Säure wurde aus Alkohol krystallisirt.

Die mit der gewonnenen Sulfonsäure durchgeführten Analysen, als auch die Aequivalentbestimmung mit dem Barytsalze ergaben, dass nicht bloß α -Diamidoanthrachinomonosulfonsäure, sondern auch grössere Mengen von Diamidodisulfonsäure gebildet worden waren (83 pCt. Mono- und 17 pCt. Disulfonsäure bei einem Versuche). Wendet man auf einen Theil reinen Diamidoanthrachinons nur 0,8 bis 1 Theil der starken Schwefelsäure an, so gelingt es, wenn die Reaction so rasch als möglich unterbrochen wird,

¹⁾ Mit Darstellung dieser Derivate sind wir gegenwärtig beschäftigt und behalten uns weitere Mittheilungen darüber vor.

30—40 pCt. des angewendeten Diamids in nahezu reine Diamidoanthrachinonsulfonsäure zu verwandeln. Ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser gestattet sowohl die Trennung von der überschüssigen Schwefelsäure, als auch von den kleinen Mengen gebildeter Disulfonsäure, welche in Wasser leichter löslich ist. Ganz auf die gleiche Art, wie im früheren Falle, wurde das Bleisalz erzeugt, zersetzt und die Säure aus Alkohol krystallisirt. Derart gewann ich ein Produkt, das bei der Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0,249 Grm. Substanz gaben bei 110° getrocknet 0,478 Grm. CO₂ und 0,0762 Grm. H₂O.

II. 0,2525 Grm. Substanz gaben bei 110° getrocknet 0,4862 Grm. CO₂ und 0,0805 Grm. H₂O.

III. 0,1614 Grm. Substanz gaben bei 110° getrocknet 0,3108 Grm. CO₂ und 0,0513 Grm. H₂O.

(Die Proben entstammten zwei verschiedenen Versuchen.)

IV. 0,1221 Grm., mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,1666 Grm. Platinsalmiak.

V. 0,2015 Grm., auf Schwefel untersucht, gaben 0,1524 Grm. Bariumsulfat.

Daraus:

Gefunden.					für C ₁₄ H ₅ O ₂	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{OH berechn.} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$
52,85	52,51	52,52	—	—	C	
3,40	3,54	3,53	—	—	H	3,145
—	—	—	—	—	O	25,157
—	—	—	8,53	—	N	8,805
—	—	—	—	10,385	S	10,063
						100,000

Die reine Säure stellt eine rothbraune krystallinische Masse dar, welche sich in Wasser mit einer Farbe auflöst, welche der alkalischen Lösung des rohen Corallin ähnlich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst die Sulfonsäure gelbbraun, dieselbe ist in kaltem Alkohol schwerer als in heissem löslich.

Essigäther und Eisessig, letzterer schwieriger, lösen gleichfalls den Körper, der in Aether, Petroleumäther, Benzol und Nitrobenzol unlöslich ist. Essigsäure-Anhydrid wirkt auf denselben beim Erwärmen ein, und es entsteht ein

Acetylderivat, welches in Wasser mit brauner Farbe löslich ist. Die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung der α -Diamidomonosulfonsäure giebt folgende Reactionen:

Aetznatron- und Aetzkalkilösungen erzeugen kirschrothe Farbe, aus der Lösung scheidet sich bei grösserer Alkalicität das entsprechende Salz in braunen Flocken oder Kryställchen aus.

Durch Barytwasser entsteht ein in überschüssigen Fällungsmitteln nicht ganz unlöslicher Niederschlag von braunrother Farbe. Durch Kalkwasser, so wie durch Ammoniak tritt geringe Farbenveränderung ein. Bariumchlorid erzeugt eine braune, in der Kälte fast unlösliche Fällung, welche sich aus heissem Wasser in kleinen Krystallen ausscheidet. Das Bleisalz der Säure ist weitaus leichter löslich, als die Bariumverbindung. Bariumacetat erzeugt einen braunen Niederschlag, ebenso Eisenacetat und Ferrichlorid. Durch salpetersaures Silber entsteht eine braune Fällung, die in heissem Wasser roth löslich ist.

Das durch Fällen mit Bariumchlorid erzeugte, mehrmals krystallisirte Barytsalz ergab bei der Analyse folgendes Resultat: aus 0,1674 Grm. Substanz erhalten 0,2648 Grm. CO_2 , 0,0399 Grm. H_2O und 0,0515 Grm. SO_4Ba .

Gefunden.	Berechnet für $\left(\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_2 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{cases} \right)_2 \text{Ba}$.	
43,14	C	43,58
2,648	H	2,335
—	N	7,263
—	S	8,300
—	O	20,752
18,08	Ba	17,770
		100,000

Wird die Diamidomonosulfonsäure mit Aetzkali geschmolzen, so färbt sich die Schmelze bei 150—160° prächtig blau, auf Zusatz von Wasser wird die Farbe violett und scheiden sich dunkle Flocken aus, die mit Salzsäure rothbraun werden und in Aether mit brauner Farbe sich lösen. Dieses intermediäre Produkt dürfte seinem Verhalten nach α -Diamidohydroxyanthrachinon sein; bei weiterem Schmelzen

tritt Zersetzung ein und entstehen neben Alizarin kleine Mengen von Isopurpurin. Die α -Diamidosulfonsäure färbt Schafwolle rothbraun, aber ganz unecht.

Anthrachinonmonosulfonsäure aus α -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

Die oben beschriebene reine Amidosäure wurde in Alkohol gelöst und in die Lösung salpetrige Säure eingeleitet; aus der dunkel werdenden Flüssigkeit scheidet sich eine schmutzig violette Fällung aus, die durch Filtriren von der Lösung getrennt und in Alkohol aufgenommen wurde.

Beim Kochen dieser Flüssigkeit entwickelt sich reichlich Stickstoff, auf Zusatz von Wasser entsteht eine Fällung von unreinem Anthrachinon, das durch die Reaction sich rückgebildet hatte. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte die von der violetten Fällung getrennte Lösung. Der Process bei Einwirkung der salpetrigen Säure verläuft nicht glatt; ausser Anthrachinon, kleinen Mengen von Schwefelsäure bilden sich noch Spuren anderer Substanzen, welche das Hauptprodukt der Reaction (Anthrachinonmonosulfonsäure) gelbbraun färben und die Reindarstellung desselben erschweren.

Die wässrige Lösung der gewonnenen Sulfonsäure wurde nach Trennung vom Anthrachinon mit Bleizucker versetzt und heiss filtrirt; das Filtrat scheidet nach längerem Stehen das unreine Bleisalz der Säure aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann dasselbe gereinigt werden; um es aber vollkommen rein zu erhalten, wurde es mit Sodalösung umsetzt, vom fallenden Bleicarbonate die Lösung des Natronsalzes getrennt und die letztere mit überschüssigem Aetznatron versetzt; es scheiden sich die prächtigen silberglänzenden Kryställchen des anthrachinonmonosulfonsauren Natrons als dichte Fällung aus. Durch Filtriren werden diese von der Lauge getrennt, in Wasser gelöst und mit Bleizucker wieder in das Bleisalz umgesetzt, das nunmehr krystallisirt, gelblich weisse Farbe besitzt und chemisch rein ist.

0,1973 Grm., bei 140° getrocknet, gaben 0,8094 Grm. CO₂ und 0,0412 Grm. H₂O, an Bleisulfat 0,0768 Grm. (38,925 pCt. SO₄Pb); aus 0,2015 Grm. Substanz erhalten 0,0788 Grm. SO₄Pb.

Gefunden.	Berechnet für (C ₁₄ H ₇ O ₃ SO ₃) ₂ Pb.	
42,76	C	43,021
2,32 ¹⁾	H	1,793
—	S	8,194
—	O	20,488
26,57 26,71	Pb	26,504

Die reine Anthrachinonmonosulfonsäure kann auf bekannte Art aus dem Bleisalz erhalten werden. Ihre wässrige Lösung giebt mit Barytsalzen weisse Fällungen des schwer löslichen monosulfonsauren Baryts. Das Natronsalz dieser Säure ist im überschüssigen Natronhydrat fast ganz unlöslich. Gerade dieses Verhalten spricht dafür, dass die Säure identisch mit der Anthrachinonmonosulfonsäure ist, welche sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon bildet; ich war nicht im Stande, die beiden Sulfonsäuren zu unterscheiden. Das Verhalten gegen schmelzende Alkalien beweist überdies die Identität vollständig. Das reine Natronsalz der dargestellten Anthrachinonmonosulfonsäure, mit Alkali geschmolzen, färbt sich rasch rothbraun, bei 150°—160° geht die Umsetzung in einen dem Alizarin gleichenden Körper glatt vor sich. Wird die Schmelze nach kurzer Zeit unterbrochen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, so scheiden sich gelbe Flocken ab, welche in Aether mit gelber Farbe sich lösen. Die ätherische Lösung wurde mit Barytwasser ausgeschüttelt, und aus diesem auf bekannte Art α -Oxyanthrachinon dargestellt, dessen Gewinnung durch die Analyse bestätigt wurde.

0,134 Grm. des aus Aether ausgeschiedenen Körpers gaben bei der Verbrennung 0,0458 Grm. Wasser und 0,3668 Grm. CO₂.

Gefunden.	Berechnet für C ₁₄ H ₇ O ₂ .OH.	
74,62	C	75,00
3,80	H	3,57
—	O	21,43
		<hr/> 100,00

¹⁾ Das etwas zu hohe Wasserstoff-Resultat erklärt sich durch die geringen Mengen, welche von diesem Element in der Verbindung enthalten sind.

Ganz auf gleiche Weise wurde aus der länger erhitzten Schmelze nach Zersetzung mit Salzsäure, Extraction mit Aether, Darstellung des Barytlackes und Zersetzen desselben mit Salzsäure, ein aus Aether und Alkohol krystallisirender Farbstoff erhalten, der nicht nur gleiche Zusammensetzung, auch ganz gleiche Eigenschaften mit chemisch reinem Alizarin zeigt, also mit demselben identisch ist. ...

0,1277 Grm. der orangen Kryställchen wurden zu 0,327 Grm. CO_2 und 0,043 Grm. Wasser verbrannt.

Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$.	
69,83	C	70,00
3,74	H	3,33
—	O	26,67
		100,00

Das Färbevermögen dieses Alizarins ist, wie ein Vergleich lehrte, genau dasselbe, wie das des auf gewöhnliche Weise erzeugten Farbstoffes.

Früher wurde erwähnt, dass bei Anwendung von zwei Theilen rauchender Schwefelsäure auf einen Theil reines α -Diamidoanthrachinon sich ein Produkt bildet, welches neben der Monosulfonsäure des α -Diamides auch Disulfonsäure enthält. Zu dieser Annahme berechtigten die zahlreich durchgeführten Analysen, von welchen ich nur eine beispielsweise hier anführen will.

0,249 Grm. Substanz gaben 0,451 Grm. CO_2 und 0,075 Grm. H_2O .

Gefunden.	Berechnet für		
	$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$	$(\text{SO}_3\text{H})_2$	u. $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$
49,397	C	42,211	52,830
3,34	H	2,512	3,145
—	N	7,035	8,805
—	S	16,080	10,063
—	O	32,161	25,157
		99,999	100,000

Diese Analyse weist auf einen Gehalt von etwa 33 pCt. an Bisulfonsäure hin. Die Darstellung der Anthrachinon-sulfonsäure mit salpetriger Säure und das Schmelzen der

gewonnenen stickstofffreien Verbindungen mit Aetzkali hat diese Annahme auch vollkommen bestätigt; es wurde neben Alizarin ein Isopurpurin erhalten, welches von ersterem getrennt, die Eigenschaften des Flavopurpurins zeigte.

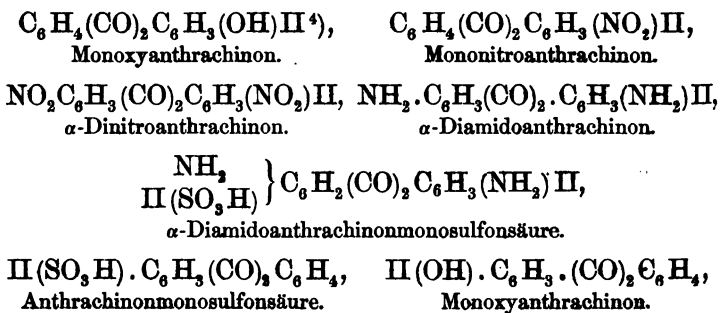
Aus den vorstehenden Untersuchungen folgt, dass das α -Diamidoanthrachinon sich gegen rauchende Schwefelsäure, bezüglich des Eintrittes eines Sulfonylradicales genau so wie Anthrachinon verhält, demnach wenigstens ein Amidradical im α -Diamidoanthrachinon eine andere Stellung haben muss, als ein Hydroxyl im Alizarin. Wenn also aus α -Diamidoanthrachinon durch Einwirkung schmelzender Alkalien sich Alizarin bildet, was durch die Versuche von R. Böttger und Th. Petersen erwiesen ist, und was ich bestätigen kann, so muss diese Reaction mit einer Umlagerung verknüpft sein; darin liegt ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, dass aus den bei Schmelzprocessen mit Alkalien sich bildenden Produkten absolut nicht unter allen Verhältnissen ein Schluss auf die Stellung der Radicale im ursprünglichen Körper gezogen werden darf.

Aus dem α -Diamidoanthrachinon lässt sich auf zweifache Weise Alizarin erzeugen: 1) durch directes Schmelzen desselben mit Alkalien, 2) aus der α -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure. Die aus der letzteren gewinnbare Anthrachinonmonosulfonsäure ist mit der bisher aus Anthrachinon direct erzeugten identisch und giebt, wie diese, beim Schmelzen Monoxyanthrachinon. Aus diesen Reactionen kann gefolgert werden, dass keines der im α -Diamidoanthrachinon enthaltenen Amidradicale dem Hydroxyl des Oxyanthrachinons entspricht. Aus dem α -Diamid entsteht aber durch Oxydation in alkalischer Schmelze Alizarin, und wenn bei diesem Vorgange auch eine Umlagerung stattfindet, so kann sich dieselbe, in Folge der bisher bekannt gewordenen Thatsache, dass in der Schmelze stets nur ein Wasserstoff direct durch Hydroxyl ersetzt wird, nur auf ein Amidradical, nicht auf beide beziehen; daraus folgt aber, dass das eine Amid einem Hydroxyl des Alizarins entsprechend sein müsse.

R. Böttger und Th. Petersen haben aus Mononitro-

anthrachinon durch Schmelzen Alizarin erzeugt¹⁾, es gelang ihnen, aus dem Monamidoanthrachinon, welches durch Reduction der erstgenannten Verbindung erhalten worden ist, eine Diazverbindung darzustellen, die mit Wasser Monoxyanthrachinon lieferte.²⁾ Aus Mononitroanthrachinon entsteht leicht α -Dinitroanthrachinon, aus diesem α -Diamidoanthrachinon³⁾. Diese Reactionen führen zu dem Schluss, dass das Nitroylradical des Mononitrosstitutionsproductes dem Hydroxyl des Monoxyanthrachinons, folglich auch ein Amidradical im α -Diamid demselben Hydroxyl entspricht.

Der Widerspruch in beiden Schlüssen ist nur scheinbar, beide Reactionen sind erklärlich, und sowohl das SO_3H der α -Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure, als das eine Amid des α -Diamidoanthrachinons entsprechen dem Hydroxyl des Monoxyanthrachinons, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Brünn, Laboratorium der k. k. höheren Staatsgewerbeschule, im Februar 1879.

1) Ann. Chem. Pharm. 166, 147.

2) Daselbst.

3) Daselbst.

4) Die Bezeichnung ist wie früher, dies. Journ. [2] 18, 189, gewählt.

Untersuchung des Wassers der Mineralquelle zu Rosheim im Elsass;

von

Frederick B. Power.

In nächster Nähe der ehemaligen freien Reichsstadt Rosheim, welche in einem Thale am Fusse der Vogesen liegt, und 24 Kilometer von Strassburg entfernt ist, befindet sich eine Mineralquelle, deren Wasser im Jahre 1836 von den Herren Coze, damals Decan und Professor in der medicinischen Facultät, im Verein mit Persoz und Jargeaud, Professoren in der naturwissenschaftlichen Facultät zu Strassburg, untersucht wurde. Diese haben ihre Analyse in demselben Jahre in den „Archives médicales de Strasbourg“ veröffentlicht, und bald nachher ist von Blum, Doctor der Medicin, ein Auszug davon als Broschüre in französischer Sprache herausgegeben worden, die den Titel „Notice sur les eaux minérales de Rosheim“ Strasbourg 1836 führt. Diese Analyse soll die erste und einzige sein, welche von diesem Wasser gemacht worden ist, und da seitdem schon 40 Jahre verflossen sind, schien mir eine neue Untersuchung wünschenswerth, wozu sich mir im hiesigen chemischen Institute Gelegenheit darbot.

Die Fassung der Quelle besteht aus einem 6 Meter langen, $3\frac{1}{2}$ Meter breiten Bassin von Stein, welches mit einem kleinen Haus überbaut ist. Das Wasser, dessen Tiefe durchschnittlich 2 Meter beträgt, quillt aus zahllosen kleinen Oeffnungen des Bodens, und hat immer ein etwas trübes Aussehen, welches von dem darin in minimalen Mengen suspendirten Thon herrührt.

Nach der oben genannten Schrift soll das Wasser einen zusammenziehenden Geschmack besitzen, welcher sich nach dem Kochen stärker entwickelt und auf einen vorwiegenden Gehalt an Lithium zurückgeführt wird. Dieses lässt sich

heute nicht constatiren, da jetzt kein ausgeprägter Geschmack wahrnehmbar ist.

Das zu meiner Untersuchung bestimmte Wasser wurde am 6. Juli vorigen Jahres gesammelt. Seine Reaction auf Lackmus war vollkommen neutral. Die Temperatur der Quelle betrug um 12 Uhr 11,2°, während die Lufttemperatur um dieselbe Zeit zu 22,1° beobachtet wurde. Bei der Untersuchung wurde im Wesentlichen das von Bunsen in seiner „Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwässer“ angegebene Verfahren befolgt.

Zur Berechnung der angewandten Menge Mineralwasser bei der Bestimmung der gesammten (freien und gebundenen) Kohlensäure dient die Formel:

$$C_1 = \frac{S_2 S_1 (1 + a t_1)}{S (1 + a t)} C,$$

wo

C = die Menge Wasser von t Grad, welche die Maassflasche bei t Grad fasst, oder 332,43 Grm.,

t = die Temperatur, bei welcher die Maassflasche C Grm. Wasser fasst, oder 23°,

t₁ = die Temperatur der Quelle beim Füllen der Flasche, oder 11,2°,

a = der Ausdehnungscoefficient des Glases, oder 0,00025,

S = das specifische Gewicht des reinen Wassers bei t Grad, oder 0,99778,

S₁ = das specifische Gewicht des reinen Wassers bei t₁ Grad, oder 0,999765,

S₂ = das specifische Gewicht des Mineralwassers, oder 1,00018358

ist. Danach ist C₁ = 333,05, oder das gesuchte Gewicht des Mineralwassers.

Bei dem Versuche wurden 3 Maassflaschen angewendet, also 999,15 Grm. Wasser.

In Tabelle A sind die Gewichte der direct gefundenen Niederschläge, sowie dieselben auf 10,000 Theile Wasser berechnet, in übersichtlicher Form zusammengestellt.

Tabelle B giebt die von den Verunreinigungen befreiten Niederschläge, ebenfalls auf 10,000 Theile Wasser berechnet.

Tabelle C enthält die Fehlerausgleichung der Versuche.

In Columne Ia und Ib sind die einem Moleculargewicht Säure und einem Moleculargewicht Basis entsprechenden chemischen Formeln der gefundenen Säuren und Basen verzeichnet.

Columne IIa und IIb enthält die sämtlichen Bestimmungen im löslichen und unlöslichen Theile des Mineralwassers, nach Säuren und Basen geordnet.

In Columne IIIa und IIIb sind die Zahlen aufgeführt, die man erhält, wenn die Zahlen der Columne IIa und IIb durch die numerischen Werthe der ihnen zukommenden Formeln in Columne Ia und Ib dividirt werden.

Columne IVa und IVb giebt die Summen beider, S und S₁.

In Columne Va und Vb sind die Beobachtungsfehler ausgeglichen, nach der Formel:

$$a \left(1 + \frac{\varepsilon}{a}\right) + b \left(1 + \frac{\varepsilon}{a}\right) + c \left(1 + \frac{\varepsilon}{a}\right) \text{ etc.}$$

$$= a_1 \left(1 - \frac{\varepsilon}{a}\right) + b_1 \left(1 - \frac{\varepsilon}{a}\right) + c_1 \left(1 - \frac{\varepsilon}{a}\right) \text{ etc., also } \frac{\varepsilon}{a} = \frac{S_1 - S}{S_1 + S},$$

wo

a, b, c etc. die zur Berechnung der Säuren in Col. IIIa Tabelle C zusammengestellten Bruchtheile von dem Moleculargewichte bezeichnen;

a₁, b₁, c₁ etc. dieselben in Col. IIIb den Basen entsprechenden Werthe; .

S die Summe der ersteren, S₁ die Summe der letzteren Werthe, und

ε der den einzelnen Werthen anhaftende wahrscheinlichste Fehler.

Aus den Zahlen der Columne IIIa folgt für $\frac{\varepsilon}{a}$ der Werth 0,002208.

II.

<p>Abgedampftes Mineralwasser</p> <p>12543,0</p>	<p>In Wasser löslicher Theil.</p> <p>Erhaltene HCl- Lösung. 38,2062</p> <p>Davon abgewogene Portionen. 12,7965 gaben</p> <p>13,1865 "</p>	<p>Niederschlag mit Verunreinigungen.</p> <p>{ 0,0072 CO₂</p> <p>{ 0,5042 BaSO₄ †</p>	<p>Aus Niederschlag noch erhalten.</p> <p>{ 0,0138 K₂PtCl₆</p> <p>{ 0,0044 Mg₃P₂O₇</p> <p>{ 0,0543 K₂PtCl₆</p> <p>{ 0,0004 MgO</p> <p>{ 0,0040 Mg₃P₂O₇</p>	<p>Dieselben Niederschläge auf 10,000 Theile Wasser berechnet.</p> <p>{ 0,00574 CO₂</p> <p>{ 0,401977 BaSO₄</p>
	<p>In Wasser unlöslicher Theil.</p> <p>{ Spuren von H₃PO₄</p> <p>{ 0,0014 BaSO₄ †</p>	<p>[0,019875 LiCl</p> <p>[0,138597 NaCl, KCl,</p> <p>[MgCl₂, LiCl</p>	<p>{ 0,032863 K₂PtCl₆</p> <p>{ 0,010473 Mg₃P₂O₇</p> <p>{ 0,12543 K₂PtCl₆</p> <p>{ 0,009239 MgO</p> <p>{ 0,092398 Mg₃P₂O₇</p>	

[0,001116 BaSO₄

† H₂SO₄-Bestimmung. † Barium-Bestimmung.

<p>Directe Bestimmungen.</p> <p>999,15 Grm. Wasser gaben 0,2754 CO₂</p> <p>584,50 " " 0,00255 NH₃</p> <p>584,50 " " 0,00648 N₂O₅</p> <p>907,00 " " 0,027 AgCl.</p>	<p>Auf 10,000 Theile Wasser berechnet.</p> <p>2,756342 CO₂</p> <p>0,043626 NH₃</p> <p>0,1194183 N₂O₅</p> <p>0,2984595 AgCl</p>
--	--

Tabelle B.

Von den Verunreinigungen befreite Niederschläge.

I.	II.	III.	IV.	V.
	a) Löslicher Theil.	b) Unlöslicher Theil.	Summe a + b	Directe Ge- samtbestim- mungen.
+ BaSO ₄	0,390978	0,001427	0,392405	0,401977
CaO	0,013255	1,074382	1,087637	
Mg ₂ P ₂ O ₇	0,355919	0,82757	1,183489	
CO ₂	0,00574	0,978455	0,984195	2,756342
Organ. Substz.		0,004841		
SiO ₂		0,108207		
Fe ₂ O ₃		0,005825		
Al ₂ O ₃		0,001936		
LiCl	0,012872			
K ₂ PtCl ₆	0,12543			
NaCl	0,000404			
AgCl				0,2984595
H ₃ PO ₄		Spur		
‡ BaSO ₄		0,001116		
NH ₃				0,043626
N ₂ O ₅				0,1194183

+ H₂SO₄-Bestimmung. ‡ Barium-Bestimmung.

Tabelle C.

Fehlerausgleichung der Versuche.

a) Löslicher Theil.

	Ia.	IIa.	IIIa.	IVa.	Va.
Zur Be- stimmung d. Säuren.	BaSO ₄	0,390978	0,001678	} 0,004992 = S	0,001674
	CO ₂	0,00574	0,000130		0,000129
	AgCl	0,298459	0,002079		0,002074
	N ₂ O ₅	0,1194183	0,001105		0,001102
Zur Bestimmung der Basen.	CaO	0,013255	0,000236	} 0,004970 = S ₁	0,000236
	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,355919	0,001603		0,001606
	LiCl	0,012872	0,000303		0,000303
	K ₂ PtCl ₆	0,12543	0,000256		0,000256
	NaCl	0,000404	0,000006		0,000006
	NH ₃	0,043626	0,002566		0,002572

b) Unlöslicher Theil.

	Ib.	IIb.	IIIb.	IVb.	Vb.	
Zur Bestimmung d. Säuren.	BaSO ₄	0,001427	0,000006	0,024034	0,000006	0,023479
	CO ₂	0,978455	0,022237		0,023473	
	H ₃ PO ₄	Spur			—	
	SiO ₂	0,108207	0,001791		—	
Zur Bestimmung der Basen.	CaO	1,074382	0,019185	0,022950	0,019627	0,023479
	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,82757	0,003728		0,003814	
	Fe ₂ O ₃	0,005325	0,000033		0,000034	
	BaSO ₄	0,001116	0,000004		0,000004	
In Kohlensäure gelöst	Al ₂ O ₃	0,001936				
	Organische					
	Substanz.	0,004841				

Aus der obigen tabellarischen Zusammenstellung berechnet sich für den in Wasser löslichen und unlöslichen Theil:

Löslicher Theil.		Unlöslicher Theil.	
CaSO ₄	0,0321	Organ. Substanzen	0,0048
K ₂ SO ₄	0,0445	SiO ₂	0,1082
Na ₂ SO ₄	0,0008	Al ₂ O ₃	0,0019
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1552	BaSO ₄	0,0011
NH ₄ HCO ₃	0,0102	CaSO ₄	0,0008
NH ₄ Cl	0,0677	CaH ₂ (CO ₃) ₂	3,1792
LiCl	0,0128	MgH ₂ (CO ₃) ₂	0,5568
MgCl ₂	0,0478	FeH ₂ (CO ₃) ₂	0,0060
Mg(NO ₃) ₂	0,1631	H ₃ PO ₄	Spur
	<hr/>		<hr/>
	0,5342		3,8583

Als Endergebnis der Analyse ergibt sich daher, wenn man die im löslichen und unlöslichen Theile gemeinschaftlich vorkommenden Bestandtheile zusammenfasst, folgender Gehalt in 10,000 Gewichtstheilen Wasser.

Schwefelsaures Barium	0,0011
Schwefelsaures Calcium	0,0324
Schwefelsaures Kalium	0,0445
Schwefelsaures Natrium	0,0008
Schwefelsaures Ammonium	0,1552
Doppelt kohlensaures Ammonium	0,0102
Doppelt kohlensaures Calcium	3,1792
Doppelt kohlensaures Magnesium	0,5568

230 Power: Unters. d. Wassers d. Mineralqu. zu Rosheim.

Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,0060
Chlor-Ammonium	0,0677
Chlor-Lithium	0,0128
Chlor-Magnesium	0,0478
Salpetersaures Magnesium	0,1631
Thonerde	0,0019
Kieselsäure	0,1082
Organische Substanzen	0,0048
Phosphorsäure	Spur
	<hr/>
	4,3925
Freie Kohlensäure	0,6851
Sauerstoff	0,2198
Stickstoff	0,5755

Die gesammelten frei aufsteigenden Gase der Quelle, ebenfalls einer Untersuchung unterworfen, zeigten folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	2,22
Sauerstoff	13,92
Stickstoff	83,86
	<hr/>
	100,00

Um die beiden Analysen vergleichen zu können, führe ich das von den Herren Coze, Persoz und Jargeaud erhaltene Resultat hier auf:

„La moyenne de deux évaporations, faites sur 15 litres chacune, a donné, pour 1 litre, matière solide 0,2950 gm., composé comme il suit.“

„Carbonate de chaux	0,1594	
Carbonate de magnésie	0,0736	
Carbonate de lithine	0,0114 = 0,1310 Li Cl	} 0,1526 Li Cl auf 10,000 Theile Wasser ber.
Sulfate de lithine	0,0028 = 0,0216 Li Cl	
Sulfate de magnésie	0,0177	
Nitrate de magnésie	0,0090	
Matière organique	0,0012	
Silice	0,0090	
Chlorure de sodium	} 0,0085	
Nitrate de potasse		
Carbonate de soude	traces	
	<hr/>	
	0,2926	
Acide carbonique libre	0,0310“	

Der bei der alten Analyse gefundene Gehalt an Lithium,

welcher fast zwölf Mal so gross ist, als die von mir gefundene Menge ist wohl durch die Bestimmungsmethode bedingt worden.

Am Schlusse fühle ich mich gedrungen, dem Herrn Prof. Dr. J. Rose, meinem hochverehrten Lehrer, für die Anleitung und für die vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Strassburg im Elsass, März 1879.

Ueber die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols;

von

Peter Claesson.

Unter den Kohlenstoffverbindungen sind die Aetherarten der Schwefelsäure früh Gegenstand eines eingehenden Studiums gewesen. Diese Untersuchungen haben sehr wichtige Beiträge geliefert zur jetzigen Auffassung der Constitution organischer Verbindungen.

- Dessen ungeachtet hat unsere Kenntniss der genannten Aetherarten mit der Entwicklung unserer Kenntnisse der organischen Verbindungen in anderen Klassen nicht gleichen Schritt gehalten. So ist z. B. das neutrale Sulfat nur von einem einzigen Alkohol, dem Methylalkohol, mit Sicherheit bekannt. Während die sauren Sulfate (die Aetherschwefelsäuren) der einwerthigen Alkohole ziemlich vollständig studirt sind, hat unsere Kenntniss der entsprechenden Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole eine geringere Bedeutung, weil sich aus ihrer Zusammensetzung nicht mit gleicher Sicherheit die Säurigkeit der Alkohole ergibt, wie z. B. aus den Acetaten oder Nitraten. Was die Kohlenhydrate betrifft, so sind nur Versuche von Peligot bekannt, aus welchen nicht einmal mit Sicherheit hervorgeht, dass Dextrose mit Schwefelsäure unter Austritt von Wasser vereinigt werden kann.

Meine Untersuchungen haben zur Aufgabe gehabt, dieses Missverhältniss zu beseitigen, und, soweit möglich, war unsere Kenntniss der Sulfate von Alkoholen auf gleiche Stufe mit derjenigen der übrigen Aetherarten dieser Verbindungen zu bringen.

Um dieses Ziel zu erreichen, habe ich ein von der älteren Untersuchungsmethode, nämlich die resp. Alkohole und Schwefelsäure auf einander einwirken zu lassen, abweichendes Verfahren eingeschlagen.

Wie bekannt, ist die Einwirkung von Schwefelsäure, selbst auf die einwerthigen Alkohole, nie so vollständig, dass sie der Reactionsgleichung $\text{ROH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HOSO}_2\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$ entspricht, weil das bei der Reaction gebildete Wasser in einer entgegengesetzten Richtung wirkt, wie Berthelot unter Anderem hervorgehoben hat.

Um die Bildung von Wasser zu vermeiden, habe ich anstatt Schwefelsäure das Monochlorid dieser Säure, HOSO_2Cl , in Anwendung gebracht. Unter der Voraussetzung nämlich, dass die Produkte bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Alkohole ausschliesslich, oder wenigstens hauptsächlich Aetherschwefelsäuren und Salzsäure sind, entsprechend der Gleichung $\text{ROH} + \text{HOSO}_2\text{Cl} = \text{HCl} + \text{HOSO}_2\text{OR}$, muss die Reaction so weit gehen, wie die Natur der Alkohole gestattet, und somit die Zusammensetzung der gebildeten Aethersäuren einen Rückschluss auf die Säurigkeit der Alkohole gestatten.

Wiewohl Chlorsulfonsäure weit energischer als Schwefelsäure auf die Alkohole wirkt, so ist doch die dabei statthabende Wärmeentwicklung nicht besonders gross, weil das bei der Reaction entwickelte Chlorwasserstoffgas einen grossen Theil derselben mit sich führt. Hieraus erklärt sich, dass diese Säure unter geeigneten Bedingungen auf die Alkohole, sowie auf die Kohlehydrate ohne Spur von Schwärzung oder tiefere Zersetzung wirkt. Es war dadurch möglich, die in chemischer Beziehung im Ganzen so wenig erforschten Kohlehydrate dem Kreise dieser Untersuchungen einzureihen, ein Gedanke, der das eigentliche Motiv zu denselben gewesen ist.

Mehrere Chemiker haben schon die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einsäurigen Alkohole untersucht, aber ein nur flüchtiges Durchlesen ihrer Arbeiten zeigt die Nothwendigkeit einer Revision derselben. Ich werde sie im Nachstehenden durchgehen und kritisiren.

Die herrschende Auffassung von der rationellen Zusammensetzung der Aetherschwefelsäuren und der damit im Zusammenhang stehenden Frage von der gewöhnlichen Aetherbildung ist aus dem Streit hervorgegangen, welcher in der vorigen Hälfte unseres Jahrhunderts zwischen den Vertretern der verschiedenen Ansichten über die Constitution des Alkohols und Aethers, zwischen der Ammoniak-Aetherintheorie und der Ammonium-Aethyltheorie, zwischen Dumas, Berzelius und Liebig geführt wurde.

Es mag hier nur daran erinnert werden, dass unsere jetzige Auffassung sich auf A. Williamson's¹⁾ Untersuchung über Aetherbildung gründet. Er stellte gewöhnlichen Aether aus Natriumäthylat und Jodäthyl durch doppelte Zersetzung dar und zeigte, dass Aether Alkohol ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Radical Aethyl ersetzt ist. Die bis dahin gewöhnliche Formel der Aetherschwefelsäure musste somit halbirt werden; letztere ist als „Alkoholsulfat“ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ zu betrachten. Durch Einwirkung dieser Verbindung auf Alkohol entsteht Aether und Schwefelsäure, welche letztere wieder auf den Alkohol reagirt. Hierdurch war diejenige Ansicht von der chemischen Constitution der Alkohole und einfachen Aetherarten festgestellt, welche heute noch gültig ist.

In dieser Abhandlung will ich meine Untersuchungen über die neutralen und sauren Sulfate (Aetherschwefelsäuren) des Methyl- und Aethylalkohols mittheilen. Die Abhandlung zerfällt in folgende Abtheilungen:

Geschichte und Kritik früherer Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einsäurigen Alkohole.

1) Ann. Chem. Pharm. 77, 37.

Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylalkohol und die dabei entstehende Methylätherschwefelsäure.

Ueber Methylsulfat.

Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethylalkohol und die dabei entstehende Aethylätherschwefelsäure.

Ueber die Menge der entstandenen Aetherschwefelsäure beim Mischen von Methyl- oder Aethylalkohol mit Schwefelsäure.

Ueber Chlorsulfonsäureäther und seine Einwirkung auf Alkohol.

Ueber eine neue Bildungsweise der Aethionsäure.

Ueber Aethylsulfat.

Ueber Gerhardts Parathionsäure.

I. Geschichte und Kritik früherer Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einwerthigen Alkohole.

Baumstark¹⁾ untersuchte im Jahre 1866 die Einwirkung dieser Säure auf Alkohol, Aether und auf einige andere Körper. Die Säure reagirte sehr kräftig unter Schwärzung und theilweiser Zerstörung der organischen Substanz. Die bestimmbareren Verbindungen, welche Alkohol mit dieser Säure gab, sind nach ihm Aetherschwefelsäure und ein Oel, identisch mit Wetherill's schwefelsaurem Aethyl. Aether gab dieselben Verbindungen.

Dieser Abhandlung von Baumstark habe ich folgende Bemerkung hinzuzufügen.

Baumstark nimmt an, dass seine Säure Chlorsulfonsäure sei. Seine Analysen, wie auch eine Gasvolumbestimmung scheinen diese Annahme zu bestätigen. Aus seiner Beschreibung der Verbindung geht aber deutlich hervor, dass er sich hierin entschieden geirrt hat. Die Substanz, mit welcher er operirte, war wahrscheinlich Pyrosulfurylchlorid,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 78.

durch bedeutende Mengen von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid verunreinigt. Seine Säure war nämlich, sagt er selbst, eine ölartige, schwach gelbe Flüssigkeit, die in Wasser getropfelt zu Boden sank und allmählich in Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt wurde: Eigenschaften, welche nach Michaelis¹⁾ dem Pyrosulfurylchlorid zukommen, was auch von mir bestätigt werden kann. Dass Baumstark's Säure Pyrosulfurylchlorid war, lässt sich weiter aus der Gasvolumbestimmung, welche derselbe damit ausführte, schliessen. Diese stimmt zwar ganz gut mit der für Chlorsulfonsäure berechneten Zahl; aber die Chlorsulfonsäure in Gasform ist nach Williams²⁾ grösstentheils in Schwefelsäureanhydrid und Chlorwasserstoff dissociirt. Baumstark's Bestimmung wäre ganz unerklärlich, wenn seine Verbindung nicht ein stark verunreinigtes Pyrosulfurylchlorid gewesen wäre.³⁾ Es geht somit hieraus hervor, dass Baumstark's

1) Jen. Zeitschr. 6, 235 und 292.

2) Zeitschr. Chem. 1869.

3) Die Chlorsulfonsäure habe ich nach Michaelis dadurch hergestellt, dass Phosphorpentachlorid zur schwach rauchenden Schwefelsäure zugesetzt wurde, gemäss dem Verhältniss: $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Hierauf destillirte ich aus einer untubulirten Retorte, und fing das zuerst Uebergehende, hauptsächlich aus Phosphortrichlorid bestehend, besonders auf, bis eine Probe des Destillates unter starker Explosion auf Wasser einwirkte, ohne dass zuvor Oeltropfen sich absonderten, worauf die farblose Chlorsulfonsäure übergeht. In der Retorte bleibt Metaphosphorsäure und etwas Schwefelsäure zurück. Die so erhaltene Säure ist jedoch nicht ganz rein, namentlich enthält sie etwas Phosphorverbindungen und freie Schwefelsäure. Auch wurde die Säure dargestellt aus Chlorwasserstoff und Schwefelsäureanhydrid, oder, was dasselbe ist, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in rauchende Schwefelsäure: eine gute Methode, wenn anhydridreiche Säure zur Verfügung steht.

Baumstark gewann seine Säure dadurch, dass er Phosphorpentachlorid zu rauchender Schwefelsäure setzte, bis die gebildete obere Schicht $\frac{2}{3}$ der unteren ausmachte, worauf destillirt wurde. Eine solche Theilung in zwei Schichten tritt aber nur dann ein, wenn während der Operation nicht geschüttelt wird. Auch hat Baumstark zu viel Phosphorpentachlorid angewendet, wodurch die zunächst entstandene Chlorsulfonsäure in Pyrosulfurylchlorid übergegangen ist. Phosphorpentachlorid und Chlorsulfonsäure geben nämlich nach Michaelis Pyrosulfurylchlorid und Phosphoroxychlorid.

Untersuchung keine Bedeutung hat für die Frage, welche hier erörtert werden soll.

Im Jahre 1875 publicirte Marjan Orlowsky¹⁾ eine vorläufige Notiz über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethyl- und einige andere Alkohole. Er giebt an, dass dabei Sulfate gebildet werden laut der Formel: $\text{HOSO}_2\text{Cl} + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Auch Phenol gab eine analoge Verbindung von der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_4$. Diese Sulfate hatten jedoch ganz andere Eigenschaften, als Dumas' Methylsulfat oder Wetherill's Aethylsulfat. Sie waren neutral reagierende, undestillirbare Flüssigkeiten, die von Wasser augenblicklich in Aetherschwefelsäuren und Alkohol zersetzt wurden. Sie waren darnach mit der Wetherill'schen Verbindung isomer. Diese letztere wurde als der Aether der Isäthionsäure angesehen.

Diese Annahmen wurden etwas später ausführlicher entwickelt in einer Abhandlung, offenbar von derselben Person (die völlig übereinstimmenden analytischen Angaben beweisen dieses), welche doch den Namen eines anderen Verfassers trägt, nämlich Marja Mazurowska.²⁾ Mazurowska unterscheidet sich nur in einem Punkte von ihrem Synonym Orlowsky, dessen Notiz sie übrigens weder citirt, noch erwähnt. Sie hat nämlich gefunden, dass Chlorsulfonsäure sich nicht auf gleiche Weise zu Phenol, wie zu den Alkoholen der Fettreihe verhält. Das Produkt aus der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenol hat freilich ganz dieselben Eigenschaften, sagt sie, wie die Produkte aus den Fettalkoholen und derselben Säure; aber mit Wasser verdünnt, neutralisirt und mit Kaliumsulfhydrat destillirt, wurde „wider Erwarten“ keine Spur von Phenolmercaptan gewonnen. In der von Orlowsky veröffentlichten Notiz wird aber angegeben, dass das Produkt dabei „den nicht verkennbaren Geruch von Phenolmercaptan ausstösst“. Mazurowska fand weiter, dass das von ihr untersuchte Kalisalz grosse Aehnlichkeit mit dem Salz von Paraphenolsulfonsäure habe. Sie betrach-

1) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 332.

2) Dies. Journ. [2] 13, 158.

tete das Produkt aus Chlorsulfonsäure und Phenol als parphenolsulfonsauren Phenoläther. Orłowsky dagegen „freut sich, die von Kekulé ausgesprochene Isomerie unter den Phenolschwefelsäuren durch die Darstellung der wirklichen Phenolschwefelsäure zum Abschluss gebracht zu haben“. Wie man sieht, fügen sich die Resultate der Experimente genau den nachstehenden Auffassungen des Experimentators. Vielleicht hat Orłowsky-Mazurowska's Reaktionsgleichung $2ROH + HO\text{SO}_2Cl = R_2O_2SO_2 + HCl + H_2O$ nur eine solche subjective Wirklichkeit.

Wir wollen darum die Versuche etwas näher betrachten, aus welchen, wie Mazurowska sagt, mit Nothwendigkeit hervorgeht, dass die von ihr hergestellten Körper die neutralen Aetherarten der Schwefelsäure sind.

Mazurowska tröpfelte 1 äq. Chlorsulfonsäure zu 2 äq. absolutem Alkohol. „Dämpfe von Wasser und Salzsäure“ entwickelten sich dabei, und es blieb eine undestillirbare Flüssigkeit zurück, die sich völlig neutral zeigte, aber bei Zusatz von Wasser momentan in Aetherschwefelsäure und Alkohol zersetzt wurde. Unlöslich in Aether, wurde das Oel damit von überschüssigem Alkohol befreit und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Das so aus Aethylalkohol gewonnene Produkt, das einzige, welches analysirt wurde, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Für Aethylsulfat berechnet.	Erhalten.
C 31,16	31,16
H 6,46	6,53
S 20,77	21,15

Wie man sieht, entsprechen die Resultate der Analyse, wie Mazurowska naiv sagt, „mit hinlänglicher Genauigkeit“ den für das neutrale Sulfat berechneten Werthen.

Es muss aber geprüft werden, wie es sich mit der Garantie für die Reinheit der analysirten Produkte verhält.

Ganz unerklärlich bleibt es, wie das weggehende Chlorwasserstoffgas das gebildete Wasser mit sich nehmen kann, besonders wenn man bedenkt, dass der Alkohol eine grosse Verwandtschaft zum Wasser hat, was auch der Fall mit dem

Produkt selbst ist, welches sich bei Zusatz von Wasser stark erhitzt. Die „Dämpfe von Wasser und Salzsäure“ könnten darum vielleicht sich nur aus der gewöhnlichen Erscheinung herleiten, welche immer eintritt, wenn zwei Flüssigkeiten unter heftiger Gasentwicklung gemischt werden, nämlich dass das entwickelte Gas Partikelchen von der Flüssigkeit mechanisch mit sich führt.

Weiter lässt sich auch schwierig einsehen, dass Mazurowska's Produkt ein neutrales Sulfat gewesen sei, weil, wie Mazurowska selbst sagt, Wasser augenblicklich die Sulfate zersetzt, und zwei Substanzen, die einander zersetzen, nicht beide Endprodukte sein können. Ein Theil des Produkts muss somit nothwendig eine Aetherschwefelsäure sein.

Es ist ferner sehr auffallend, dass Mazurowska's Verbindungen als neutrale Sulfate in Aethyläther unlöslich sind. Diesen Umstand benutzt aber Mazurowska dazu, das Produkt zu reinigen. Wie viel reiner es dadurch wurde, lässt sich leicht aus Folgendem beurtheilen. Mazurowska's Produkt ist nicht, wie sie angiebt, in Aether unlöslich, sondern wirklich löslich, wenn man, wohl zu merken, wasserfreien Aether anwendet. In gewöhnlichem wasserhaltigem Aether ist die Substanz dagegen wirklich, wie Mazurowska angiebt, unlöslich, was sicherlich darauf beruht, dass das Produkt Wasser aus dem Aether aufnimmt und damit eine in Aether unlösliche Verbindung eingeht.

Aus der Abhandlung Mazurowska's geht aber hervor, dass es ausser der Analyse eigentlich die neutrale Reaction gewesen, welche das sicherste Kennzeichen ausmachte, dass die Produkte als wirklich neutrale Aetherarten der Schwefelsäure zu betrachten wären. Mazurowska war somit die Thatsache unbekannt, dass das Reactionspapier seinem gewöhnlichen Farbenwechsel, in Berührung mit wasserfreien Substanzen, nicht unterworfen ist, diese mögen nun Säuren oder Alkalien sein. Die neutrale Reaction beweist somit gar nichts.

Es giebt aber viele andere Eigenthümlichkeiten in Mazurowska's Abhandlung, ja so viele, dass ich behaupten

kann, dass kein einziger Satz darin vollständig wahr ist. Ich werde hier nur einen oder ein paar hervorheben.

Mazurowska zersetzt ihr neutrales Aethylsulfat mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und erhält beim Abdampfen Krystalle von ätherschwefelsaurem Baryt. Eine Bariumbestimmung giebt, wie beinahe alle ihre Analysen, Resultate, die auf $\frac{1}{100}$ pCt. mit den berechneten übereinstimmen, aber merkwürdiger Weise sind nicht bloß dieses, sondern alle ihre ätherschwefelsauren Barytsalze vom Methyl bis auf Amyl wasserfrei, während alle Anderen sie wasserhaltig gefunden haben.

Auch ihre Deutung der Arbeiten ihrer Vorgänger ist in hohem Grade merkwürdig. Ueber die Untersuchung Müller's¹⁾ heisst es:

„Auch die Resultate, welche er bei Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Alkohol erhalten hatte, erwähnt er bloß oberflächlich, bemerkt indess, dass er durch Modification des Verfahrens und der Verhältnisse auch nach der Methode von Baumstark nebenbei den isomeren Oxyäthansulfosäure-äthyläther $C_2H_4SO_2OC_2H_5$ erhalten habe.“

Müller sagt jedoch ausdrücklich in der citirten Arbeit, dass er den Aether der Isäthionsäure nicht habe erhalten können, weder direct aus der Säure, noch auf eine andere Weise. Ja, er erwähnt gar keines Versuches mit Alkohol und Chlorsulfonsäure. Nur einen Versuch mit Methylalkohol citirt er und erhält dabei Methylätherschwefelsäure und Chlorwasserstoff.

Mazurowska erwähnt mit keinem Wort der Isomerie zwischen ihrem und Dumas' Methylsulfat. Diese wäre auch schwer zu erklären, da ja, wie bekannt, die Gesamtmenge des Schwefels in Dumas' Aether beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure übergeht, ein Beweis, dass die Verbindung wirklich als Sulfat des Methylalkohols angesehen werden muss. Es giebt, wie gesagt, manche andere Fehler in Orlovsky-Mazurowska's Abhandlungen, aber die angeführten

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Göttingen 1874.

mögen genügen, um zu zeigen, wie wenig diese Arbeiten geeignet sind, die behandelte Frage ihrem Ziele näher zu führen.

II. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylalkohol und die dabei entstehende Methylätherschwefelsäure.

Gleiche Moleküle absoluten Methylalkohols (von Kahlbaum's Fabrik, noch einmal über gebranntem Kalk rectificirt) und Chlorsulfonsäure wurden auf solche Weise gemengt, dass der Alkohol mittelst eines Scheidetrichters langsam in die Säure eintropfte. Die Säure wurde während der Operation mit Eis abgekühlt. Die Mischungsretorte wurde mit einer leeren Vorlage versehen, deren Tubulus mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr, mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthaltend, verbunden war, worauf eine mit Wasser gefüllte und danach gewogene Woulff'sche Flasche folgte, deren anderer Tubulus mit einem Aspirator verbunden war. Der Zweck dieses Apparates war, zu bestimmen, ob das weggehende Chlorwasserstoffgas Wasser mit sich führt, wie Mazurowska angiebt. Jedem Tropfen Alkohol folgte eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung, die während der ganzen Operation fort dauerte. Schliesslich wurde das in der Mischung gelöst enthaltene Chlorwasserstoffgas durch gelindes Erhitzen im Vacuum grösstentheils ausgetrieben.

Von 28 Grm. Methylalkohol und 100 Grm. Chlorsulfonsäure wurden 100 Grm. von der Mischung und 29 Grm. Chlorwasserstoffgas erhalten. Das Chlorcalciumrohr hatte nur 0,5 Grm. an Gewicht zugenommen, was von den kleinen Partikeln der Flüssigkeit herrührte, die von der heftigen Gasentwicklung mitgeführt wurden.

Die Uebereinstimmung der erhaltenen mit den laut der Gleichung $\text{HOSO}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{HOSO}_2\text{OCH}_3 + \text{HCl}$ berechneten Werthen zeigt folgende Zusammenstellung:

	Berechnet.	Gefunden.
HCl	31 Grm.	29 Grm.
$\text{HOSO}_2\text{OCH}_3$	98 „	100 „

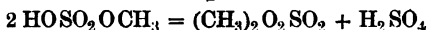
Die analytischen Resultate des so erhaltenen Produkts sind mit den für Methylätherschwefelsäure berechneten Werthen zusammengestellt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	10,71	9,32
H	3,57	3,84
S	28,57	26,85

Das Atomgewichtsverhältniss zwischen den gefundenen Werthen von Kohlenstoff und Schwefel sind 1 C : 1,1 S. Zugleich enthielt das Produkt ungefähr 2 pCt. Chlor und Spuren von Phosphor.

Das analysirte Produkt wurde mit Wasser versetzt, wobei eine geringe Trübung und ein stechender Geruch hervortritt, ohne Zweifel von dem Methyläther der Chlorsulfonsäure herrührend, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, darauf zur Trockne im Wasserbade verdunstet, und die trockne Masse mit warmem Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt methylätherschwefelsaures Kali in fettigen Krystallmassen; was Zusammensetzung und übrige Eigenschaften betrifft, so stimmt es mit dem aus Methylalkohol und Schwefelsäure erhaltenen überein.

Beim Erhitzen des obigen Produkts im Vacuum bei 130°—140° wird es beinahe quantitativ laut der Formel:



zersetzt, somit in Methylsulfat, das langsam überdestillirt, und Schwefelsäure, die in der Retorte zurückbleibt. Von 28 Grm. der erwähnten Mischung wurden 13,5 Grm. Methylsulfat erhalten, während unter Voraussetzung, dass das Produkt reine Methylätherschwefelsäure und die Umsetzung vollständig wäre, 15,7 Grm. Methylsulfat erhalten werden sollten.

Das analysirte Produkt war somit Methylätherschwefelsäure mit etwa 10 pCt. Verunreinigungen, hauptsächlich aus Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure und chlorsulfonsaurem Methyläther bestehend. Mazurowska's Produkt war demnach Methylätherschwefelsäure mit denselben Verunreinigungen, wozu noch kamen: Wasser von dem zugesetzten wasserhaltigen Aether und wenigstens ein Theil von dem zweiten Molekül Alkohol, das in Anwendung gebracht war.

Die wasserfreie Methylätherschwefelsäure ist eine durch die heftige Reaction etwas dunkel gefärbte, ölartige Flüssigkeit, die an Glas nicht adhärirt und durch Abkühlung bis auf -30° nicht fest wird. In wasserfreiem Aether ist sie in allen Verhältnissen löslich; wird aber gewöhnlicher wasserhaltiger Aether in hinreichender Menge zugesetzt, so trennt sich die Säure von dem Aether, was darauf beruht, dass die Aethersäure Wasser aus dem Aether aufnimmt und damit eine Verbindung eingeht, die in Aether unlöslich ist. Die Methylätherschwefelsäure bindet somit moleculares Wasser. Die Erhitzung bei der Verdünnung der Säure mit Wasser ist sehr stark. Auch tritt eine schwache Erwärmung ein beim Zusatz von Methylalkohol, und bei einer darauf folgenden Destillation gehen erst über 100° Methyläther, Methylalkohol und schliesslich Methylsulfat über. Die Aethersäure bindet somit auch Methylalkohol molecular. Das Verhalten beim Erhitzen habe ich schon erwähnt.

Bekanntlich erhielten Dumas und Peligot¹⁾ Methylätherschwefelsäure in krystallisirtem Zustande. Ihre Angabe darüber lautet folgendermaassen:

„Quand on mélange de l'acide sulfurique concentré et de l'esprit de bois, il se dégage beaucoup de chaleur, et il se forme une grande quantité de bisulfate de méthylène; quelquefois même par l'évaporation spontanée du mélange nous avons obtenu celui-ci à l'état cristallisé; mais il nous a été impossible de reproduire cette cristallisation à volonté

Il est très facile au contraire de se procurer le bisulfate de méthylène au moyen du sulfate double de méthylène et de baryte. Ce sel étant dissous dans l'eau, on y ajoute peu à peu assez d'acide sulfurique pour précipiter la baryte d'une manière exacte, on filtre et on évapore la liqueur dans le vide. Quand elle a acquis l'état sirupeux, le bisulfate de méthylène cristallise en aiguilles blanches. Ce corps est très altérable dans le vide, il se détruit promptement en formant du gaz sulfureux.“

Hieran knüpfe ich folgende Bemerkung. Weil die

1) Ann. chim. phys. 58, 54.

wasserfreie Säure nicht einmal bei -30° fest wird, so muss die von Dumas und Peligot gewonnene krystallisirte Säure Krystallwasser enthalten. Ich habe darum versucht, die Säure krystallisirt zu erhalten, indem ich in verschiedenen Versuchen 1, 2 und 3 Aeq. Wasser zu der wasserfreien Säure setzte und danach im Vacuum verdunstete. Aber es ist mir noch nicht geglückt, weder dadurch, noch durch die Methode Dumas', die Säure krystallisirt zu erhalten. Ihre Angabe, dass die krystallisirte Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von schwefliger Säure zerstört wird, ist unstreitig geeignet, Zweifel einzuflossen, in wie fern die krystallisirte Substanz, die diese berühmten Chemiker erwähnen, wirklich Methylätherschwefelsäure gewesen sei, besonders da keine Analyse vorgenommen wurde. In wasserfreiem Zustande kann die Säure weit über 100° erhitzt werden ohne Bildung von schwefliger Säure, und in wasserhaltigem Zustande ist sie bekanntlich einer ganz anderen Zersetzung unterworfen. Ich muss daher behaupten, dass die Methylätherschwefelsäure nicht krystallisirt werden kann.

Schliesslich will ich hier erwähnen, dass die Reaction zwischen Chlorsulfonsäure und Methylalkohol dieselbe ist, wenn die oben beschriebene Methode umgekehrt wird, d. h. dass die Säure vorsichtig zu dem Alkohol gesetzt wird. Auch hier reagiren die beiden Körper zu gleichen Molekülen auf einander, unter Bildung von Methylätherschwefelsäure und Salzsäure. Die Reaction ist jedoch hier nicht so glatt, weil der entstehende Chlorwasserstoff im Anfange von dem Alkohol aufgenommen wird und sich somit theilweise in Methylchlorid und Wasser umsetzt, welche letztere Verbindung mit der Chlorsulfonsäure Chlorwasserstoff und freie Schwefelsäure bildet.

III. Ueber Methylsulfat.

Wie oben erwähnt, wird die wasserfreie Methylätherschwefelsäure beim Erhitzen auf 130° — 140° in Methylsulfat und Schwefelsäure zerlegt. Schon bei niedrigerer Temperatur fängt die Zersetzung an, geht dann aber sehr langsam

weiter. Die Operation wurde in einer Retorte mit luftdicht schliessender Vorlage vorgenommen. Nach dem Evacuiren geht das Sulfat beim Erhitzen der Aethersäure auf die genannte Temperatur langsam über. Das überdestillirte Sulfat wurde nochmals im Vacuum rectificirt, wonach es vollständig rein ist. So dargestellt, stimmt es in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem nach der Methode von Dumas erhaltenen überein: Siedepunkt (Säule vollständig im Dampf) 187° — 188° , spec. Gew. bei 18° 1,327. Dumas giebt den Siedepunkt 188° und das spec. Gew. 1,324 bei 22° . Bekanntlich stellten Dumas und Peligot¹⁾ diese Verbindung durch vorsichtiges Destilliren von 1 Thl. Methylalkohol und 8—10 Thln. Schwefelsäure her. Ich habe diesen Versuch wiederholt und kann seine Richtigkeit im Wesentlichen bestätigen.

Sie behaupten, dass das Methylsulfat zwiebelähnlich rieche. Das von mir dargestellte Methylsulfat hat im Gegentheil einen angenehmen und erfrischenden, etwas an Pfeffermünze erinnernden Geruch. Der zwiebelähnliche Geruch muss somit von Verunreinigungen des Methylalkohols hergerührt haben.

Weiter wird angegeben, dass das Methylsulfat ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Luftdruck siedet. Es ist aber leicht wahrzunehmen, dass bei wiederholtem Destilliren Zersetzung eintritt, die beim Sieden mit aufwärts gerichtetem Kühler bald sehr bedeutend wird. Im Vacuum siedet es aber völlig unzersetzt.

Dumas und Peligot geben weiter an, dass das Gewicht des erhaltenen Methylsulfats eben so gross sei, wie das der angewendeten Menge von Methylalkohol. Ich muss hierin einen Schreibfehler sehen. Das Gewicht des ganzen Destillates ist allerdings so gross wie das des angewendeten Alkohols, aber das Destillat besteht zum grössten Theil aus Wasser, entstanden durch die Oxydation von Methylalkohol durch Schwefelsäure. Wie vorsichtig auch die Destillation vorgenommen wird, so wird der grösste Theil des Methylalkohols zu humusartigen Substanzen oxydirt, unter Ent-

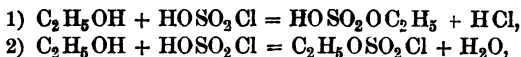
1) Ann. chim. phys. 58, 54.

wicklung von schwefliger Säure. Die Ausbeute an Methylsulfat ist in der That sehr gering. Auch braucht man nicht einen solchen Ueberschuss von Schwefelsäure anzuwenden, wie Dumas und Peligot angeben. Die Ausbeute wird nicht geringer, wenn Methylalkohol und Schwefelsäure im Verhältniss von gleichen Molekülen destillirt werden.

IV. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethylalkohol und die dabei entstehende Aethylätherschwefelsäure.

Wie sich aus obigen Versuchen leicht schliessen lässt, verhält sich Aethylalkohol zur Chlorsulfonsäure in der Hauptsache ebenso, wie Methylalkohol. Wenn unter denselben Verhältnissen operirt wird, wie bei Methylalkohol oben angegeben wurde, so ist das Hauptprodukt immer Aethylätherschwefelsäure und Chlorwasserstoff.

Der Gang der Reaction variirt aber hier etwas mehr als beim Methylalkohol, je nach der Temperatur und je nachdem Alkohol oder Säure bei der Operation im Ueberschuss vorhanden ist. Lässt man unter guter Kühlung den Alkohol langsam zu der Säure tropfen, so bildet sich beinahe nur Chlorwasserstoff und Aethylätherschwefelsäure. Das in Wasser gebrachte Produkt scheidet nur sehr wenig von dem Chlorsulfonsäureäthyläther ab. Wird aber der Mischungskolben während der Operation nicht abgekühlt, so entsteht Chlorsulfonsäureäther in ziemlich bedeutender Menge. Die Reaction vollzieht sich somit auch hier in zwei Richtungen nach den Gleichungen:



und das Verhältniss zwischen den beiden Reactionen variirt je nach der Temperatur. Ist der Alkohol im Ueberschuss, so entsteht hier, wie beim Methylalkohol, durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol Chloräthyl und somit eine entsprechende Menge freier Schwefelsäure.

Die Eigenschaften der erhaltenen Aethylätherschwefelsäure gleichen vollständig denen der Methylätherschwefel-

246 Claesson: Ueber die neutralen u. sauren Sulfate säure. Nur ist beim Erhitzen die Zersetzung in Aethylsulfat und Schwefelsäure weit weniger glatt. Die Masse verkohlt beim Erhitzen zum grössten Theil unter Entwicklung von schwefliger Säure.

V. Ueber die Menge der entstandenen Aetherschwefelsäure beim Vermischen von Methyl- oder Aethylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure.

Es herrschen in der chemischen Literatur verschiedene Meinungen darüber, wie viel Aetherschwefelsäure in einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure gebildet wird. Hennel¹⁾, welcher gleiche Gewichtstheile Schwefelsäure und Alkohol von 90 pCt. anwendete, giebt an, dass 56 pCt. Aetherschwefelsäure gebildet werden. Millons²⁾ Angabe lautet dahin, dass unter Anwendung von gleichen Aequivalenten Alkohol und Schwefelsäure unter 0° keine Aetherschwefelsäure gebildet wird, dass aber schon bei 15° 77 pCt. derselben entstehen, ein Gehalt, der nicht überstiegen werden konnte. Schliesslich theilt Berthelot³⁾ mit, dass unter Anwendung von gleichen Molekülen 59 pCt. Aetherschwefelsäure als Maximum gebildet werden. Berthelot fand für folgende beiden Mischungen:

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$,
- 2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$,

die folgenden Grenzwerte:

	40 Stdn.	90 Stdn.	20 Tage.	147 Tage.
1)	56,0	57,4	59,0	58,8
2)	13,2	21,2	41,2	54,8

Alkohol mit 25 pCt. Wasser gab nach Ablauf von einem Monat nur 8 pCt. Aetherschwefelsäure.

Zur Prüfung der verschiedenen Angaben habe ich einige Controlbestimmungen gemacht, die ich hier mittheilen will.

Absoluter Alkohol und reines Schwefelsäurehydrat wur-

1) Ann. chim. phys. (1829) 42, 77.

2) Daselbst (1847) 19, 227.

3) Bull. Soc. Chim. (1873) 19, 295.

den unter Anwendung von 1 Mol. Schwefelsäure (50 Grm.) auf resp. $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 und 4 Mol. Alkohol gemengt. Die Mischung wurde $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach dem Erkalten erst mit Eis und nachher mit Wasser auf 500 Cc. verdünnt, wonach diese Lösung titirt wurde. Folgende Zahlen drücken für die oben stehenden Mischungen in Procenten den Gehalt an erzeugter Aetherschwefelsäure aus.

$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	3	4
73,1	57,1	59,6	65	72	77,4	77,4

Hieraus geht hervor, dass unter Anwendung von gleichen Molekülen Alkohol und Säure 57,1 pCt. Aetherschwefelsäure gebildet werden, aber dass diese Ausbeute durch erhöhten Zusatz entweder von Alkohol oder Schwefelsäure gesteigert wird. Unter Anwendung von 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure ist das Maximum 77,4 pCt. erreicht.

Bei einer anderen ähnlichen Mischung von gleichen Molekülen Alkohol und Schwefelsäure wurde nach dem Neutralisiren mit Kalihydrat der Gehalt an der vollständig an Kali gebundenen Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt. Hieraus berechnet sich die Menge der Aetherschwefelsäure zu 54 pCt.

Ein dritter Versuch ergab Folgendes: Die Mischung wurde nach Verdünnen mit Wasser durch Zusatz von Kalihydrat neutralisirt, zur Trockne verdunstet und mit kochendem Alkohol extrahirt. Aus dem Gewichte des in Lösung übergegangenen und trocken gewogenen Salzes lässt sich berechnen, dass 52 pCt. Aetherschwefelsäure erzeugt sind.

Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen somit ganz nahe mit Hennel's und Berthelot's Resultaten überein. Millon's Angabe muss somit fehlerhaft sein, was um so wahrscheinlicher ist, als seine andere Angabe, dass 1 Aeq. Schwefelsäure weniger Aetherschwefelsäure gebe, wenn sie mit 2 Aeq. Alkohol (73—74 pCt.), als wenn sie mit nur 1 Aeq. (77 pCt.) Alkohol gemengt wird, ein Irrthum ist.

Die Angabe Millon's, dass unter 0° keine Aetherschwefelsäure gebildet werde, ist auch unrichtig. Die für

diese Behauptung sprechenden Versuche werde ich später mittheilen.

Schliesslich sei erwähnt, dass die Ausbeute von Methylätherschwefelsäure unter ähnlichen Bedingungen ungefähr dieselbe ist, wie von Aethylätherschwefelsäure. Meine nach derselben Methode angestellten Versuche ergaben 59 pCt., während für Aethylätherschwefelsäure 54 pCt. gefunden wurden.

VI. Ueber Chlorsulfonsäureäthyläther und seine Einwirkung auf Alkohol.

Der in dieser Abhandlung bereits erwähnte Aether der Chlorsulfonsäure ist von verschiedenen Chemikern dargestellt worden. Kuhlmann¹⁾, R. Williamson²⁾ und v. Purgold³⁾ haben ihn als Hauptprodukt erhalten bei der Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid, M. Müller⁴⁾ aus Aethylen und Chlorsulfonsäure, und schliesslich Behrend⁵⁾ aus Sulfurylchlorid und Alkohol.

Ich habe die Methode Müller's als die einfachste angewendet. Aethylengas, welches vorher Natronlauge und conc. Schwefelsäure passirt hatte, wurde in Chlorsulfonsäure eingeleitet, bis diese damit gesättigt war. Danach wurde das Produkt entweder sogleich im Vacuum destillirt, oder man goss es erst in eiskaltes Wasser und reinigte das dabei abgeschiedene Oel, nachdem es mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet war, durch Destillation im Vacuum. Die Menge des erhaltenen Oels ist in beiden Fällen dieselbe, sie beträgt etwa die Hälfte des ganzen.

Der Chlorsulfonsäureäthyläther siedet bei 151—154° (corr.) unter geringer partieller Zersetzung, im Vacuum aber völlig unzersetzt. Der Aether greift äusserst heftig die

1) Ann. Chem. Pharm. 133, 108.

2) Dies. Journ. 73, 73.

3) Zeitschr. Chem. 1868, S. 669.

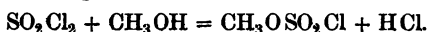
4) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 227.

5) Daselbst 9, 1334.

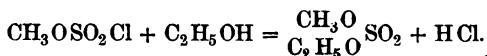
Augen an. Nur sein Verhalten zum Alkohol werde ich hier ausführlicher behandeln.

P. Behrend¹⁾ hat hierüber eine Arbeit veröffentlicht, die ich etwas näher beleuchten will. Er stellte Sulfurylchlorid aus Chlorsulfonsäure dar durch Erhitzen in geschlossenen Röhren bis auf 200° und liess auf die so erhaltene Verbindung Methyl- und Aethylalkohol einwirken mit folgendem Resultate.

Bei Einwirkung von Methyl- oder Aethylalkohol (gleiche Moleküle) auf Sulfurylchlorid entstanden der Methyl- oder Aethyläther der Chlorsulfonsäure nebst Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung:



Bei Einwirkung von einem weiteren Molekül Alkohol auf die so erhaltenen Aetherarten entstanden die reinen Sulfate nach der Gleichung:



Die so erhaltenen Sulfate stimmten mit den früher erwähnten, von Mazurowska dargestellten überein. Sie wurden augenblicklich von Wasser in Aethersäure und Alkohol zersetzt.

Mazurowska's und Behrend's Untersuchungen sind aus demselben Laboratorium hervorgegangen. Allerdings nehmen sich die Resultate derselben ganz gut auf dem Papier aus, beide sind aber gleich grundfalsch, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Schon M. Müller's Angaben lauten in seiner vortrefflichen, oben citirten Untersuchung über Chlorsulfonsäureäther wörtlich wie folgt:

„Lässt man den Aether in Alkohol tropfen, so findet augenblicklich heftige Erhitzung statt: es geht lebhaft Chloräthyl fort, während Aethylschwefelsäure gebildet wird. Auch reiner Amylalkohol setzt sich damit um zu Chloräthyl und Amyloxydschwefelsäure. Dieser Versuch zeigt, dass das entweichende Chloräthyl aus dem Aether stammt.“

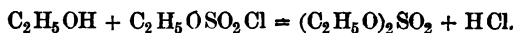
¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1834.

Diesen Aufsatz scheint Behrend nicht gekannt zu haben, sonst wäre wohl niemals seine Arbeit zu Tage gefördert worden.

Ich kann Müller's Angaben vollständig bestätigen und noch hinzufügen, dass bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf Alkohol nicht nur die erwähnten Produkte, sondern auch etwas Chlorwasserstoff und viel Aethyläther entstehen. Für die Reaction wurde folgender Apparat angewendet. Ein Kolben, mit einem Scheidetrichter versehen, stand in Verbindung mit einem Liebig'schen Kaliapparat, womit ein mit Eis und Kochsalz abgekühlter Condensationsapparat verbunden war. Der Kolben enthielt absoluten Alkohol, und der Scheidetrichter Chlorsulfonsäureäthyläther. Der Kaliapparat war mit Wasser gefüllt. Die Mischung muss vorsichtig bewerkstelligt werden; sonst tritt durch die gewaltsame Gasentwicklung leicht eine Explosion ein. Der Chlorwasserstoff und ein Theil von dem gebildeten Aethyläther wurde in dem Kaliapparat, das Uebrige in dem Condensationsapparat verdichtet. Dieses bestand aus einem Gemenge von Chloräthyl und Aether, und siedete zwischen 12° und 38°. Der Inhalt des Kolbens nach vollzogener Mischung löste sich klar in Wasser und bestand nur aus Aetherschwefelsäure nebst etwas Schwefelsäure und Chlorwasserstoff. Die Reaction geht somit in doppelter Richtung vor sich:

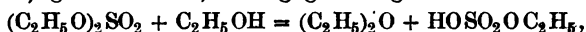
- 1) $C_2H_5OSO_2Cl + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + C_2H_5OSO_2OH.$
- 2) $C_2H_5OSO_2Cl + 2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + HCl + C_2H_5OSO_2OH.$

Lässt man umgekehrt Alkohol in den Chlorsulfonsäureäther tropfen, so ist die Gas- und Wärmeentwicklung anfangs gering, steigert sich aber allmählich. Im Anfange entweicht hauptsächlich Chloräthyl, später Chlorwasserstoff. Aethyläther entsteht hierbei nur in geringer Menge. Nach beendeter Operation wurde Wasser zu dem Inhalte des Kolbens gesetzt, wobei ein Oel sich abschied, das sich bei näherer Untersuchung als reines Aethylsulfat herausstellte. Eine dritte Reaction hatte sich somit vollzogen, welche aus folgender Gleichung erhellt:



Die Ausbeute an Aethylsulfat ist variabel, aber ungeachtet mehrfacher Modificirung der Versuche habe ich niemals über 20 pCt. von der berechneten Menge erhalten.

Es ist leicht zu verstehen, dass in der ersten Reaction mit Aethylalkohol im Ueberschusse kein Aethylsulfat sich gebildet hatte, da Alkohol und Aethylsulfat, wie Erlenmeyer¹⁾ gefunden hat, sich gegenseitig zersetzen:



und es kann wohl als wahrscheinlich angesehen werden, dass der bei der Reaction auftretende Aethyläther in dieser Weise entstanden ist.

Behrend hat auch die Einwirkung von Methylalkohol auf Chlorsulfonsäureäthyläther untersucht, wie umgekehrt die Einwirkung von Aethylalkohol auf den Methyläther derselben Säure. In Betreff des ersten Versuchs heisst es:

„In analoger Weise ist es mir gelungen, einen gemischten Aether $SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_3 \end{matrix}$ durch Einwirkung von Methylalkohol auf Aethylschwefelsäurechlorid darzustellen. Es ist dies eine schwach gelbliche, sich aber durch Erhitzen leicht dunkler färbende, völlig neutrale Flüssigkeit, die bei der Analyse nachstehende Resultate ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	25,55	25,71
H	5,96	5,71

Mit Wasser zerfällt dieser Aether augenblicklich in eine stark saure Flüssigkeit.“

Ueber den umgekehrten Versuch: die Einwirkung von Aethylalkohol auf chlorsulfonsauren Methyläther sagt er:

„Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf dieses Methylschwefelsäurechlorid erhält man einen, dem unter I erwähnten gleich zusammengesetzten, neutralen gemischten Aether $SO_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$; wie folgende Analyse ergibt:

	Gefunden.	Berechnet.
C	25,56	25,71
H	5,95	5,71

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 373.

Die nahe liegende Annahme, dass dieser Aether durch Wasser in Methylschwefelsäure und Aethylalkohol zerfallen würde, erwies sich als irrthümlich. Es zerfällt auch dieser Aether in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol, so dass wir es hier augenscheinlich nicht mit isomeren, sondern mit identischen Körpern zu thun haben.“

Ich habe den ersten dieser Versuche wiederholt, der in derselben Weise abgelaufen ist, wie der früher erwähnte ähnliche. Es gingen Chlormethyl, Chlorwasserstoff und wahrscheinlich auch Methyläther fort, und die rückständige Flüssigkeit bestand hauptsächlich aus Aethylätherschwefelsäure.

Behrend hat bei seinen Versuchen ganz und gar übersehen, dass während der Reaction bedeutende Mengen organischer Substanzen weggehen (nachdem die weggehenden Gase von Salzsäure befreit waren, konnte eine beinahe continuirliche grosse Flamme damit erzeugt werden), und dass bedeutend mehr als 1 Mol. Methylalkohol erforderlich ist, um die vollständige Zersetzung des Chlorsulfonsäureäthers zu bewirken. Nichts desto weniger erhielt Behrend, wie angegeben, bei der Analyse der beiden Produkte Resultate, die mit berechneten auf $\frac{2}{10}$ pCt. und mit einander auf $\frac{1}{100}$ pCt. nahe übereinstimmen. Dies übersteigt wohl beinahe die Grenzen der Wahrscheinlichkeit, da es ja unmöglich ist, auch wenn das Produkt wirklich das wäre, was Behrend angenommen hat, Salzsäure aus einem in Wasser löslichen Körper vollständig zu entfernen, sowie es auch unmöglich ist, bei einer Reaction mit so heftiger Gasentwicklung die Menge des hinzugesetzten Alkohols so zu berechnen, dass keines von den Agentien im Ueberschusse bleibt.

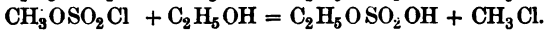
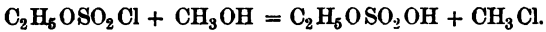
Es scheint mir hiermit an den Tag gelegt, dass neutrale Sulfate mit den Eigenschaften, welche Mazurowska und Behrend ihnen zuerkennen, in Wirklichkeit nicht existiren, sondern ihren Ursprung haben in der Neigung, vorgefasste Meinungen durch Experimente bestätigt zu finden.

Wie schon erwähnt, giebt Müller folgende Reaction an:



Die Produkte aus der Einwirkung von Methylalkohol auf Chlorsulfonsäureäthyläther sowohl, wie von Aethylalkohol

auf chlorsulfonsauren Methyläther geben beide nach Behrend Aethylätherschwefelsäure, somit:



Hieraus scheint als Regel hervorzugehen, dass wenn ein Alkohol auf einen Aether der Chlorsulfonsäure wirkt, das Radical mit der höchsten Zahl von Kohlenatomen in dem Produkt als Aetherschwefelsäure enthalten bleibt, das mit der niedrigeren Kohlenstoffatomzahl aber mit Chlor in Verbindung tritt.

VII. Ueber eine neue Bildungsweise der Aethionsäure.

Im vorigen Abschnitte habe ich erwähnt, dass das Produkt der Einwirkung von Aethylen auf Chlorsulfonsäure nur etwa zur Hälfte aus Chlorsulfonsäureäthyläther besteht. Nachdem der Chlorsulfonsäureäther überdestillirt ist, bleibt nämlich in der Retorte bei allen Versuchen, die ich angestellt habe, ein bedeutender schwarz gefärbter Rückstand. Um zu erforschen, woraus dieser bestehe, wurde er in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die filtrirte Lösung mit Thierkohle entfärbt, worauf Alkohol zugesetzt wurde, bis ein dauernder Niederschlag entstand. Der grösste Theil des Salzes krystallisirte dann nach einiger Zeit in kleinen weissen nierenförmigen Krystallmassen. Diese wurden in Wasser wieder gelöst, mit Alkohol gefällt, und diese Operation so lange wiederholt, bis das Produkt chlorfrei war, wonach das Salz über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde. Die Resultate der Analysen sowohl, als die Eigenschaft der Lösung des Salzes, beim Kochen durch Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt getrübt zu werden, und schliesslich vollständig in schwefelsauren Baryt und Isäthionsäure überzugehen, zeigte, dass es äthionsaurer Baryt war.

1) 0,533 Grm. gaben 0,357 Grm. BaSO_4 .

2) 0,505 Grm. gaben 0,640 Grm. BaSO_4 (Schwefelbest.).

3) 0,4205 Grm. gaben 0,114 Grm. CO_2 und 0,062 Grm. H_2O .

		Berechnet.	Gefunden.
Ba	137	39,14	39,38
O ₇ / ₂	120	34,30	—
S ₂	64	18,29	17,40
C ₂	24	6,85	7,39
H ₅	5	1,42	1,63
	350	100,00	

Der Berechnung ist die von Marchand angegebene Formel $C_2H_5 \begin{matrix} \diagup O SO_2 O \\ \diagdown SO_2 O \end{matrix} Ba + \frac{1}{2} aq.$ zu Grunde gelegt. Die Resultate der Analyse passen aber eben so gut auf ein wasserfreies Salz.

Das Rohmaterial für die Darstellung des Chlorsulfonsäureäthers enthält somit in ziemlich grossen Mengen ein Nebenprodukt, aus welchem ohne grosse Mühe reine äthionsaure Salze dargestellt werden können. Auch für die Darstellung der Isäthionsäure ist diese Methode der bisher gebräuchlichen aus Alkohol oder Aether und Schwefelsäure weit vorzuziehen.

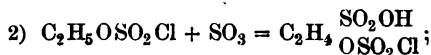
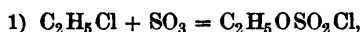
Es erhebt sich nun die Frage, wie diese Aethionsäure entstanden ist.

Sowohl Müller¹⁾, wie v. Purgold²⁾ haben wahrgenommen, dass bei Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid neben dem Chlorsulfonsäureäthyläther ein in Wasser löslicher Körper entsteht, welcher mit Wasser verdünnt, gekocht und mit kohlen-saurem Barium neutralisirt, nach Müller isäthionsaures Barium, nach v. Purgold ein Gemenge von diesem Salz und chloräthylsulfonsaurem Barium giebt. Dieselben Resultate wurden erhalten bei Sättigung von chlorsulfonsaurem Aethyläther mit Schwefelsäureanhydrid. Hieraus schliesst Müller, dass der chlorsulfonsaure Aethyläther das primäre Produkt ist, v. Purgold glaubt aber, dass dabei die isomeren Verbindungen $C_2H_5 O SO_2 Cl$, $C_2H_5 Cl SO_2 OH$ und $C_2H_5 OH SO_2 Cl$ gleichzeitig entstehen. v. Purgold's Annahme, namentlich dass Isäthionsäure oder

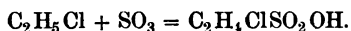
1) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 227.

2) Dasselbst 6, 502.

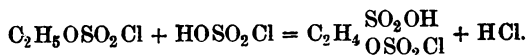
dessen Chlorid bei dieser Reaction direct entstehen soll, kann bestimmt nicht richtig sein, da Isäthionsäure mit Schwefelsäureanhydrid Aethionsäure bilden muss. Keiner von Beiden kam auf den Gedanken, dass die Isäthionsäure durch Zersetzung der in erster Hand gebildeten Aethionsäure entstanden sei. Dass aber dies wirklich der Fall ist, liegt auf der Hand. Man hat somit die folgenden Reactionen:



dazu kommt nach v. Purgold die Reaction:



Die Annahme liegt nahe, dass die bei der Einwirkung von Aethylen auf Chlorsulfonsäure entstandene Aethionsäure eigentlich durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf den zuerst gebildeten Aether dieser Säure entstanden ist, wie folgende Gleichung versinnlicht:



Directe Versuche zeigten nun, dass der Chlorsulfonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur wenig von der Chlorsulfonsäure angegriffen wird, dass aber nach Einwirkung bei 100° das Produkt grösstentheils in Wasser löslich war, und dass die Lösung Aethionsäure enthielt.

Es ist demnach wohl richtig, anzunehmen, dass sowohl bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chloräthyl, wie von Aethylen auf Chlorsulfonsäure erst Chlorsulfonsäureäthyläther entsteht, der durch Ueberschuss von Anhydrid oder Chlorsulfonsäure gänzlich oder theilweise in Aethionsäure übergehen kann.

VIII. Ueber Aethylsulfat.

Wie bekannt, stellte Wetherill¹⁾ in Liebig's Laboratorium durch Einleiten der Dämpfe von Schwefelsäure-

1) Ann. Chem. Pharm. 66, 117.

anhydrid in Aether oder Alkohol einen Aether mit folgenden Eigenschaften dar.

Bei vorsichtiger Destillation desselben gingen bei einer Temperatur von 110—120° Oeltropfen über, aber beim Erhöhen der Temperatur bis zu 130°—140° trat vollständige Zersetzung ein. Das geringe Destillat, welches erhalten wurde, hatte dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das undestillirbare Oel. Beide gaben bei der Analyse die für das Aethylsulfat berechneten Werthe. Beim Kochen mit Wasser löste sich der Aether schnell auf, und die so erhaltene Lösung enthielt ausser Alkohol und Schwefelsäure drei Säuren, nämlich kleine Mengen von Methionsäure nebst Aethylätherschwefelsäure und Isäthionsäure, die beiden letzteren zu gleichen Theilen. Wie bekannt, wurde der Aether als das neutrale Sulfat der Schwefelsäure betrachtet.

Erlenmeyer¹⁾ hat die Versuche Wetherill's wiederholt und fand 6,47 pCt. Isäthionsäure, aus welchem Umstande er schliesst, dass dieser Aether ein Gemenge von Aethylsulfat und isäthionsaurem Aethyläther sei. Erlenmeyer zeigte auch, dass bei der Einwirkung dieses Aethers auf Alkohol Aethyloxyd entstehe.

Baumstark erhielt, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf Alkohol und Aether ein Oel mit ähnlichen Eigenschaften, wie die Aether Wetherill's.

Die neutralen Sulfate von Orłowsky-Mazurowska und von Behrend habe ich schon ausführlich behandelt und deren Angaben widerlegt.

Schliesslich hat neulich laut einer Correspondenzmittheilung in den Berliner Berichten aus Petersburg Stempnewsky²⁾ aus Silbersulfat und Jodäthyl einen Aether dargestellt, der in seinen Eigenschaften „durchaus von denjenigen des von Fräulein Mazurowska bereiteten Esters verschieden ist“. Mehr enthält die Mittheilung nicht.

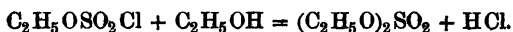
1) Ann. Chem. Pharm. 162, 382.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 514.

Aus diesen Angaben geht hervor, dass Aethylsulfat ein höchst unvollständig gekannter Körper ist.

Ich werde hier die Darstellung und Eigenschaften des reinen Aethylsulfats besprechen und zugleich eine vergleichende Untersuchung anstellen zwischen dem reinen Aethylsulfat, Wetherill's Verbindung und dem seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts gekannten sogenannten schweren Weinöl.

Ich habe schon erwähnt, dass bei Einwirkung von Alkohol auf Chlorsulfonsäureäther unter anderen Produkten Aethylsulfat entsteht nach der Reaction:



Aus der Mischung kann das Sulfat mit Wasser als Oel gefällt werden, welches, in üblicher Weise getrocknet, durch Destillation im Vacuum rein erhalten wird.

Auch kann es durch vorsichtige Destillation von wasserreicher Aetherschwefelsäure im Vacuum bei etwa 140° gewonnen werden. Die Ausbeute ist hier aber gering, was auf folgenden Umständen beruht. Die Aethylätherschwefelsäure wird in Aethylsulfat und Schwefelsäure dissociirt, bei einer unter dem Siedepunkt des Aethylsulfats liegenden Temperatur. Wie später gezeigt wird, fängt diese Dissociation schon bei 100° an. Bei einer Temperatur von 140° muss sie daher weit fortgeschritten, wenn nicht ganz vollständig sein. Das Aethylsulfat siedet aber unter gewöhnlichem Luftdruck erst bei 208°. Weit unter dieser Temperatur wird das Aethylsulfat von der gleichfalls gebildeten Schwefelsäure in schweflige Säure und humusähnliche Substanzen zersetzt.

Das Aethylsulfat kann noch auf eine dritte Weise dargestellt werden. Wird ein Gemenge von gleichen Molekülen absolutem Alkohol und Schwefelsäure nach dem Erkalten erst mit Eis und darauf mit Wasser verdünnt und die so erhaltene Flüssigkeit mit Chloroform extrahirt, so nimmt dieses das Aethylsulfat aus der Lösung auf. Aus einer Mischung von 400 Grm. Alkohol und einem entsprechenden Gewicht Schwefelsäure wurden durch eine solche Extraction 25 Grm. reines Aethylsulfat gewonnen, nach Siedepunkt und übrigen

Eigenschaften den früher erwähnten völlig ähnlich. Dies zeigt, dass schon bei der Temperatur, welche beim Mischen von Alkohol und Schwefelsäure entsteht, die gebildete Aethersäure zum kleinen Theil in Aethylsulfat und Schwefelsäure dissociirt wird.

Ich habe auch die Einwirkung von Silbersulfat auf Aethyljodid untersucht. Beide wurden in berechneten Mengen und in völlig trockenem Zustande zugleich mit etwas Alkohol und wasserfreiem Aether in Röhren eingeschlossen, um sodann 3 Stunden auf 150° erhitzt zu werden. Dabei setzen sich die Substanzen völlig quantitativ um nach der Gleichung: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 + 2\text{AgJ}$. Das auf diese Weise gewonnene Aethylsulfat stimmt in Siedepunkt, spec. Gew. und übrigen Eigenschaften völlig mit dem vorher beschriebenen überein.

Aethylsulfat ist in seinen Eigenschaften dem Methylsulfat sehr ähnlich. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von sehr angenehmem, etwas an Pfeffermünze erinnerndem Geruch, welches unter gewöhnlichem Luftdruck bei 208° (Quecksilbersäule ganz in Dampf) unter geringer partieller Zersetzung siedet. Im Vacuum destillirt es unzersetzt bis auf den letzten Tropfen über. Spec. Gew. bei 19° 1,1837. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,387 Grm. gaben 0,440 Grm. CO_2 und 0,231 Grm. H_2O .
0,321 Grm. gaben 0,480 Grm. BaSO_4 .

		Berechnet.	Erhalten.
C_4	48	31,17	31,01
H_{10}	10	6,49	6,63
S	32	20,78	20,53
O_4	64	41,56	—
	<hr/>	<hr/>	
	154	100,00	

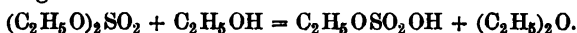
Das Gasvolumengewicht ist durch den folgenden Versuch nach Hofmann's Methode ermittelt:

Barometer	759,5 Mm.
Gewicht der Substanz	46,7 Mgrm.
Temperatur des Dampfes	184°
Volum des Dampfes	100,8 Ccm.
Tension, berechnet aus dem Barometerstande der erwärmten und nicht erwärmten Quecksilbersäule	87,3 Mm.

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte zu 75,3, während der Formel $C_4H_{10}SO_4$ 77 entspricht. Die Differenz dürfte nicht ganz von Beobachtungsfehlern, sondern zum Theil von geringer Zersetzung der vergasteten Substanz herrühren, was daraus hervorgeht, dass die Tension der Substanz nach dem Versuche 2 Mm. grösser, als vor dem Versuche war.

Ist das Aethylsulfat längere Zeit, mit Wasser in Berührung, so nimmt dieses eine saure Reaction an, doch geht die Zersetzung äusserst langsam vor sich. Ein paar Tropfen können damit Monate lang in Berührung sein, ohne dass deren Volum merkbar vermindert wird. Beim Kochen mit Wasser wird es je nach der Menge in kürzerer oder längerer Zeit zersetzt, aber die Einwirkung ist viel langsamer, als bei dem entsprechenden Methyläther. Die Zersetzung äussert sich zuerst in der Bildung von Alkohol und Aetherschwefelsäure, die ihrerseits, wie bekannt, in Alkohol und Schwefelsäure zerlegt wird.

Mit Alkohol setzt sich der Aether beim Erwärmen in Aethyläther und Aethylätherschwefelsäure um nach der Gleichung:



Ich habe auch Wetherill's Aethylsulfat durch Einleiten von Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid in Aether dargestellt. Bei der Destillation verhielt es sich, wie Wetherill angegeben hat. Nur ein sehr geringer Theil destillirte über, das Uebrige wurde zersetzt. Nach der Zersetzung des Oels durch längeres Kochen mit Wasser wurden 12 pCt. Isäthionensäure gefunden. Aus dem ersten Versuche scheint hervorzugehen, dass das Oel nur zum kleinen Theil aus Aethylsulfat bestand, aus dem letzten, dass das Sulfat den grössten Theil ausmachte. Ein anderer Theil des Oels wurde daher einer Destillation im Vacuum unterworfen, wobei es sich zeigte, dass es bis auf etwa $\frac{1}{8}$ überging, und dass das Destillat alle Eigenschaften des Aethylsulfats hatte. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wurde unmittelbar, nachdem das Aethylsulfat überdestillirt war, zersetzt. Die Erklärung, dass so wenig bei gewöhnlicher Temperatur überdestillirt, ist somit darin zu suchen, dass der in dem Oel

enthaltene Aether der Isäthionsäure schon unter der Siedetemperatur des Sulfats zersetzt wird, und die dabei entstehenden Produkte auf das Sulfat selbst zerlegend einwirken.

Ich will schliesslich erwähnen, dass die Ausbeute an Aethylsulfat nach Wetherill's Methode, wenn wasser- und alkoholfreier Aether stets in grossem Ueberschusse angewendet wird, so gross ist, dass dies zur Annahme berechtigt, Aethylsulfat sei das primäre Produkt der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether.

Im vorigen und im Anfange dieses Jahrhunderts stellte man den gewöhnlichen Aether durch Erhitzen von starkem Spiritus und Vitriolöl dar. Die Operation wurde in einer Retorte vorgenommen, welche im Sandbade erhitzt wurde. Was zuerst überging, wurde besonders aufgefangen und Aether genannt. Dann wurde die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt, wobei ein aus drei Schichten bestehendes Destillat resultirte, von welchen die oberste und unterste eine ölartige Beschaffenheit hatten und Oleum vitrioli dulce genannt wurden.¹⁾

Diese Nebenprodukte der Aetherbereitung, auch bei trockner Destillation der ätherschwefelsauren Salze entstehend, waren zu wiederholten Malen Gegenstand umfassender Untersuchungen von Hennel, Dumas und Boullay, Serullas, Marchand und Liebig. Hier mag nur in aller Kürze erwähnt werden, dass man aus dem Rohprodukt, welches später schweres Weinöl genannt wurde, durch Einwirkung von Alkalien oder Behandeln mit siedendem Wasser zwei neue Körper isolirte, einen flüssigen, genannt Aetherol, und einen festen, Aetherin. Diese sind vielfach in der Literatur und von den damaligen Gelehrten mit dem schweren Weinöl verwechselt worden. Sie sind zusammen auch leichtes Weinöl genannt. Sie haben nach Hennel's, Serullas' und Marchand's Analysen die procentische Zusammensetzung des Aethylens. Das schwere Weinöl selbst wurde nach Berzelius und Liebig, Hennel's Analysen zufolge, als

¹⁾ Vergl. Malouin, *Chimie Medicinale*, Paris 1755.

schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol: $(C_2H_5O)_2SO_2 + C_4H_8SO_3$, angesehen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass das schwere Weinöl hauptsächlich aus Aethylsulfat besteht. Ich habe es durch trockne Destillation von ätherschwefelsaurem Kali allein oder mit gebranntem Kalk dargestellt, wobei freilich nur sehr kleine Mengen eines Oels erhalten wurden, welches, durch Destillation im Vacuum gereinigt, sich als reines Aethylsulfat herausstellte. Das Aetherol oder Aetherin ist offenbar ein ganz zufälliger Bestandtheil davon. Erlenmeyer giebt auch an, dass das durch Erhitzen eines Aethergemisches erhaltene schwere Weinöl sich meistens beim Zersetzen mit Wasser klar löste und somit kein leichtes Weinöl enthielt.

IX. Ueber Gerhardt's Parathionsäure.

Gerhardt hat in seinem *Traité de Chimie organique* einer mit der Aetherschwefelsäure isomeren Säure erwähnt. Er sagt, dass eine Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt beim Kochen sauer werde und schwefelsauren Baryt absetze. Wenn dieser abfiltrirt und das Filtrat mit kohlsaurem Baryt gesättigt wird, so wird die Lösung nachher beim Sieden nicht zersetzt. Er schliesst hieraus das Vorhandensein von zwei isomeren Aethersäuren, von welchen er die eine Parathionsäure nennt.

Die Identität dieser beiden Säuren sucht Erlenmeyer¹⁾ nachzuweisen, indem er zeigt, dass eine erhitzte und nachher neutralisirte Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt beim Kochen zersetzt wird, und zwar um so mehr, je stärker die Lösung concentrirt war.

Dass eine Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt, sowie im Allgemeinen Lösungen von Salzen dieser Säure in concentrirtem Zustande auch ohne Erwärmen langsam zersetzt werden, ist allen denen ein bekanntes Factum, welche krystallisirte Salze dieser Säure hergestellt haben, die Lö-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 382.

sungen mögen nun vorher gekocht werden oder nicht. Eine solche absolute Zersetzbarkeit hat auch Gerhardt sicherlich nicht gemeint.

Aber es giebt eine andere Zersetzung, die leicht wahrgenommen werden kann. Nach vorsichtigem Verdünnen einer Mischung von gleichen Molekülen Alkohol und Schwefelsäure, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Erwärmen der so erhaltenen Lösung setzt sich schon vor 100° ein ganz bedeutender Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab. Wird die Lösung nun neutralisirt und filtrirt, so entsteht bei erneuerter Erwärmung dieser Niederschlag nicht. Ich glaube, dass dieses Gerhardt zur Annahme einer isomeren Säure veranlasst hat, aber es kann gleichwohl in einer Verunreinigung des Salzes mit einem anderen Körper seinen Grund haben, und die bereits erwähnte Beobachtung, dass das Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure eine kleine Menge von Aethylsulfat enthält, erklärt vollständig die genannte Eigenschaft des ätherschwefelsauren Baryts, beim Erwärmen schwefelsauren Baryt auszuscheiden. Beim Erwärmen zersetzt sich nämlich das Aethylsulfat mit Wasser, wobei schliesslich Schwefelsäure gebildet wird.

Hieraus geht klar hervor, dass Gerhardt's Parathionsäure nicht existirt.

Erlenmeyer¹⁾ giebt als wahrscheinliche Ursache des

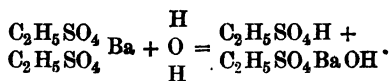
1) In Erlenmeyer's Aufsatz kommt eine analytische Angabe von Dr. Janke vor, über die Bestimmung des Wassergehalts von krystallisirtem ätherschwefelsaurem Baryt. Es heisst daselbst ohne Weiteres:

„2,4614 Grm. dieses Salzes verloren über Schwefelsäure 0,208 Grm. Wasser = 8,45 %; für einen Gehalt von 2 Mol. berechnen sich 8,51 %.“

Ich will hierzu nur bemerken, dass der Wassergehalt des Barytsalzes eben die Achillesferse der hervorragendsten Chemiker gewesen ist bei allen Versuchen, die Zusammensetzung der Aetherschwefelsäure zu bestimmen. Nach Aufwendung von vieler Mühe stellte es sich heraus, dass es unmöglich war, das Salz unzersetzt in wasserfreiem Zustande zu erhalten. Mir ist es auch nicht gelungen, das Salz wasserfrei rein zu erhalten, weder durch Erwärmen, noch durch Trocknen im

Zersetzens einer Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt Folgendes an:

„Ich halte es für möglich, dass durch die Einwirkung des Wassers der äthylschwefelsaure Baryt in erster Linie nach folgender Gleichung zersetzt wird:



Die freie Aethylschwefelsäure zerfällt dann ziemlich leicht unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Alkohol und Schwefelsäure. Es kann freilich auch sein, dass das Salz $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{BaOH}$ geradeauf in Alkohol und schwefelsauren Baryt zerfällt.“

Erlenmeyer nimmt mit anderen Worten an, dass das neutrale Sulfat primär in basisches Salz und freie Säure zersetzt werde. Mir scheint dieses aber eine gesuchte und jeden Grundes entbehrende Erklärung zu sein. So viel ich weiss, kann die Chemie kein einziges wirklich basisches Barytsalz aufweisen. Die Fähigkeit, basische Salze zu bilden, kommt bekanntlich nur schwachen Basen zu. Wie wollte Erlenmeyer z. B. die Zersetzung des Natronsalzes erklären? Auch dieses Salz wird nämlich in concentrirter Lösung etwas zersetzt. Ein basisches Natronsalz mit einer so starken Säure, wie die Aetherschwefelsäure, wäre eine noch grössere Ungereintheit.

Die wahrscheinlichste und einfachste Annahme ist wohl ohne Zweifel die, dass das Salz primär in Aethylsulfat und schwefelsauren Baryt zersetzt werde. Die Säure selbst ist ja einer solchen Zersetzung leicht unterworfen.

Folgendes ist eine kurze Zusammenstellung der allgemeinen Resultate, welche sich aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Untersuchungen ergeben:

Exsiccator. Es bildet sich dabei schwefelsaurer Baryt, freie Schwefelsäure und Alkohol oder Aether. Wäre dieses nun nach Dr. Janke völlig irrig, so sollte man wenigstens erwarten, die Fehler der Vorgänger erwähnt zu finden.

Die Untersuchungen von Baumstark und Orłowsky-Mazurowska über die Einwirkung der einsäurigen Alkohole auf die Chlorsulfonsäure sind nicht richtig, sei es aus dem Grunde, dass die angewendete Säure keine Chlorsulfonsäure war, oder dass die Deutung der erhaltenen Resultate falsch ist.

Methyl- und Aethylalkohol reagiren auf Chlorsulfonsäure hauptsächlich nach der Gleichung: $\text{ROH} + \text{HO SO}_2 \text{Cl} = \text{ROSO}_2 \text{OH} + \text{HCl}$. Ausserdem bilden sich, je nach den Verhältnissen, verschiedene Mengen von Aetherarten der Chlorsulfonsäure. Die so gewonnenen wasserfreien Aethersäuren sind ölartige Flüssigkeiten, welche in Aether löslich sind, welche Eigenschaft jedoch durch Zusatz von Wasser in Folge molecularer Aufnahme von Wasser verloren geht.

Die neutralen Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols entstehen durch Dissociation der entsprechenden sauren Sulfate in freie Schwefelsäure und neutrales Sulfat. — Aethylsulfat entsteht auch durch Vereinigung von Aether und Schwefelsäureanhydrid, ferner durch Einwirkung von Alkohol auf Chlorsulfonsäureäthyläther, und von Silbersulfat auf Jodäthyl bei 150° . Die so dargestellten Sulfate sind wasserhelle, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Aethylsulfat siedet bei 208° , Methylsulfat bei 187° , beide unter theilweiser Zersetzung, im Vacuum aber völlig unverändert. Durch die Einwirkung von Wasser oder Alkohol bei höheren Temperaturen werden sie wieder in saure Sulfate zersetzt, unter gleichzeitiger Entstehung von Alkohol oder Aether.

Dumas' Methylsulfat, Wetherill's Aethylsulfat und das schwere Weinöl sind mehr oder weniger verunreinigte neutrale Sulfate.

Beim Vermischen von Methyl- oder Aethylalkohol mit Schwefelsäurehydrat werden unter Anwendung gleicher Moleküle 57—59 pCt. Aethersäure gebildet. Diese Ausbeute wird aber erhöht durch weiteren Zusatz entweder von Alkohol oder von Schwefelsäure. Unter Anwendung von 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure ist das Maximum, 77,4

pCt., erreicht. Nebenbei entstehen kleine Mengen neutrales Sulfat.

Gerhardt's Parathionsäure existirt nicht; seine Beobachtung ist durch einen Gehalt des ätherschwefelsauren Baryts an neutralem Aethylsulfat veranlasst.

Durch Einwirkung von Aethylengas auf Chlorsulfonsäure entstehen gleichzeitig der Aethyläther dieser Säure und Aethionsäure.

Behrend's Angaben über die Einwirkung von Alkoholen auf Chlorsulfonsäureäther sind nicht richtig. Diese Substanzen reagiren, je nach den Verhältnissen, nach folgenden Gleichungen auf einander:

- 1) $C_2H_5OSO_2Cl + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + C_2H_5OSO_2OH$.
- 2) $C_2H_5OSO_2Cl + 2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + HCl + C_2H_5OSO_2OH$.
- 3) $C_2H_5OSO_2Cl + C_2H_5OH = (C_2H_5O)_2SO_2 + HCl$.

Dabei ist zu bemerken, dass der Aethyläther auch entstanden sein kann durch Einwirkung von Alkohol auf das Aethylsulfat. Enthält der Alkohol und der Chlorsulfonsäureäther verschiedene Alkoholradicale, so findet sich in dem Produkte der Alkohol mit der höchsten Zahl von Kohlenatomen als Aethersäure, der mit der niedrigsten wird in Chlorid umgewandelt.

Die Ursache der Zersetzung von ätherschwefelsauren Salzen im feuchten Zustande liegt wahrscheinlich darin, dass diese, ähnlich wie die freien Aethersäuren, zuerst in neutrale Sulfate des Metalls und des Alkoholradicals zerfallen.

Lund, März 1879.

Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Selenate und Chromate einiger Metalle der Magnesiumreihe;

von

H. Schröder.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

A. Einleitende Bemerkungen.

§ 1. In Bezug auf das Volumgesetz, Condensationsgesetz und Sterengesetz muss ich auf frühere Abhandlungen verweisen. Ich will hier nur ein Beispiel zur Erläuterung geben, und wähle als solches das Manganoxydul. Für MnO ist das Atomgewicht $m = 71$; theilt man dieses durch das beobachtete specifische Gewicht $s = 5,145$, so erhält man sein Volum $v = 13,8$. Im Oxydul waltet das Volummaass oder die Stere des Mangans $= \overline{5,52}$. Für das Volummolekül sind so viele Atome zu nehmen, als nöthig sind, damit sich die Volume aller Elemente der Verbindung in ganzen Steren ausdrücken lassen. Nimmt man 2 Atome Manganoxydul, so ist das Volum $2 \times 13,8$ durch die Manganstere $\overline{5,52}$ ohne Rest theilbar. Das Volummolekül des Manganoxyduls ist:

$$\overline{Mn}_2^3 O_2^2 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 2 \times \underline{13,8} \text{ w. beob.}$$

Damit ist also ausgedrückt, dass im Manganoxydul, wenn das Atomgewicht in Grammen gegeben ist, 2 Atome Mangan den Raum von $3 \times 5,52$, und 2 Atome Sauerstoff den Raum von $2 \times 5,52$ Cubikcentimetern einnehmen. Die ganze Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elements giebt die Anzahl der Atome, die ganze Zahl rechts oben die Anzahl der Steren an. Der Strich über dem Mn zeigt an, dass es das Mangan ist, welches im Oxydul die Stere oder das Volummaass bestimmt.

§ 2. In einer Reihe von Abhandlungen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft habe ich nach-

gewiesen, dass die Stere des Bleis und des Kaliums nahe = $\overline{6,0}$, des Bariums und Strontiums nahe = $\overline{5,85}$, des Ammoniums und Thalliums = $\overline{5,75}$, des Natriums und Lithiums = $\overline{5,90}$ ist, u. s. w., und es ergaben sich beispielsweise die Volummoleküle:

Schwerspath	= $\overline{\text{Ba}_1^4 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3}$	= $9 \times \overline{5,8}$	= $\overline{52,2}$	w. beob.
Coelestin	= $\overline{\text{Sr}_1^3 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3}$	= $8 \times \overline{5,8}$	= $\overline{46,4}$	„ „
Anglesit	= $\overline{\text{Pb}_1^3 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3}$	= $8 \times \overline{6,0}$	= $\overline{48,0}$	„ „
Kaliumsulfat	= $\overline{\text{K}_2^6 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3}$	= $11 \times \overline{5,95}$	= $\overline{65,5}$	bis $11 \times \overline{6,0}$ = $\overline{66,0}$ w. beob.
Ammoniumsulfat	= $\overline{\text{Am}_2^8 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3}$	= $13 \times \overline{5,75}$	= $\overline{74,75}$	w. beob.
Thalliumsulfat	= $\overline{\text{Tl}_2^8 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3}$	= $13 \times \overline{5,75}$	= $\overline{74,75}$	„ „
Kaliumselenat	= $\overline{\text{K}_2^6 \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3}$	= $12 \times \overline{6,0}$	= $\overline{72,0}$	„ „
Kaliumchromat	= $\overline{\text{K}_2^6 \text{Cr}_1^3 \text{O}_4^3}$	= $12 \times \overline{5,95}$	= $\overline{71,4}$	bis $12 \times \overline{6,0}$ = $\overline{72,0}$ w. beob.
Ammoniumselenat	= $\overline{\text{Am}_2^8 \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3}$	= $14 \times \overline{5,75}$	= $\overline{80,5}$	w. beob.
Ammoniumchromat	= $\overline{\text{Am}_2^8 \text{Cr}_1^3 \text{O}_4^3}$	= $14 \times \overline{5,75}$	= $\overline{80,5}$	„ „
Natriumsulfat	= $\overline{\text{Na}_2^4 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3}$	= $9 \times \overline{5,9}$	= $\overline{53,1}$	„ „
Natriumselenat	= $\overline{\text{Na}_2^4 \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3}$	= $10 \times \overline{5,9}$	= $\overline{59,0}$	„ „
Natriumchromat	= $\overline{\text{Na}_2^4 \text{Cr}_1^3 \text{O}_4^3}$	= $10 \times \overline{5,9}$	= $\overline{59,0}$	„ „

u. s. w.

§ 3. Für die Metalle der Magnesiumreihe, und zwar für Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu und Mn habe ich in Wiedemann's Annalen N. F. 4, in den Sitzungsberichten der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München von 1877 und in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft an verschiedenen Körpergruppen die Stere $\overline{5,52}$ nachgewiesen. Es ist nun von hohem Interesse, sich zu überzeugen, dass den Sulfaten, Selenaten und Chromaten der Metalle der Magnesiumreihe eben so regelmässig die Stere dieser Metalle zu Grunde liegt, wie den Sulfaten, Selenaten und Chromaten der Bleireihe die Stere der Metalle der Bleireihe.

Für fremde Beobachtungen führe ich nur die aus ihnen sich ergebenden Molecularvolumme an, und stelle zunächst die Beobachtungen für die Selenate mit $6 \text{H}_2\text{O}$ zusammen, so weit Pettersson'sche Beobachtungen vorliegen. Petters-

268 Schröder: Untersuch. über die Volumconstitution
son hat für die Doppelselenate mit $6\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen,
dass ihre Volume reine Summen der Volume von K_2SeO_4 ,
 Am_2SeO_4 u. s. w. und von $\text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind, wenn
 $\text{R} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$ ist. Er zieht hieraus mit
Recht den Schluss, dass die Doppelselenate und -Sulfate
nicht als eigentlich chemische Verbindungen, sondern nur
als moleculare Krystallanlagerungen aufzufassen seien.

B. Selenate und Doppelselenate und Chromate
mit $6\text{H}_2\text{O}$. Ihre Volume sind Summen der Volume
ihrer Componenten.

§ 4. Ich berücksichtige hier nur die Kalium- und
Ammonium-Doppelselenate. Für K_2SeO_4 ist beob-
achtet $v = 71,8$ Pettersson, $v = 72,4$ Topsoe. Für
 Am_2SeO_4 ist beobachtet $v = 81,5$ Pettersson, $v = 82,8$
Topsoe.

Für Kaliumdoppelselenate mit $6\text{H}_2\text{O}$ ist beob-
achtet:

1) $\text{K}_2\text{CoSe}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 208,8$ bis $209,8$; i. M. $v = 209,4$
Pettersson, $v = 211,3$ Topsoe.

2) $\text{K}_2\text{CuSe}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 211,0$ Pettersson; $v = 211,9$
Topsoe.

Für das Mg- und Zn-Doppelsalz hat Topsoe beob-
achtet $v = 212,2$ und $v = 211,6$.

Diese Doppelselenate von Kalium mit Kobalt, Kupfer,
Magnesium und Zink sind offenbar isoster. Topsoe's Vo-
lume für die Selenate sind fast alle etwas zu gross, wie
schon Petersson bemerkt hat.

Für $\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hat Pettersson hiernach
im Mittel beobachtet: $v = 210,2$.

Für $\text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist direct beobachtet:

3) $\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 137,2$ bis $138,0$; i. M. $v = 137,7$
Pettersson; $v = 142,3$ Topsoe.

4) $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 140,5$ Pettersson; $v = 142,7$
Topsoe (monoklin.).

Zieht man nun von dem Volum von

$$\begin{array}{r} \text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 210,2 \text{ P.} \\ \text{ab } \text{K}_2\text{SeO}_4 \qquad \qquad \qquad = 71,8 \text{ P.,} \\ \hline \text{so ergibt sich } \text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \qquad = 138,4. \end{array}$$

Es ist dies offenbar der nämliche Werth, welcher für $\text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ direct beobachtet ist (3 und 4).

§ 5. Für Ammoniumdoppelselenate ist beobachtet:

- 1) $\text{Am}_2 \text{Co Se}_2 \text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 217,4$ bis $219,6$; i. M. $v = 218,8$ Pettersson; $v = 221,1$ Topsoe.
- 2) $\text{Am}_2 \text{Cu Se}_2 \text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 219,8$ Pettersson; $v = 222,2$ Topsoe.

Damit isoster ist auch das Doppelchromat.

- 3) $\text{Am}_2 \text{MgCr}_2 \text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 215,1$ bis $218,8$ Miss. Abbot.

Schon vor Jahren habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die entsprechenden Selenate und Chromate in der Regel isoster sind. Zieht man von

$$\begin{array}{r} \text{Am}_2\text{RSe}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 219,3 \text{ i. M. P.} \\ \text{ab } \text{Am}_2\text{SeO}_4 \qquad \qquad \qquad = 81,5 \text{ P.,} \\ \hline \text{so ergibt sich } \text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \qquad = 137,8. \end{array}$$

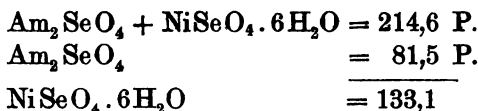
Es ist dies der nämliche Werth, welcher sich indirect aus den Kaliumdoppelsalzen, und welcher sich direct ergeben hat: $v = 138$ etwa.

§ 6. Für die entsprechenden Nickelverbindungen ist beobachtet:

- 1) $\text{K}_2 \text{Ni Se}_2 \text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 205,2$ bis $206,2$; i. M. $v = 205,6$ Pettersson; $v = 209,2$ Topsoe.
- 2) $\text{Am}_2 \text{Ni Se}_2 \text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $v = 214,4$ bis $215,0$; i. M. $v = 214,6$ Pettersson; $v = 219,5$ Topsoe.

Sucht man nun hier, ebenso wie in § 4 und 5, die Differenz, so ergibt sich:

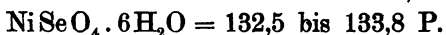
$$\begin{array}{r} \text{K}_2\text{SeO}_4 + \text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 205,6 \text{ P.} \\ \text{K}_2\text{SeO}_4 \qquad \qquad \qquad = 71,8 \text{ P.} \\ \hline \text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \qquad \qquad = 133,8 \end{array}$$



Direct beobachtet:

3) $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $v = 132,5$ bis $133,1$; i. M. $v = 132,8$
 Petersson.

Auch dieses direct gemessene und die beiden indirect erhaltenen Volume sind offenbar identisch, und es ist daher



Diese hier mitgetheilten Beobachtungen und einige entsprechende Doppelsalze von Rb, Tl und Cs sind es, welche Pettersson veranlasst haben, die Doppelsalze nur als Volumsummen, als moleculare Krystallanlagerungen zu betrachten.

C. Sulfate und Doppelsulfate mit $6\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{H}_2\text{O}$.
 Ihre Volume sind Summen der Volume ihrer
 Componenten.

§ 7. Schon seit 1873 mit dem Studium der Vitriole und Doppelsulfate beschäftigt, war es mir von grossem Interesse, ob sich die Pettersson'sche Auffassung für die Doppelsalze auch bei meinen Volumen für die Doppelsulfate bestätigen würde. Sind meine Messungen schon in meinen 1873 veröffentlichten „Dichtigkeitsmessungen“ mitgetheilt, so füge ich dies durch das Zeichen (D. M.) bei.

Für Kaliumsulfat habe ich beobachtet: $v = 65,5$; für Ammoniumsulfat an einem reinen Präparate $v = 74,8$.

Für Kaliumdoppelsulfate ist beobachtet:

1) $\text{K}_2\text{MgS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $m = 402$. Ein eigenes Präparat gab in Krystallen: $s = 2,036$ Schröder; $v = 197,5$; gepulvert $s = 2,048$ Schröder; $v = 196,6$. Ein Präparat von Brigel gab $s = 2,040$ Schröder; $v = 197,1$ (D. M.). Ferner beobachtet: $v = 195,8$ Joule und Playfair.

2) $\text{K}_2\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $m = 443$. Ein Präparat von Delffs ergab gepulvert $s = 2,235$ Schröder; $v = 198,2$. Ein eigenes Präparat gab gepulvert $s = 2,249$ Schröder;

$v = 197,0$ (D. M.). Ein älteres Weltzien'sches Präparat in dichten Krystallen $s = 2,240$ Schröder; $v = 197,8$. Ferner beob.: $v = 197,8$ Joule und Playfair.

3) $K_2CoS_2O_8 \cdot 6H_2O$; $v = 197,6$ Pettersson.

4) $K_2CuS_2O_8 \cdot 6H_2O$; $m = 441,4$. Ein Präparat von Delffs gab $s = 2,224$ Schröder; $v = 198,5$ (D. M.). Ferner beob.: $v = 198,7$ Pettersson.

5) $K_2FeS_2O_8 \cdot 6H_2O$; $m = 434$. Schiff fand $v = 198,3$.

Die Kaliumdoppelsulfate von Mg, Zn, Co, Cu und Fe sind unzweifelhaft völlig isoster, und es ergibt sich im Mittel aus meinen und Pettersson's Beobachtungen:

$$\begin{array}{rcl} K_2SO_4 + RSO_4 \cdot 6H_2O & = & 197,7 \text{ S. u. P.} \\ K_2SO_4 & & = \underline{65,5 \text{ S.}} \\ RSO_4 \cdot 6H_2O & & = 132,2 \end{array}$$

§ 8. Für die entsprechenden Ammoniumdoppelsalze ist beobachtet:

1) $Am_2MgS_2O_8 \cdot 6H_2O$; $m = 360$. Ein eigenes Präparat gab gepulvert $s = 1,727$ Schröder; $v = 208,5$. Ein Präparat von Becker gab gep. $s = 1,723$ Schröder; $v = 208,9$. Ferner beob.: $v = 209,7$ Joule und Playfair; $v = 204,4$ Buignet.

2) $Am_2ZnS_2O_8 \cdot 6H_2O$; $m = 401$. Ein Weltzien'sches Präparat gab in dichten Krystallen $s = 1,921$ Schröder; $v = 208,7$; gep. $s = 1,919$ Schröder; $v = 209,0$. Ein Präparat von Becker gab gepulvert $s = 1,925$ Schröder; $v = 208,3$.

3) $Am_2CoS_2O_8 \cdot 6H_2O$; $m = 395$. Ein Präparat von Becker gab gep. $s = 1,893$ Schröder; $v = 208,7$; ferner beob.: $v = 207,2$ Pettersson.

4) $Am_2CuS_2O_8 \cdot 6H_2O$; $v = 207,4$ Pettersson.

5) $Am_2FeS_2O_8 \cdot 6H_2O$; $m = 392$. Ein älteres Karlsruher Präparat gab i. M. $s = 1,886$ Schröder; $m = 207,9$.

Auch diese Ammoniumdoppelsalze von Mg, Zn, Co, Cu, Fe sind völlig isoster. Meine Messungen geben für $Am_2RS_2O_8 \cdot 6H_2O$ i. M. $v = 208,6$; Pettersson's Messungen geben $v = 207,3$. Zieht man das Volum des Ammoniumsulfats ab, so erhält man:

$$\text{Am}_2\text{SO}_4 + \text{RSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 208,6 \text{ S.} = 207,3 \text{ P.}$$

$$\text{Am}_2\text{SO}_4 \qquad \qquad \qquad = 74,8 \text{ S.} = 74,6 \text{ P.}$$

$$\text{RSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \qquad \qquad \qquad = 133,8 \text{ S.} = 132,7 \text{ P.}$$

Es ist dies unzweifelhaft der nämliche Werth, welcher sich für $\text{RSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus den Kaliumdoppelsalzen § 7 ergeben hat; und es ist daher auf indirectem Wege für $\text{RSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gefunden $v = 132,2$ bis $133,8$. Der wahre Werth liegt wohl der unteren Grenze näher als der oberen.

Der Unterschied der aus meinen und aus Pettersson's Beobachtungen sich ergebenden und der theoretischen Volume ist ein so geringer, dass er völlig in den Grenzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler liegt. Meine Beobachtungen bestätigen also entschieden die Ansicht Pettersson's, dass die Doppelsulfate nur moleculare Krystallanlagerungen von zweierlei verschiedenen Sulfaten sind.

Schon hier muss ich darauf aufmerksam machen, dass das auf indirectem Wege für $\text{RSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gefundene Volum $v = 132,2$ bis $133,8$, wo $\text{R} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}$ ist, völlig übereinstimmt mit dem aus Pettersson's Bestimmungen direct und indirect abgeleiteten Volum $v = 132,5$ bis $133,8$ für $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (§ 6).

§ 9. Auch bei den Sulfaten sind für die Nickelsalze kleinere Volume beobachtet, als für die Salze von $\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und Cu ; und zwar:

1) $\text{K}_2\text{NiS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $m = 437$. Ein Weltzien'sches Präparat gab $g. s = 2,231$ bis $2,212$; $v = 195,9$ bis $197,5$ Schröder.

2) $\text{Am}_2\text{NiS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $m = 395$. Ein Weltzien'sches Präparat gab $s = 1,922$ Schröder; $v = 205,5$. Ein Präparat von Becker gab $s = 1,921$ Schröder; $v = 205,6$. Es ergab Hrn. Becker bei der Analyse die richtige Zusammensetzung.

Hieraus ergibt sich:

$$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 195,9 \text{ S.}$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \qquad \qquad \qquad = 65,5 \text{ S.}$$

$$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \qquad \qquad \qquad = 130,4$$



Beide Werthe stimmen überein und bestätigen die Thatsache, dass die Doppelsulfate reine Summen der Volume von zweierlei Salzen sind.

3) Für $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monoklin, hat Topsoe bestimmt $v = 128,7$. Es ist wohl der nämliche Werth, welcher sich indirect aus meinen Messungen ergibt. Im Mittel aus der directen und indirecten Messung wäre $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ monoklin $= 129,6$.

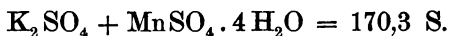
4) Für $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tetragonal hat Topsoe bestimmt $v = 126,7$.

Die Nickelsulfate bedürfen immerhin noch einer gründlichen Revision.

§ 10. Das Kaliummangansulfat hat nur 4 Atome Wasser.

1) $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $m = 394$. Ein Weltzien'sches Präparat, schön krystallisirt, gab gepulvert $s = 2,313$ Schröder; $v = 170,3$.

Hieraus ergibt sich:



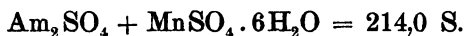
2) Für $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, rhombisch, ist von Kopp direct beobachtet $v = 106,6$, was wohl den gleichen Werth vorstellt.

3) Für $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, monoklin, hat Topsoe beobachtet $v = 98,6$.

§ 11. Das Ammoniummangansulfat hat 6 Atome Wasser.

1) $\text{Am}_2\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $m = 391$. Ein Weltzien'sches Präparat gab gepulv. $s = 1,823$ Schröder; $v = 214,5$. Ein neueres von Becker gab $s = 1,827$ Schröder; $v = 214,0$.

Hieraus folgt:



Für $\text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ war § 4 und 5 beobachtet direct $v = 137,7$ bis $140,5$ Pettersson; indirect $v = 137,8$ bis $138,4$ Pettersson. Ich glaube hieraus schliessen zu müssen, dass $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wo $\text{R} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ist, völlig isoster sind.

D. Sulfate, Selenate und Chromate mit $7\text{H}_2\text{O}$.

§ 12. Für die Vitriole mit $7\text{H}_2\text{O}$ ist direct beobachtet:

1) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $v = 143,7$ Pettersson.

Aber der Nickelvitriol scheint in verschiedenen Zuständen vorzukommen; denn es ist auch beobachtet:

2) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, rhombisch, $v = 138,0$ Kopp; $v = 138,0$ Joule und Playfair. Der Nickelvitriol erfordert noch ein specielleres Studium.

3) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $m = 281$. Monoklin, dem Eisenvitriol isomorph. Ein Präparat von Hensgen gab in dichten Krystallen $s = 1,958$ Schröder; $v = 143,5$. Pettersson fand $v = 143,1$ bis $143,5$.

Nickel- und Kobaltvitriol sind daher nach Pettersson's Messungen isoster.

4) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $m = 278$. Ein Präparat von Hensgen gab in dichten Krystallen $s = 1,897$ Schröder; $v = 146,6$. Ferner beob. $v = 147,3$ Joule und Playfair; $v = 146,2$ Buignet.

5) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $m = 287$, rhombisch. Reiner Zinkvitriol, den ich Lothar Meyer verdankte, gab $s = 1,955$ bis $1,953$ Schröder, $v = 146,9$ bis $147,0$. Ferner beob. $v = 148,7$ Joule und Playfair; $v = 146,7$ Buignet.

6) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $m = 246$. Mit Zinkvitriol isomorphes Bittersalz. Es gab $s = 1,680$ Schröder; $v = 146,4$ (D. M.). Ein anderes Präparat gab gepulvert $s = 1,675$ Schröder; $v = 146,9$. Ferner beobachtet $v = 145,5$ bis $146,1$ Pettersson; $v = 147,0$ Kopp; $v = 146,2$ Joule und Playfair; $v = 146,9$ Buignet, $v = 146,0$ Schiff.

Für die 3 Vitriole $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist daher sehr vielfach übereinstimmend beobachtet $v = 146$ bis 147 .

§ 13. Ich reihe noch an das mit dem Bittersalz isomorphe Chromat.

7) $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $v = 151,0$ Miss Abbot; $v = 152,0$ Bödeker. Ihm sind offenbar isoster das Co- und Fe-Selenat, für welche Topsoe beobachtet hat $v = 153,7$ und $v = 156,5$. Doch sind die Topsoe'schen Volume wieder zu gross.

E. Sulfate und Selenate mit $5\text{H}_2\text{O}$.

§ 14. Für die Selenate mit $5\text{H}_2\text{O}$, dem Kupfervitriol triklin isomorph ist beobachtet:

1) $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $v = 115,7$ Pettersson; $v = 115,8$ Topsoe.

2) $\text{CoSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $v = 116,2$ Topsoe.

3) $\text{ZnSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $v = 115,9$ Topsoe.

Diese Verbindungen sind isoster.

§ 15. Das isomorphe Manganselenat hat ein grösseres Volum:

4) $\text{MnSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $v = 120,5$ bis $120,7$ Pettersson; $v = 123,4$ Topsoe.

§ 16. Es reihen sich die isomorphen Sulfate an:

5) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $m = 249,4$. Kupfervitriol. Ein Präparat gab $s = 2,277$ bis $2,296$ Schröder; $v = 108,7$ bis $109,6$; ein anderes gab in völlig dichten Krystallen $s = 2,263$ Schröder; $v = 110,2$. Ferner beob. $v = 109,1$ Filhol; $v = 109,7$ Kopp; $v = 109,9$ Joule und Playfair; $v = 108,9$ Pettersson; $v = 110,9$ Favre und Valson; $v = 110,4$ Schiff.

Auch hier ist das Volum des Mangansalzes grösser.

6) $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $v = 114,4$ bis $114,8$ Pettersson; $v = 115,3$ Kopp.

Wieder ist das Mangansulfat mit dem R-Selenat isoster, wo $R = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}$, wie sich dies analog schon § 11 für $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ergeben hat.

F. Doppelchromate und Selenate mit $2\text{H}_2\text{O}$. Ihre Volume sind Summen der Volume ihrer Componenten.

§ 17. Auch die Doppelchromate und Selenate mit $2\text{H}_2\text{O}$, triklin, erweisen sich als reine Volumsummen ihrer Componenten, und daher als moleculare Krystallanlagerungen im festen Zustande.

1) $\text{K}_2\text{MgCr}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $m = 370$. Ein Präparat von Poselger gab $s = 2,608$ bis $2,592$ Schröder; $v = 141,9$ bis $142,8$ (D. M.); $v = 141,9$ bis $143,2$ Miss Abbot in Clarke's Laboratorium.

Damit völlig isoster ist ohne Zweifel das entsprechende Zinkselenat:

2) $\text{K}_2\text{ZnSe}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $v = 144,9$ Topsoe, wohl wieder ein etwas zu grosses Volum.

Hieraus ergibt sich:

$$\begin{array}{rcl} \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{RCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & = & 142,0 \text{ bis } 143,0 \text{ S. u. A.} \\ \text{K}_2\text{CrO}_4 & = & 71,4 \text{ „ } 71,4 \text{ S.} \\ \hline \text{RCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & = & 70,6 \text{ bis } 71,9, \end{array}$$

wo $\text{R} = \text{Mg}$ oder Zn ist.

3) $\text{K}_2\text{MnSe}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $v = 148,2$ Topsoe. Zieht man ab $\text{K}_2\text{SeO}_4 = 71,8$ Pettersson, so ergibt sich $\text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 76,4$.

4) Für $\text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat Pettersson direct bestimmt $v = 77,7$ bis $78,0$. Topsoe aber $v = 79,3$. Beide Werthe sind offenbar gleich zu erachten mit dem indirect erhaltenen Werthe.

G. Die Volume der gewässerten Sulfate, Selenate und Chromate der Metalle Mg , Zn , Fe , Co , Ni und Mn sind Multipla der Stere $5,52$ dieser Metalle.

§ 18. In Wiedemann's Annalen, N. F. 4, 444 bis 460 habe ich nachgewiesen, dass die Volummoleküle der Metalle der Magnesiumreihe zu betrachten sind als:

$$\overline{\text{Fe}_4^5} = \overline{\text{Co}_3^5} = \overline{\text{Ni}_4^5} = \overline{\text{Cu}_4^5} = \overline{\text{Mn}_4^5} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 4 \times \underline{6,9} \text{ w. beob.}$$

$$\overline{\text{Zn}_3^5} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 3 \times \underline{9,2} \text{ w. beob.}$$

$$\overline{\text{Mg}_2^5} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 2 \times \underline{13,8} \text{ w. beob.}$$

und in Volummoleküle der Manganoxyde als:

$$\text{Mangansuperoxyd} = \overline{\text{Mn}_4^5\text{O}_8} = 13 \times \overline{5,52} = 71,76 = 4 \times \underline{17,94} \text{ w. b.}$$

$$\text{Manganoxydul} = \overline{\text{Mn}_2^3\text{O}_2} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 2 \times \underline{13,8} \text{ ,, ,,}$$

$$\text{Braunit} = \overline{\text{Mn}_2^3\text{O}_3} = 6 \times \overline{5,52} = \underline{33,12} \text{ w. beob.}$$

$$\text{Hausmannit} = \overline{\text{Mn}_8^9\text{O}_8} = 17 \times \overline{5,52} = 93,82 = 2 \times \underline{46,91} \text{ w. b.}$$

Ebenso:

$$\text{Eisenglanz} = \overline{\text{Fe}_4^5\text{O}_6} = 11 \times \overline{5,52} = 60,72 = 2 \times \underline{30,36} \\ \text{genau, w. beob.}$$

$$\text{Kupferoxydul} = \overline{\text{Cu}_4^5\text{O}_2} = 9 \times \overline{5,52} = 49,68 = 2 \times \underline{24,84} \text{ w. b.}$$

$$\text{Kupferoxyd} = \overline{\text{Cu}_4^5\text{O}_4} = 9 \times \overline{5,52} = 49,68 = 4 \times \underline{12,42} \text{ ,, ,,}$$

$$\text{Magnesia (Periklas)} = \overline{\text{Mg}_1^1\text{O}_1} = 2 \times \overline{5,52} = \underline{11,04} \text{ w. beob.}$$

u. s. w.

Ich führe diese Beispiele an als Belege, wie häufig sich die Stere $\overline{5,52}$ dieser Metalle nach dem Sterengesetz auf die mitverbundenen Elemente überträgt.

§ 19. Es ist nun eine sehr merkwürdige Thatsache, dass die § 4 bis 17 direct und indirect beobachteten Volume der wasserhaltigen Selenate, Chromate und Sulfate der Metalle der Magnesiumreihe sich, soweit die Beobachtungen für genau gelten können, fast alle auch genau als reine Multipla der Stere $\overline{5,52}$ erweisen. Die nachfolgende Zusammenstellung wird dies deutlich machen.

1. $\text{RCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,8}$; beob. 70,6 bis 71,9 (§ 17).
R = Mg, Zn.
2. $\text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 14 \times \overline{5,52} = \underline{77,28}$; beob. 76,4 bis 78,0 (§ 17).
Direct und indirect.
3. $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 19 \times \overline{5,52} = \underline{104,88}$; beob. indirect v = 104,8 S.
(§ 10.)
4. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 20 \times \overline{5,52} = \underline{110,04}$; beob. 108,7 bis 110,9 (§ 16).
5. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92}$; beob. 115,3 bis 114,4 (§ 16).
6. $\text{RSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92}$; beob. 115,0 bis 116,2 (§ 14).
R = Co, Cu, Zn.
7. $\text{MnSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 22 \times \overline{5,52} = \underline{121,44}$; beob. 120,6 P. bis 123,4 T.
(§ 15.)
8. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; tetrag. = $23 \times \overline{5,52} = \underline{126,96}$; beob. 126,7 T. (§ 9).

9. $\text{RSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48}$. Indirect beob. = 132,2 bis 133,8 (§ 8). R = Co, Fe, Cu, Mg, Zn.
10. $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48}$. Direct u. indirect beob. 132,5 bis 133,8 P. (§ 6).
11. $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$. Indir. beob. 139,2 S. (§ 11).
12. $\text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$. Direct u. indirect beob. 137,2 bis 138,8 P. (§ 4).
13. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$. Dir. beob. 138,0 (§ 12).
14. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 26 \times \overline{5,52} = \underline{143,52}$. Dir. beob. 143,7 P. (§ 12).
15. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 26 \times \overline{5,52} = \underline{143,52}$. Dir. beob. 143,1 bis 143,5 P. u. S. (§ 12).

Hier liegen nun 15 wasserhaltige Verbindungen einer und derselben Gruppe vor, welche sich alle um so genauer ihrem Volum nach als reine Multipla der Radicalstere $\overline{5,52}$ erweisen, je genauer und sicherer die Beobachtungen gemacht sind. Wäre das Sterengesetz nicht durch zahlreiche andere Verbindungsgruppen schon festgestellt, so wäre diese Gruppe geeignet, zu seiner Entdeckung zu führen.

§ 20. Nur drei von den in den Paragraphen 4—17 ermittelten Volumen erscheinen nicht unmittelbar als solche Multipla, wohl aber, wenn sie verdoppelt werden, und zwar:

16. $\text{Ni}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 47 \times \overline{5,52} = 259,44 = 2 \times \underline{129,72}$; beob. direct = 128,7, indirect = 130,4; i. M. beob. 129,6 (§ 9).
17. $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O} = 53 \times \overline{5,52} = 292,56 = 2 \times \underline{146,28}$ w. beob. (§ 12).
R = Fe, Mg, Zn.
18. $\text{R}_2\text{Cr}_2\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O} = \text{R}_2\text{Se}_2\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O} = 55 \times \overline{5,52} = 303,60 = 2 \times \underline{151,80}$;
beob. 151,0 bis 152,0 (§ 13). R = Co, Mg.

H. Das Volum des Selenats und Chromats ist um eine Stere grösser, als das Volum des entsprechenden Sulfats.

§ 21. Die mitgetheilten Volume lassen nun sofort noch einige andere sehr merkwürdige Regelmässigkeiten erkennen.

Stellt man die Sulfate mit den entsprechenden Selenaten oder Chromaten zusammen, so ergibt sich:

$$1. \begin{cases} \text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \text{ (12).} \\ \text{RSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48} \text{ (9).} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 2. \left\{ \begin{array}{l} \text{RSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92} \text{ (6).} \\ \text{RSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 20 \times \overline{5,52} = \underline{110,04} \text{ (4).} \end{array} \right. \\
 3. \left\{ \begin{array}{l} \text{MnSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 22 \times \overline{5,52} = \underline{121,44} \text{ (7).} \\ \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92} \text{ (5).} \end{array} \right. \\
 4. \left\{ \begin{array}{l} \text{RSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{RCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 27,5 \times \overline{5,52} = \underline{151,80} \text{ (18).} \\ \text{RSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 26,5 \times \overline{5,52} = \underline{146,28} \text{ (17).} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Stets ist das Selenat oder Chromat um eine Stere grösser, als das entsprechende Sulfat. Da nun auch die Selenate und Chromate, verglichen mit den entsprechenden Sulfaten der Metalle der Bleireihe (§ 2), das nämliche Verhältniss ergeben, so ist daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit zu entnehmen, dass die Säureelemente in den Verbindungen mit Metallen der Magnesiumreihe die nämliche Volumconstitution haben, wie in den Verbindungen mit Metallen der Bleireihe. Für letztere aber ist diese ermittelt als S_1^2O_4^3 ; $\text{Se}_1^3\text{O}_4^3$ und $\text{Cr}_1^3\text{O}_4^3$. Ebenso werden sie also auch in den obigen 18 Verbindungen enthalten sein.

I. Das Volum der Manganverbindung ist um eine Stere grösser, als das Volum der entsprechenden Verbindung von $\text{R} = \text{Mg, Zn, Fe, Co, Cu}$.

§ 22. Eine weitere sehr lehrreiche Thatsache ist die folgende. Die Radicale $\text{Mg, Zn, Fe, Co, Cu}$ sind in den genannten Verbindungen isoster; nur im Sulfat mit $7\text{H}_2\text{O}$ scheint Co mit Ni , nicht mit Mg, Zn, Fe von gleicher Condensation. Das Mangan aber ist in allen diesen Verbindungen um eine Stere grösser als $\text{R} = \text{Mg, Zn, Fe, Cu, Co}$. Man hat in der That:

$$\begin{aligned}
 1. \left\{ \begin{array}{l} \text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 14 \times \overline{5,52} = \underline{77,28} \text{ (2).} \\ \text{MgCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,8} \text{ (1).} \end{array} \right. \\
 2. \left\{ \begin{array}{l} \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92} \text{ (5).} \\ \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 20 \times \overline{5,52} = \underline{110,04} \text{ (4).} \end{array} \right. \\
 3. \left\{ \begin{array}{l} \text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \text{ (11).} \\ \text{RSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48} \text{ (9).} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Die gleiche Beziehung spricht sich mit Rücksicht auf § 21 auch darin aus, dass die Mangansulfate den entsprechenden Radicalselenaten von Co, Cu, Mg, Zn isoster sind:

$$4. \begin{cases} \text{Mn SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92} \text{ (5).} \\ \text{R Se O}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92} \text{ (6).} \end{cases}$$

$$5. \begin{cases} \text{Mn SO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \text{ (11).} \\ \text{R Se O}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \text{ (12).} \end{cases}$$

Wenn aber Mn — R stets und constant einer Stere gleich ist, so geht hieraus mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass sowohl das Mangan, als auch das Radical = Fe, Co, Cu, Mg, Zn in allen diesen Verbindungen resp. die nämliche Condensation haben.

K. Das Volum der Nickelverbindung ist um eine halbe oder auch ganze Stere kleiner, als das Volum der entsprechenden Verbindung von
R = Mg, Zn, Fe, Co und Cu.

§ 23. Das Nickel ist in seinen Sulfaten dimorph. Aber in isomorphen Verbindungen scheint es um eine halbe Stere weniger zu enthalten als R = Fe, Co, Cu, Mg, Zn; nur im Sulfat mit 7 H₂O scheint nach Pettersson's Messung Vol. Co = Vol. Ni. In der That hat man:

$$1. \begin{cases} \text{R SO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48} \text{ (9).} \\ \text{Ni SO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 23,5 \times \overline{5,52} = \underline{129,72} \text{ (10).} \end{cases}$$

$$2. \begin{cases} \text{R SO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 26,5 \times \overline{5,52} = \underline{146,28} \text{ (17).} \\ \text{Ni SO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 26 \times \overline{5,52} = \underline{143,52} \text{ (14).} \end{cases}$$

Auch in den von Topsoe beobachteten Selenaten und Doppelselenaten, deren Volume zwar fast alle absolut etwas zu gross sind, ist doch die Differenz entsprechender R- und Ni-Verbindungen = 2 bis 3, also eine halbe Stere.

Das Nickel scheint daher, sofern es mit R = Fe, Co, Zn, Mg oder Cu isomorph ist, in obigen Verbindungen ebenso wie das Mangan und Radical = Fe, Co, Mg, Zn, Cu in der Regel mit constanter Condensation enthalten.

Doch gilt dies nicht für das Selenat mit $6\text{H}_2\text{O}$, welches sich nach Pettersson's Beobachtungen von dem entsprechenden R-Selenat um eine ganze Stere unterscheidet:

$$\begin{cases} \text{R Se O}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \text{ (12).} \\ \text{NiSe O}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48} \text{ (10).} \end{cases}$$

Es ist ein eingehenderes Studium der Nickelverbindungen erforderlich.

L. In den Sulfaten mit $4\text{H}_2\text{O}$ ist das 2. Doppelatom Wasser als H_4^4O_2^2 enthalten. In den Sulfaten und Selenaten mit $6\text{H}_2\text{O}$ ist das 2. und 3. Doppelatom Wasser als H_4^4O_2^2 enthalten.

§ 24. Weil nach § 21 die entsprechenden Selenate und Sulfate um eine Stere differiren, und weil $\text{Mn Se O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 14 \times \overline{5,52} = \underline{77,28}$ (2) ist, so berechnet sich mit Sicherheit das nicht beobachtete $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,8}$; und weil nach § 22 das Mangan in allen erwähnten Verbindungen, und nach § 21 auch SO_4 mit unveränderlicher Condensation sich in denselben befindet, so kommt die Differenz der Volume verschiedener Mangansalze und Radicalsalze unter einander lediglich auf Rechnung des Wassergehalts. Nun hat man:

$$1. \begin{cases} \text{Mn SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 19 \times \overline{5,52} = \underline{104,88} \text{ (3).} \\ \text{Mn SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,8}, \text{ w. oben berechnet.} \end{cases}$$

$$\text{Also } 2 \text{H}_2\text{O} = 6 \times \overline{5,52} = \underline{33,12} = \text{H}_4^4\text{O}_2^2,$$

d. h. in dem zu den 2 ersten Atomen hinzutretenden Wasser nimmt jedes Elementaratom den Raum einer Stere ein. Dieses merkwürdige Resultat bestätigt sich sofort in völlig gleicher Weise durch die Relationen:

$$2. \begin{cases} \text{MnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \text{ (11).} \\ \text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 19 \times \overline{5,52} = \underline{104,88} \text{ (3).} \end{cases}$$

$$\text{Also } 2 \text{H}_2\text{O} = 6 \times \overline{5,52} = \underline{33,12} = \text{H}_4^4\text{O}_2^2.$$

$$3. \begin{cases} \text{R Se O}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \text{ (12).} \\ \text{RCr O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,8} \text{ (1).} \end{cases}$$

$$\text{Also } 4 \text{H}_2\text{O} = 12 \times \overline{5,52} = \underline{66,2} = \text{H}_3^8\text{O}_4^4.$$

In dem Mangansulfat und Radicalsulfat und Selenat und Chromat mit $6\text{H}_2\text{O}$ nehmen also $4\text{H}_2\text{O}$ den Raum von 12 Steren, entsprechend $\overline{\text{H}_4^3\text{O}_4^4} = 12 \times \overline{5,52} = 66,24$ ein.

Analoges stellt sich für viele andere gewässerte Salze heraus.

M. Das erste Doppelatom Wasser hat das Volum H_4^3O_2^2 . Wahrscheinliche Volumconstitution der Sulfate, Selenate und Chromate mit 2, 4 und 6 Atomen H_2O .

§ 25. Es handelt sich jetzt noch darum, die Condensation auch der zwei ersten Atome Wasser aufzufinden, und ebenso die Condensation von Mn und R. Hierzu führt nun mit einiger Wahrscheinlichkeit die nachfolgende Erwägung.

Da nach § 21 die Complexion von SO_4 die Volumconstitution S_1^2O_4^3 hat, so wäre, wenn man alles Wasser als H_2^2O_1^1 annehmen wollte, die Volumconstitution von $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt durch $\overline{\text{Mn}_1^2\text{S}_1^2\text{O}_4^3} \cdot \text{H}_{12}^{12}\text{O}_6^6 = 25$ Steren. Das mit dem Mangansalz isomorphe $\text{RSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ muss nach § 21 enthalten $\text{Se}_1^3\text{O}_4^3$, und das Wasser ebenso, wie das Mangansalz, weil es mit ihm isomorph ist. Es wäre daher $\overline{\text{R}_1^1\text{Se}_1^3\text{O}_4^3} \cdot \text{H}_{12}^{12}\text{O}_6^6 = 25$ Steren (12). Aber das mit demselben isomorphe Nickelselenat = $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10) hat nur 24 Steren, und es bliebe daher für das Volum des Nickels nichts übrig, was keinen Sinn hat. Die Annahme, dass auch die beiden ersten Wasseratome = H_4^4O_2^2 seien, ist daher unstatthaft. Es folgt hieraus vielmehr, dass das erste Doppelatom Wasser in condensirtem Zustande, und wahrscheinlich als normales Hydratwasser = H_4^3O_2^2 vorhanden ist. Hiernach ergeben sich dann für die bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten Sulfate, Selenate und Chromate mit einer geraden Anzahl von Wasseratomen die Volummoleküle:

$$1. \overline{\text{Mg}_1^2\text{Cr}_1^3\text{O}_4^3} \cdot \overline{\text{H}_4^3\text{O}_2^2} = 13 \times \overline{5,52} = 71,8 \quad (1).$$

$$2. \overline{\text{Mn}_1^3\text{Se}_1^3\text{O}_4^3} \cdot \overline{\text{H}_4^3\text{O}_2^2} = 14 \times \overline{5,52} = 77,28 \quad (2).$$

$$3. \overline{\text{Mn}_1^3 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3} \cdot \text{H}_4^3 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_4^4 \text{O}_2^2 = 19 \times \overline{5,52} = \underline{104,88} \quad (3).$$

$$4. \overline{\text{R}_1^3 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3} \cdot \text{H}_4^3 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_8^8 \text{O}_4^4 = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48} \quad (9).$$

$$5. \overline{\text{Ni}_1^1 \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3} \cdot \text{H}_4^3 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_8^8 \text{O}_4^4 = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48} \quad (10).$$

$$6. \overline{\text{Mn}_1^3 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3} \cdot \text{H}_4^3 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_8^8 \text{O}_4^4 = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \quad (11).$$

$$7. \overline{\text{R}_1^2 \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3} \cdot \text{H}_4^3 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_8^8 \text{O}_4^4 = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \quad (12).$$

§ 26. Bei vorstehender Auffassung der Volumconstitution der Vitriole ergibt sich eine einfache Beziehung der Condensation der Metalle zu derjenigen, welche ihnen in ihren Oxyden zukommt.

Das Nickeloxydul ist beobachtet als $\overline{\text{Ni}_1^1 \text{O}_1^1} = 2 \times \overline{5,52} = \underline{11,04}$; es wäre als solches im $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10) enthalten.

Die geglühte Magnesia und der Periklas haben die Volumconstitution $\overline{\text{Mg}_1^1 \text{O}_1^1} = 2 \times \overline{5,52} = \underline{11,04}$. Das Magnesium hätte daher im Sulfat, Selenat und Chromat das doppelte Volum, welches ihm im Oxyd zukommt.

Das Manganoxxydul ist $= \overline{\text{Mn}_2^3 \text{O}_2^2} = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 2 \times \underline{13,8}$.

Auch das Mangan wäre daher im Sulfat und Selenat in den doppelten Raum ausgedehnt, wie im Oxydul.

§ 27. Die vorstehende Auffassung der Volumconstitution des Krystallwassers entspricht auch im Allgemeinen den von Thomsen (dies. Journ. [2] Bd. 18) mitgetheilten Wärmetönungen der einzelnen Wassermoleküle.

Für das $\text{K}_2 \text{MnS}_2 \text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hat Thomsen nachgewiesen, dass die Wärmetönung bei Aufnahme der beiden ersten Moleküle, die ich als $\text{H}_4^3 \text{O}_2^2$ darstelle, bedeutend grösser ist, als die Wärmetönung bei Aufnahme der beiden folgenden Moleküle, die ich als $\text{H}_4^4 \text{O}_2^2$ auffasse.

Für die Salze mit $6\text{H}_2\text{O}$ verdienen nach Thomsen die Resultate, welche das Kaliumkupfersalz gegeben hat (l. c. S. 34), besondere Beachtung, weil sie die allgemeinen Phänomene in weit reinerer Form zeigen, als das Kalium-Zink- und Kalium-Magnesiumsalz. Es unterliegt nach Thomsen keinem Zweifel, dass die Wärmetönung der beiden ersten

Moleküle viel beträchtlicher ist, als diejenige der 4 folgenden, und ebenso, dass diejenige der 4 letzten Wassermoleküle gleich gross ist. Die letzteren haben sich mir hiermit übereinstimmend als $H_8^3 O_4^4$, die beiden ersten Atome als $H_4^3 O_2^2$ ergeben.

Da Thomsen anerkennt, dass die Constitution der Salze mit 3, 5 und 7 Mol. H_2O eine andere ist, als diejenige der Salze mit 2, 4 und 6 Mol. H_2O , so folgt schon hieraus, dass sich obige Regelmässigkeiten nur klar herausstellen können, wenn die Wassermoleküle paarweise entweichen.

Dass das stärker condensirte Wasser $H_4^3 O_2^2$, indem es sich mit dem Salz verbindet, eine grössere Wärmetönung geben müsse, als das minder condensirte $H_4^4 O_2^2$, liegt auf der Hand.

N. Wahrscheinliche Volumconstitution der Sulfate und Selenate mit 5 H_2O und mit 7 H_2O .

§ 28. In den Vitriolen und Selenaten mit 5 H_2O sind Co, Cu und Zn isoster, und Mangan ist um eine Stere grösser. Diese Beziehungen stimmen völlig überein mit denjenigen der Vitriole und Selenate mit 6 H_2O . Es ist hierdurch mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss gerechtfertigt, dass die Radicalsulfate und Selenate in den Verbindungen mit 5 H_2O die nämliche Volumconstitution haben, wie in den Verbindungen mit 6 H_2O . Es kommen also die Volumunterschiede lediglich auf Rechnung des Wassers.

Nun hat man:

$$Mn SO_4 \cdot 5 H_2O = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92} \quad (5).$$

$$Mn SO_4 \cdot 4 H_2O = 19 \times \overline{5,52} = \underline{104,88} \quad (3).$$

$$\text{Also } H_2O = 2 \times \overline{5,52} = H_2^1 O_1^1,$$

d. h. die Vitriole mit 5 H_2O enthalten ein Atom condensirtes Wasser $H_2^1 O_1^1$ mehr, als die Vitriole mit 4 H_2O . Ihre Volumconstitution ergibt sich hiernach als:

$$\overline{Cu_1^2 S_1^2 O_4^3} \cdot H_2^1 O_1^1 \cdot H_4^3 O_2^3 \cdot H_4^4 O_2^2 = 20 \times \overline{5,52} = \underline{110,04} \quad (4).$$

$$\overline{Mn_1^3 S_1^2 O_4^3} \cdot H_2^1 O_1^1 \cdot H_4^3 O_2^3 \cdot H_4^4 O_2^2 = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92} \quad (5).$$

$$\overline{R_1^3} \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3 \cdot \text{H}_2^1 \text{O}_1^1 \cdot \text{H}_1^3 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_4^4 \text{O}_2^2 = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92} \quad (6).$$

R = Co, Cu, Zn.

$$\overline{Mn_1^3} \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3 \cdot \text{H}_2^1 \text{O}_1^1 \cdot \text{H}_1^3 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_4^4 \text{O}_2^2 = 22 \times \overline{5,52} = \underline{121,44} \quad (7).$$

§ 29. Auch diese Auffassung stimmt mit den von Thomsen gemessenen Wärmetönungen im Allgemeinen überein. Für $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ giebt nach Thomsen das 1. Wassermolekül die grösste Wärmetönung, das 2. die kleinste, das 3. und 4. eine gleich grosse, das 5. die nach dem 1. Mol. grösste Wärmetönung. Die kleine Wärmetönung des 2. und die hohe des 5. möchten wohl, wie Thomsen (l. c. S. 21) sagt, in der molecularen Aenderung zu suchen sein, welche bei Ueberführung des Salzes mit einer ungleichen Anzahl Wassermoleküle in das Salz mit einer geraden Anzahl und umgekehrt stattfindet.

Das Salz mit 2 Mol. war $\overline{Mn_1^3} \text{S}_1^3 \text{O}_4^3 \cdot \text{H}_4^4 \text{O}_2^2$.

(Abgeleitet aus 1.)

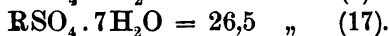
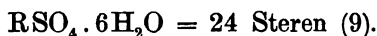
„ „ „ 4 Mol. war $\overline{Mn_1^3} \text{S}_1^3 \text{O}_4^3 \cdot \text{H}_4^4 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_4^4 \text{O}_2^2$ (3).

Das 3. und 4. Mol. = $\text{H}_4^4 \text{O}_2^2$ müssen also gleiche Wärmetönung geben, wie Thomsen gefunden hat. Tritt hierzu noch ein 5. Mol., so muss es als $\text{H}_2^1 \text{O}_1^1$ hinzutreten, um $\overline{Mn_1^3} \text{S}_1^3 \text{O}_4^3 \cdot \text{H}_2^1 \text{O}_1^1 \cdot \text{H}_4^4 \text{O}_2^2 \cdot \text{H}_4^4 \text{O}_2^2$ (5) hervorzubringen. Das 5. Mol. muss also eine grosse Wärmetönung verursachen.

§ 30. Minder sicher sind die für die Vitriole und Selenate mit $7 \text{H}_2\text{O}$ sich ergebenden Schlüsse.

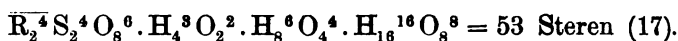
Während bei den Salzen mit 2, mit 5 und mit $6 \text{H}_2\text{O}$ die Radicale Fe, Co, Cu, Mg, Zn isoster sind, und das Ni um eine halbe oder ganze Stere kleiner, sind bei den Vitriolen mit $7 \text{H}_2\text{O}$ zwar auch wieder Fe, Mg und Zn isoster, aber das Co ist es mit dem Ni. Wenn nun auch zu vermuthen ist, dass nur das Cobalt seine Condensation geändert hat, nicht Fe, Mg und Zn, so ist dieser Schluss doch nicht mehr eben so sicher, als die früheren. Es spricht indess für denselben noch ferner der Umstand, dass die monoklinen Doppelsulfate und Selenate mit $6 \text{H}_2\text{O}$ und die monoklinen Vitriole und Selenate mit $7 \text{H}_2\text{O}$ nahe gleiche Krystallform haben, und deshalb wohl RSO_4 in gleichem Zustande enthalten.

Geht man hiervon aus, so ist die Volumdifferenz der Vitriole mit 6 und mit 7 H_2O ebenfalls nur auf Rechnung des Wassers zu bringen, und es ergibt sich:



$$\text{Also } \text{H}_2\text{O} = 2,5 \text{ Steren} = \frac{1}{2} \text{H}_4^3 \text{O}_2^2.$$

Es muss also zu den 6 Wasseratomen noch ein solches mit 2,5 Steren hinzutreten, um die Vitriole mit 7 H_2O hervorzubringen. Ihr Volummolekül wäre hiernach:



§ 31. Wenn die vorstehende Auffassung der Volumconstitution der Vitriole auch immerhin noch hypothetisch bleibt, weil die gezogenen Schlüsse sich nur mit grosser Wahrscheinlichkeit, nicht mit absoluter Gewissheit ergeben, so ist es doch eine Auffassung, welche durch ganz bestimmte Relationen motivirt ist. Sie wird sich bei der Untersuchung anderer Hydrate oder gewässerter Salze einerseits nützlich erweisen, andererseits durch dort sich ergebende Analogien in der Volumconstitution des Wassers noch an Wahrscheinlichkeit gewinnen. In jedem Falle ist es der Wissenschaft gewiss nützlicher, einen solchen Versuch einmal zu wagen, statt, wie bisher, die Thatsachen und die zahlreichen Beobachtungen ohne irgend einen theoretischen Gedanken lediglich unbenutzt liegen zu lassen.

Was wir in Bezug auf die theoretische Auffassung der Stoffe und ihrer Verbindungen Bleibendes gewonnen haben, ist auf das Studium ihrer physikalischen Eigenschaften, Volumverhältnisse, spezifische Wärme, Isomorphismus u. s. w. zurückzuführen.

Die Bilder von Atomverkettungen und Strukturverhältnissen, welche man sich jetzt macht, haben sich, in Ermangelung anderer Grundlagen, in der organischen Chemie höchst nützlich erwiesen, und werden noch ferner eine Zeit lang gute Dienste leisten. Es ist jedoch meine feste Ueberzeugung, dass sie früher oder später durch die den physikalischen Eigenschaften der Stoffe zu Grunde liegenden Ge-

setze in dauernder Weise ersetzt und entbehrlich gemacht werden dürften.

Der Fleiss und die Mühe, welche ich seit Jahren aufwende, in einer der physikalischen Grundeigenschaften Regelmässigkeiten von allgemeiner Bedeutung aufzufinden, mögen damit entschuldigt werden.

O. Sulfate und Selenate mit H_2O .

§ 32. Schon vor mehreren Jahren habe ich eine Reihe von Entwässerungen in der Wärme vorgenommen, in der Hoffnung, dadurch über die Condensation des Wassers in den Vitriolen Aufschluss zu erhalten. Diese Erwartung ist nicht in Erfüllung gegangen. Man kommt, je nach der Art der Behandlung der Substanzen, zu sehr verschiedenen Resultaten. Die Dichtigkeiten, welche von verschiedenen Beobachtern ermittelt wurden, stimmen deshalb meist sehr wenig überein. Wenn demnach diese Beobachtungen auch noch keinen befriedigenden Aufschluss über die entwässerten Salze geben, so theile ich sie doch mit, weil sie wenigstens so viel ausser Zweifel stellen, dass sofort mit erheblicher Temperaturerhöhung die Volumconstitutions der Metalle selbst und ihrer Sulfate Modificationen erleidet, und dass ebenso auch chemische Umsetzungen stattfinden, deren Natur erst noch näher zu ermitteln ist.

§ 33. Die Beobachtungen für die durch Entwässerung in der Wärme erhaltenen Salze mit einem Atom H_2O sind:

1) Kupfervitriol bei 100° erhitzt verlor 4 At. H_2O , Pettersson. Für das so erhaltene $CuSO_4 \cdot H_2O$ ist $v = 54,6$ bis $54,8$ Pettersson.

Ich erwärmte Kupfervitriol im Luftbade auf 140° . — 1,3871 Grm. Substanz verloren 0,3963 Grm. an Gewicht, die Rechnung verlangt 0,4005. Die so erhaltene Verbindung $CuSO_4 \cdot H_2O$ gab $s = 3,038$ Schröder; $v = 58,4$.

2) Bittersalz in der Wärme entwässert gab für $MgSO_4 \cdot H_2O$ (die Substanz enthielt noch etwas zu viel Wasser P.) $v = 59,0$ Pettersson.

Ich erhielt in 4 Versuchen, indem ich Bittersalz bei 110° bis 140° im Luftbade erwärmte, stets einen Verlust, der nur 5,87 bis 5,97 Atomen Wasser entsprach, und $s = 2,267$ bis $2,460$ Schröder, $v = 60,9$ bis $56,1$, i. M. $s = 2,356$ und $v = 58,6$. Bei einem 5. Versuch, bei welchem der Wasserverlust genau 6 Atome betrug, ergab sich $s = 2,385$ Schröder und $v = 57,9$. Ich erachte daher diesen Werth für einen guten.

3) Zinkvitriol wurde im Luftbade bei 140° entwässert; 3,3092 Substanz verloren 1,2628; die Rechnung verlangt für 6 At. H_2O einen Verlust = 1,245. Es war also etwas zu viel Wasser verloren. Für dieses $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ergab sich $s = 3,255$ Schröder; $v = 55,0$. Bei einem 2. Versuch entsprach der Verlust 6,03 Atomen Wasser, und es ergab sich $s = 3,076$ Schröder und $v = 58,1$.

4) Mangankvitriol mit $5H_2O$ verlor bei 150° genau $4H_2O$. Für das so erhaltene $MnSO_4 \cdot H_2O$ ergab sich $v = 58,2$ bis $58,6$ Pettersson.

5) Für $MgCrO_4 \cdot H_2O$ fand Miss Abbot $v = 69,0$ bis $70,9$.

§ 34. Es ist also für $MgSO_4 \cdot H_2O$, $ZnSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot H_2O$ (Schröder) und $MnSO_4 \cdot H_2O$ das gleiche Volum, i. M. $v = 58$ etwa, gefunden worden.

Auch dieses Volum doppelt genommen erscheint als reines Multipulum der Radicalstere = $\overline{5,52}$, denn

$$R_2 S_2 O_8 \cdot H_4 O_2 = 21 \times \overline{5,52} = 115,92 = 2 \times \underline{57,96} \text{ w. beob.}$$

Dass das Sulfat RSO_4 dabei selbst eine Umwandlung erlitten hat, ergibt sich sofort aus der Thatsache, dass hier Mg, Zn, Cu und Mn isoster sind, während in allen bei mittleren Temperaturen auskrystallisirten Vitriolen die Manganverbindung eine Stere mehr hat, als die Mg-, Zn- und Cu-Verbindung (§ 22). Eine Umwandlung geht ferner auch noch daraus hervor, dass sich $MgCrO_4 \cdot H_2O$ und $MgSO_4 \cdot H_2O = 69 - 58 = 11 = 2 \times \overline{5,52}$ um zwei Steren unterscheiden, während in den bei mittleren Temperaturen krystallisirten Verbindungen die entsprechenden Chromate und Sulfate um eine Stere differiren (§ 21).

Vergleicht man die Sulfate mit $2\text{H}_2\text{O}$ mit den vorstehenden, so ergibt sich eine dem Atom Wasser entsprechende normale Volumvergrößerung nur für das Mangansalz. Es wird hierdurch (zu vergleichen auch § 35 u. § 36) einigermaassen wahrscheinlich, dass das Mangansalz allein keine Veränderung erfahren hat, dass sich aber Mg, Zn und Cu auf das Volum des Mangans ausgedehnt haben. Hiernach wäre die Volumconstitution dieser Salze gegeben durch $\overline{\text{R}_2^6\text{S}_2^4\text{O}_8^6 \cdot \text{H}_4^3\text{O}_2^2} = 21 \times \overline{5,52} = 115,92 = 2 \times \underline{57,96}$ w. beob., wo R = Mg, Zn, Cu, Mn ist; und das bei niederer Temperatur entwässerte Kupfersulfat nach Pettersson's Beobachtung wäre vielleicht:

$$\overline{\text{Cu}_2^6\text{S}_2^4\text{O}_8^6 \cdot \text{H}_4^3\text{O}_2^2} = 20 \times \overline{5,52} = 110,4 = 2 \times \underline{55,2}$$

wie von P. beob.,

doch bleiben diese Auffassungen noch sehr unsicher.

P. Ohne Schmelzung entwässerte Sulfate und Selenate.

§ 35. Für die ohne Schmelzung völlig entwässerten Salze lege ich die Beobachtungen vor:

1) NiSO_4 ; $m = 155$. Es ist rein gelb, wenn es vollständig entwässert ist, verliert aber mit der letzten Spur Wasser etwas Schwefelsäure, und zieht an der Luft rasch Feuchtigkeit an. Ich unterbrach das schwache Glühen unmittelbar bei beginnendem Geruch nach Schwefelsäure, und erhielt in 3 Versuchen:

$$s = 3,696 \text{ bis } 3,652; \quad v = 41,9 \text{ bis } 42,4.$$

2) CuSO_4 ; $m = 159,4$. Von reinem Kupfervitriol bei einer allmählich bis 260° steigenden Temperatur verloren 4,6542 Substanz 1,6940 Grm. Die Rechnung verlangt 1,600. Das entwässerte Salz ist rein weiss, und zieht, wie NiSO_4 , an der Luft rasch Wasser an. Ich erhielt $s = 3,640$ und $v = 43,8$.

Pettersson fand für bei 100° allmählich entwässertes CuSO_4 den Werth $s = 3,83$ und $v = 41,5$; Filhol fand $v = 45,1$; Karsten $v = 44,6$. Das Mittel dieser Beobachtungen ist $v = 43,7$.

3) Co SO_4 ; $m = 155$; $v = 43,8$ Joule und Playfair; $v = 42,9$ Pettersson.

4) Mg SO_4 ; $m = 120$. Bei einer Probe mit Bittersalz, bei schwachem Glühen, welches einen Verlust gab, der 7,06 Atomen H_2O entsprechen würde, erhielt ich $s = 2,829$ und $v = 42,4$ Schröder; Pettersson fand $v = 42,9$ bis $43,3$; Karsten $v = 46,0$; Filhol $v = 45,7$. Das Mittel dieser Beobachtungen ist $v = 44,3$.

Aber bei vorsichtigem Erhitzen erhielt ich mit reinem Bittersalz bei einem Wasserverlust von 6,98 Atomen in 2 Versuchen:

$s = 2,488$ und $2,471$ Schröder; $v = 48,2$ bis $48,5$.

Ich glaube hieraus schliessen zu müssen, dass vorstehende Sulfate je nach der Temperatur und Art, wie sie entwässert werden, in zweierlei Zuständen erhalten werden können, und dass z. B. Karsten und Filhol vielleicht Uebergangszustände oder Mischungen beider Zustände beobachtet haben. Solche Zwischenzustände scheinen sich auch zu ergeben für Zn SO_4 und Cd SO_4 .

5) Zn SO_4 ; $m = 161$. Ich erhielt durch Erhitzen von reinem Zinkvitriol, wobei der Verlust stets ein klein wenig grösser war, als die Rechnung verlangt, in 3 Versuchen $s = 3,580$; $s = 3,552$ und $s = 3,520$, entsprechend $v = 45,0$; $v = 45,3$ und $v = 45,7$. Karsten fand $v = 47,4$ und ebenso auch Filhol.

6) Cd SO_4 ; $m = 208$. Die Verbindung $3 \text{Cd SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde bis zu schwachem Glühen erhitzt. Es entweicht keine Säure. 2,1692 Substanz verloren 0,4030; die Rechnung verlangt 0,4067. Die Substanz liess von Anfang schon schwache Spuren von Verwitterung erkennen. Ich fand

$s = 4,447$ Schröder; $v = 46,8$.

7. Mn SO_4 ; $m = 151$. Ich fand früher $s = 2,954$; $v = 51,1$. (D. M.)

Manganvitriol in geschlossenem, in eine feine Spitze ausgezogenem Röhre erhitzt, bis keine Feuchtigkeit mehr entwich, gab mir:

$s = 2,975$ und $v = 50,8$.

Pettersson erhielt $v = 46,3$ bis $46,7$.

8. Co Se O_4 ; $m = 202$. Pettersson erhielt $v = 50,02$.

Es scheinen also wieder Cobaltselenat und Mangansulfat isoster, analog wie die gewässerten Salze (§ 24).

§ 36. 1) $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{O}_8$; $m = 325$. Die Verbindung $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ein älteres Präparat der Karlsruher Sammlung, wurde im Sandbade bis zu schwachem Glühen erhitzt. 0,7356 Substanz verloren 0,1347 Grm. Die Rechnung verlangt 0,1334. Das schneeweisse entwässerte Salz gab $s = 2,954$ Schröder; $v = 110,0$.

Zieht man hiervon ab $\text{K}_2\text{SO}_4 = 65,5$, so bleibt für MnSO_4 das Volum $110,0 - 65,5 = 44,5$, entsprechend der Volumconstitution $\overline{\text{Mn}_1^3\text{S}_1^2\text{O}_4^3} = 8 \times \overline{5,52} = 44,16$, welche sich § 25 für das Mangansulfat der Manganvitriole mit Wahrscheinlichkeit ergeben hat. Das Mangansulfat im Kaliumdoppelsalz scheint also keinerlei Umwandlung erfahren zu haben.

2) $\text{K}_2\text{ZnS}_2\text{O}_8$; $m = 335$. Diese Verbindung ergab mir in 4 Versuchen Volume, welche offenbar zweierlei Zuständen entsprechen. Ein älteres Präparat der Karlsruher Sammlung = $\text{K}_2\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde bei 135° im Luftbade entwässert: 3,3342 Substanz verloren 0,8197; die Rechnung verlangt 0,813. Es ergab sich $s = 3,027$; $v = 110,7$. Bei einem 2. Versuche, unter directer Erhitzung bis nahe zum Glühen, verloren 1,8625 Substanz 0,4512; die Rechnung verlangt 0,4509. Ich erhielt $s = 2,891$; $v = 115,9$.

Ein 3. Versuch durch Entwässern bei 131° : 5,1482 Substanz verloren 1,2638; die Rechnung verlangt 1,255. Ich erhielt $s = 2,703$; $v = 123,9$ und $s = 2,733$ und $v = 122,6$.

Diese Resultate entsprechen offenbar mindestens zweierlei Zuständen.

3) $\text{Am}_2\text{MgS}_2\text{O}_8$; $m = 252$. Ausgesuchte Krystalle der Verbindung $\text{Am}_2\text{MgS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden im Luftbade bei 140° entwässert. 2,7472 Substanz verloren 0,8237; die Rechnung verlangt 0,8241. Die so entwässerte Substanz gab in 3 Bestimmungen $s = 2,080$; $s = 2,095$ und $s = 2,141$; i. M. $s = 2,105$ und $v = 119,7$.

Zieht man für Am_2SO_4 ab 74,8, so ergibt sich $\text{MgSO}_4 = 44,9$, entsprechend $\overline{\text{Mg}_1^3\text{S}_1^2\text{O}_4^3} = 8 \times 5,52 = 44,16$, und entsprechend der directen Beobachtung.

4) $\text{Am}_2\text{ZnS}_2\text{O}_8$; $m = 443$. Die Verbindung $\text{Am}_2\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird in einem, in eine feine Spitze ausgezogenem Rohr so lange direct über der Flamme vorsichtig erhitzt, bis keine Feuchtigkeit mehr entweicht; 1,9066 Substanz verloren 0,5226, die Rechnung verlangt 0,5135. Der Verlust war also etwas zu gross. Es ergab sich $s = 2,258$; $v = 129,8$.

Bei 131° im Luftbade entwässert: 3,2046 Substanz verloren 0,8646; die Rechnung verlangt 0,8630; ich fand:

$$s = 2,288; v = 127,1.$$

Joule und Playfair fanden $v = 131,7$.

5) $\text{Am}_2\text{CuS}_2\text{O}_8$; $m = 241,4$. $\text{Am}_2\text{CuS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 131° im Luftbade entwässert; 3,1142 Substanz verloren 0,8553; die Rechnung verlangt 0,842. Aber die Substanz bleibt blau, ist also nicht ein Gemenge von entwässertem Kupfersulfat mit Ammoniumsulfat. Ich erhielt

$$s = 2,348; v = 124,1.$$

Joule und Playfair fanden $v = 132,7$.

Dass bei diesen Entwässerungen Umwandlungen stattfinden, geht aus den beobachteten Volumen mit Sicherheit hervor. Welcher Art sie sind, bleibt zu ermitteln übrig.

Q. Durch Schmelzung entwässerte Doppelsalze.

§ 37. Wider Erwarten erwiesen sich nach dem Schmelzen und Erstarren die Verbindungen $\text{K}_2\text{MgS}_2\text{O}_8$; $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{O}_8$; $\text{K}_2\text{CoS}_2\text{O}_8$; $\text{K}_2\text{FeS}_2\text{O}_8$ und $\text{K}_2\text{NiS}_2\text{O}_8$ vollkommen isoster. Das Mg- und Mn-Salz schmelzen ohne Verlust und Zersetzung; das Fe-Salz unter oberflächlicher Oxydation.

1) Ausgesuchte Krystalle von $\text{K}_2\text{MgS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden im Platintiegel vorsichtig entwässert, dann geschmolzen und auf Porcellan ausgegossen. Die erstarrte und gepulverte Masse ergab in 2 Versuchen für $\text{K}_2\text{MgS}_2\text{O}_8$: $m = 294$.

$$s = 2,735; v = 107,5 \text{ und } s = 2,750; v = 106,9.$$

2) Das Doppelsalz $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Platintiegel entwässert und dann geschmolzen, stellt eine graue, in's

Fleischfarbene spielende Masse dar; 1,1960 Substanz verloren 0,2178; die Rechnung verlangt 0,2169. Im Tiegel selbst mit Benzol gekocht ergab sich für $K_2MnS_2O_8$; $m = 325$:

$$s = 3,031; v = 107,2.$$

3) Ein wasserhaltiges Kaliumkobaltdoppelsulfat der Karlsruher Sammlung entwickelt im Moment des Schmelzens etwas Säure; die rein blauviolette Masse wie unter 2 behandelt gab für $K_2CoS_2O_8$; $m = 329$:

$$s = 3,105 \text{ bis } 3,102 \text{ und } v = 106,0 \text{ bis } 106,1.$$

4) Das Doppelsalz $K_2FeS_2O_8 \cdot 6H_2O$ wird beim Schmelzen oberflächlich zersetzt; 1,0540 Substanz verloren 0,2720; die Rechnung verlangt 0,2623. Die erstarrte Masse ist schwarzgrau, oberflächlich von Eisenoxyd roth. Im Tiegel selbst mit Benzol gekocht, ergab sie für $K_2FeS_2O_8$; $m = 326$:

$$s = 3,042 \text{ und } v = 107,1.$$

5) Das Nickelsalz schmilzt im Platintiegel zu einer nach dem Erstarren okergelben Masse. Es entweicht eine unbedeutende Spur Schwefelsäure; 0,9893 Substanz verloren 0,2583; die Rechnung verlangt 0,2445. Im Tiegel mit Benzol gekocht ergab die Masse für $K_2NiS_2O_8$, $m = 329$:

$$s = 3,086 \text{ und } v = 106,6.$$

Diese Volume für $K_2RS_2O_8$ sind offenbar alle gleich.

Ich halte nicht für unwahrscheinlich, dass sie saures schwefelsaures Kalium mit der Kaliumstere enthalten, als $\overline{K_2^6S_1^2O_4^3} \cdot S_1^2O_3^3 = 16 \times 6,0 = 96,0$ und das Metalloxyd mit der R-Stere; dann bleibt für das Oxyd = RO das Volum $11,0 = \overline{R_1^1O_1^1} = 2 \times \overline{5,52} = 11,04$, wie das MgO und NiO, vielleicht auch CoO für sich vorkommen, das FeO und MnO aber noch nicht beobachtet sind.

§ 38. Nicht das gleiche Resultat giebt das Zinksalz. Das entwässerte $K_2ZnS_2O_8 \cdot 6H_2O$ schmilzt leicht zu einer wasserklaren Flüssigkeit; 2,7936 Substanz verloren dabei 0,6808; die Rechnung verlangt 0,681; der Verlust ist also normal. Die nach dem Erstarren gepulverte Masse gab für $K_2ZnS_2O_8$, $m = 335$:

$$s = 2,946; v = 113,7.$$

Ein zweiter Versuch gab:

$$s = 2,945 \text{ und } v = 113,8.$$

§ 39. Behandelt man ebenso das $K_2 Cu S_2 O_8 \cdot 6 H_2 O$, so erhält man abermals ein anderes Resultat. Wie ich schon in den „Dichtigkeitsmessungen“ (1873) mitgetheilt habe, erleidet die geschmolzene und erstarrte Masse $K_2 Cu S_2 O_8$ während der Abkühlung eine Umwandlung, indem sie sich ausdehnt, unter Zerdrückung des Glasgefäßes, in welchem sie geschmolzen wurde und erstarrt. Die Masse zerfällt dabei zu Pulver. Wäre sie eine Mischung von $K_2 SO_4$ und $CuSO_4$, so müsste sie weiss sein; wäre sie $K_2 SO_4 \cdot SO_3$ und CuO , so müsste sie grau bis schwarz sein; sie ist aber grün, glasig und homogen. Für das so erhaltene $K_2 Cu S_2 O_8$, $m = 337,4$ erhielt ich in 3 Wägungen:

$$s = 1,754; s = 2,789 \text{ und } s = 2,779, \text{ entsprechend } v = 121,7; \\ v = 119,6 \text{ und } v = 120,0.$$

Pettersson fand $v = 123,1$.

Zu einer Ansicht über die Volumconstitution dieser Verbindungen geben die Thatsachen noch keine genügende Grundlage.

Karlsruhe, den 7. März 1879.

Ueber das Verhalten von Leim und Kohlehydraten etc. gegen Chromate unter dem Einflusse des Lichtes;

von

Dr. Josef Maria Eder.

Es sind nun 40 Jahre verstrichen, seitdem Ponton zuerst beobachtete, dass Kaliumchromat durch organische Substanzen gebräunt wird; er machte diese Beobachtung, als er Papier mit Kaliumbichromat tränkte und dem Lichte aussetzte.

Seitdem wurden Gemenge von Kaliumbichromat mit mancherlei organischen Substanzen untersucht, so namentlich

gegen Chromate unter dem Einflusse des Lichtes. 295

mit Gelatine, Albumin, Gummi Arabicum, Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin u. A. Alle diese Gemenge werden unter dem Einfluss des Lichtes in Wasser schwer- oder unlöslich. Auf diese Eigenschaft stützt sich ja die ganze moderne Chromatphotographie (Lichtdruck, Pigmentdruck, Photogalvanographie etc.). Ich studirte die diesbezüglichen Reactionen genauer.

Leim bildet mit Chromsäure ein Coagulum, welches sich beim Erhitzen löst. Nach dem Eintrocknen, auch bei gelinder Temperatur, wird das Gemenge in Wasser unlöslich, auch im Finstern; noch rascher geschieht dies im Tageslicht. Kaliumbichromat trocknet zu einer durchsichtigen Masse ein, welche das Salz derartig vertheilt enthält, dass keinerlei Krystallisation sichtbar wird. Erst bei grossen Mengen Chromat, etwa 20 Proc. vom Gewichte der Gelatine, krystallisirt es aus; gute Gelatinesorten vertragen mehr Salze als schlechte.

Im finsternen Raume oder bei inactinischem gelben Lichte aufbewahrt, verändert sich das getrocknete Gemenge von Leim mit Kalium- oder Ammoniumbichromat lange Zeit nicht. Es bleibt in heissem Wasser völlig löslich. Dagegen nach 3—14 Tagen — je nach der Temperatur der Luft und dem Feuchtigkeitsgehalte der Chromogelatine — wird das trockne Gemenge schwach bräunlich und ist in heissem Wasser unlöslich geworden. Bemerkenswerth ist, dass die Chromatgelatine bei erhöhter Temperatur und in feuchtem Zustande im Finstern am frühesten von selbst unlöslich wird. Ganz lufttrockne Chromatgelatineschichten bleiben viel länger unzersetzt, als gequollene, welche mitunter schon nach 24 Stunden ihre Löslichkeit in Wasser verloren haben. Erhitzt man trockne Chromatgelatine einige Stunden lang auf 100°, so wird sie in heissem Wasser schwer löslich, ja selbst bei 70 bis 80° kann dieser Umstand eintreten. Am besten bewahren die bei 30 bis 40° oder die im Exsiccator getrockneten Gemenge ihre Löslichkeit.

Gegen Licht (d. h. gegen blaues und violettes; rothes und gelbes ist nahezu ohne Wirkung) verhält sich das Ge-

menge von Gelatine mit Bichromaten sehr verschieden, je nachdem es in wässriger Lösung oder in getrocknetem Zustande belichtet worden. Lösungen zersetzen sich am Lichte sehr langsam. Ebenso sind aufgequollene Schichten sehr unempfindlich. Am empfindlichsten ist die lufttrockne Chromatgelatine, welche in Bruchtheilen einer Minute im Lichte die Löslichkeit im heissen Wasser verliert und gegen Licht viel empfindlicher als Chlorsilberpapier ist. Absolut wasserfreie, d. h. im Exsiccator über Schwefelsäure wohl getrocknete Chromatgelatine ist weniger leicht empfindlich als solche, welche aus der Luft hygroskopische Feuchtigkeit angezogen hat. Je mehr Chromsalze die Gelatine enthält, desto rascher wird sie im Lichte unlöslich. Chromatgelatine, welche eben beginnt, freiwillig im Dunkeln unlöslich zu werden, oder welche etwas wenig Chromalaun oder Tannin (also Substanzen, welche die Unlöslichkeit bedingen) enthalten, sind empfindlicher gegen Licht geworden.

Die Wirkung der Chromate auf den Leim ist variabel. Am lichtempfindlichsten sind Gemenge mit Kalium- und Ammoniumbichromat; ebenso verhält sich Ammoniummonochromat und Kaliumammoniumchromat, welche theils beim Trocknen, theils beim Belichten Ammoniak verlieren und in die entsprechenden Bichromate übergehen. Kaliummonochromat ist äusserst wenig empfindlich gegen Licht; das Gemenge mit Leim muss 20 bis 50 Mal länger exponirt werden, um denselben Grad der Unlöslichkeit zu erlangen. Dagegen machen sämmtliche Monochromate den Leim im Finstern viel weniger leicht unlöslich, als die Bichromate. Trichromate bewirken die Unlöslichkeit nach dem Trocknen auch bei gänzlichem Lichtabschluss.

Wie meine Analysen ergeben, ist die Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Chromaten mit Leim ein einfacher Reductionsprozess. Die Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt, welche mit dem Bichromat sogenanntes chromsaures Chromoxyd bildet. Alle Chromoxydsalze aber machen den Leim in heissem Wasser unlöslich, namentlich wenn das Gemenge eingetrocknet war. Ich analysirte ein belichtetes Gemenge von Chromatgelatine, welches ich erhielt durch

Aufquellen von Gelatine in einer gesättigten Kaliumbichromatlösung, Trocknen, tagelanges Belichten und Auskochen mit Wasser, bis dieses keine gelbe Färbung mehr annahm. Die Chromatgelatine a und b waren 2 und 3 Wochen, c war nur 5 Tage exponirt. Ich fand:

	a.	b.	c.
Chromsäure	7,03	5,93	1,84
Chromoxyd	15,68	12,47	3,36
Aschenbestandtheile	2,09	1,81	2,26
Gelatine	75,20	79,79	92,54
	100,00	100,00	100,00

Es ist also das chromsaure Chromoxyd ein integrierender Bestandtheil der belichteten Chromatgelatine. Dass das relative Verhältniss der Chromsäure und des Chromoxyds kein constantes ist, darf nicht auffallen; das chromsaure Chromoxyd ist ja eine sehr unbeständige Verbindung. Schon eine geringe Menge Chromoxyd genügt, um den Leim in kochendem Wasser unlöslich zu machen; als unterste Grenze ermittelte ich den Zusatz an 2 Proc. Chromalaun, welcher eben noch hinreicht.

Wie erwähnt, wird Chromatgelatine beim langen Liegen im Finstern oder beim Erhitzen ebenfalls unlöslich. Auch in derartigen Gemengen fand ich immer Chromoxyd.

Ein besonderes praktisches Interesse hat die Beantwortung der Frage, ob die belichtete Chromgelatine aus der Verbindung von chromsaurem Chromoxyd mit unveränderter Gelatine besteht, oder ob in dem Produkte die oxydirte Gelatine unlöslich als Hauptbestandtheil zurückbleibe.

Ein durch 14 Tage belichtetes trocknes Gemenge von Kaliumbichromat und Gelatine wurde mit Wasser, dann mit Ammoniak heiss digerirt und die gewaschene grüne Masse bei 120° getrocknet und analysirt. Ich fand:

Kohlenstoff	37,52 Proc.
Wasserstoff	5,05 „
Stickstoff	13,10 „
Chromoxyd	22,68 „
Andere Aschenbestandtheile .	2,84 „

Die Differenz ist Sauerstoff und eine geringe Menge von Schwefel. Wenn man nach Abzug der unorganischen Bestandtheile den Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sich auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz berechnet, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung der in der unlöslichen Chromatgelatine enthaltenen organischen Substanz.

	Gefunden.	Berechn. Zusammensetz. der Gelatine nach Mulder.
Kohlenstoff	50,37	50,00
Wasserstoff	6,78	6,41
Stickstoff	17,59	17,95

Die im Lichte unlöslich gewordene Gelatine ist somit eine Verbindung von Chromoxyd mit unverändertem Leim. Die oxydirte organische Substanz, welche der Chromsäure den Sauerstoff entzog, befindet sich nicht im unlöslichen Theile. Ich suchte nun im löslichen Theile, indem ich 100 Grm. belichteter Chromatgelatine mit verdünnter Kalilauge auskochte, die Chromsäure im Filtrat mit Barytwasser fällte, filtrirte und nun mit Schwefelsäure destillirte. Das Destillat gab, mit Bleicarbonat abgestumpft, Krystalle von ameisen-saurem Blei. Es waren also dieselben Oxydationsprodukte wie bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure aufgetreten (neben Ameisensäure auch Essigsäure, Valeriansäure etc.).

Verhalten der belichteten unlöslichen Chromatgelatine (einer Verbindung von variablen Mengen Chromoxyd mit Leim) gegen Reagentien: Je länger die Belichtung gedauert hatte und je mehr Chromoxyd das Gemenge enthält, desto schwerer quillt sie in heissem Wasser auf; nur bei fortgesetztem Kochen löst sie sich auf. — Verdünnte Säuren und Alkalien bewirken die leichtere Auflösung in heissen Flüssigkeiten; in kurzer Zeit wird alle Chromsäure entzogen, dann lösen sich allmählich Chromoxyd und Leim gleichzeitig auf. — Ebenso bewirken heisse Lösungen Borax, Chlorwasser, Chlorkalk, Cyankalium eine beschleunigte Auflösung.

Zucker und Chromate sind im Dunkeln länger ohne Zersetzung haltbar als Leim. Rohrzucker und Trauben-

gegen Chromate unter dem Einflusse des Lichtes. 299

zucker verhalten sich ziemlich analog. Im Lichte sind ihre Gemenge mit Chromaten weniger zersetzlich als Leim; im trocknen Zustande sind sie ebenfalls empfindlicher als im gelösten. Ich setzte eine concentrirte Zuckerlösung mit Chromat während 3 bis 4 Wochen dem Lichte aus. In der stark gebräunten Masse suchte ich vergeblich nach Oxalsäure und Zuckersäure, welche sich in dem Produkte nach Swan und Krüger vorfinden sollen, sich aber nach meinen Versuchen nicht bilden. Dagegen konnte ich (nach der oben angegebenen Methode) Ameisensäure deutlich nachweisen. Das erhaltene Bleisalz hatte den Bleigehalt (69,43 bis 69,56 Proc.) des ameisen-sauren Salzes und reducirte Silber und Quecksilbersalze. Also im Licht geht auch hier dieselbe Oxydation vor sich, wie beim Erhitzen mit Chromat und Schwefelsäure, wobei ebenfalls das Hauptprodukt Ameisensäure ist.

Durch die Belichtung des Chromatzuckers büsst dieser seine Löslichkeit in Wasser nicht ein, dagegen verliert er seine hygroskopischen Eigenschaften, was namentlich beim Traubenzucker deutlich hervortritt.

Gummi arabicum wird durch Kaliumbichromat im Licht in kaltem und heissem Wasser unlöslich und verliert die hygroskopischen Eigenschaften. Auch bei diesem Körper sind die wässrigen Lösungen fast ganz unempfindlich gegen Lichtwirkungen. Um den Process zu studiren, stellte ich mir reine Arabinsäure und daraus gummisaures Kali dar, welches, bei 100° getrocknet, 10,13 Proc. Kali enthielt. Diesen Körper mischte ich mit Bichromat; die nach mehrwöchentlicher Belichtung mit Wasser und Ammoniak behandelte und bei 120° bis 130° getrocknete Masse enthielt:

Kohlenstoff	37,41 Proc.
Wasserstoff	5,63 „
Chromoxyd	5,76 „
Kali (K ₂ O)	9,30 „

Der in dem Porzellanschiffchen verbleibende Rückstand enthielt Kaliumchromat und Carbonat nebst unzersetztem Chromoxyd. Der Inhalt wurde in ein Kölbchen gespült,

mit Salzsäure zerlegt und die entweichende Kohlensäure durch einen Kaliapparat geleitet, wie gewöhnlich bestimmt und zu der aus dem Verbrennungsrohre erhaltenen Kohlen- säure addirt. Das ungelöste Chromoxyd wurde auf einem Filter gesammelt, im Filtrat die Chromsäure zu Chromoxyd mit Alkohol reducirt und mit Ammoniak gefällt. Nachdem das Chromoxyd abfiltrirt war, wurde das Chlorkalium zur Trockne verdampft und nach dem gelinden Glühen als sol- ches gewogen.

Die organische Substanz, nach Abzug der Mineralbe- standtheile, lässt folgende Procentzusammensetzung berechnen:

	Gefunden.	Berechn. Zusammensetzung für $C_8 H_{10} O_5$.
Kohlenstoff	44,04	44,44
Wassërstoff	6,63	6,17

Die Zusammensetzung der in dem unlöslichen belich- teten Chromatgummi vorfindlichen organischen Substanz stimmt also sehr nahe mit der der Arabinsäure überein, und man kann annehmen, dass der unlösliche Bestandtheil aus gummisaurem (oder wahrscheinlicher metagummisaurem) Chromoxyd und Kali besteht. In der That fällt Chrom- alaun eine Gummilösung nicht, macht sie aber nach dem Eintrocknen in Wasser unlöslich.

Gummi Traganth verhält sich dem Gummi arabicum ähnlich.

Déxtrin verhält sich im Gemenge mit Chromaten gegen das Licht ähnlicher dem Zucker, als dem Gummi arabicum. Er bräunt sich nämlich im Lichte, bildet chromsaures Chrom- oxyd und verliert die hygroskopischen Eigenschaften, ohne aber seine Löslichkeit in Wasser einzubüssen; erst nach dem wochenlangen Belichten tritt Unlöslichkeit ein.

Albumin ist mit Chromaten sehr lichtempfindlich; es wird am Lichte braun (chromsaures Chromoxyd) und in Wasser unlöslich, während das nicht belichtete eingetrocknete Gemenge von kaltem Wasser leicht gelöst wird. Das un- löslich gewordene Gemenge ist gegen Lösungsmittel wider- standsfähiger, als die anderen genannten Körper. Die wäss-

gegen Chromate unter dem Einflusse des Lichtes. 301

rigen Gemische von Albumin und Chromaten halten sich im Dunkeln sehr lange unzersetzt (länger als Gelatine), namentlich wenn man überschüssiges Ammoniak zusetzt. Die Lichtwirkung auf ein Gemenge von Albumin und Kaliumbichromat kann man nicht ausschliesslich auf eine secundäre Wirkung des Chromates zurückführen, denn Chromoxyd bewirkt nicht die Unlöslichkeit des Albumins. Auch nach dem Eintrocknen bleiben Gemenge von Albumin und Chromalaun völlig löslich. Hier dürfte vielmehr eine höher zusammengesetzte Oxydationsstufe des Albumins (derlei Abkömmlinge giebt es ja viele) das Bild ausmachen, entweder in Verbindung mit Chromoxyd oder mit Albumin.

Glycerin reducirt allmählich im Lichte das Chromat und wird dann weniger hygroscopisch. Das Gemenge ist sehr unempfindlich.

Ein eingetrocknetes Gemenge von ammoniakalischer Caseïnlösung und Chromat giebt im Lichte ein Reactionsprodukt, welches in ammoniakalischem Wasser unlöslich ist, während es den nicht belichteten Theil löst.

Ammoniakalische Harzlösungen (Colophonium oder Schellack) mit Chromaten wurden weder in flüssiger, noch in trockner Form vom Lichte verändert. Es tritt keine Bräunung auf, noch werden die Gemenge in Ammoniak oder Weingeist unlöslich.

Weit ausführlicher als in dieser Skizze sind die erwähnten Reactionen in meinem von der Wiener photographischen Gesellschaft preisgekrönten Werkchen: „Ueber die Reactionen der Chromsäure und der Chromate gegen Gelatine, Zucker etc. in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie“ (Wien 1878) beschrieben und die Quellen mit genauen Literaturnachweisen angeführt.

Troppau, Staats-Oberrealschule.

Zur Chemie der Galle;

von

G. Hüfner.

1. Statistisches über die Secretion der Glykocholsäure.

Vor einigen Jahren theilte ich in diesem Journal¹⁾ mit, dass es möglich sei, durch Zusatz von Aether und Salzsäure zur frischen Rindsgalle die Glykocholsäure ohne Weiteres krystallinisch zu fällen: Auch wurde bemerkt, dass dabei die Ausscheidung dieser Säure bisweilen so rasch und reichlich erfolge, dass die gesammte in einem Cylinderglase enthaltene Flüssigkeitsmenge binnen wenigen Augenblicken zu einer compacten Krystallmasse erstarre, die dann so feste, dass man den Glascylinder dreist umkehren dürfe, ohne ein Ausfließen befürchten zu müssen. Hier in Tübingen versagte diese Fällungsmethode nur selten; im Gegentheile zeigte sich reichliche Krystallisation bisweilen schon auf blossen Zusatz von Salzsäure, ohne Aether. Dagegen ist mir von auswärtigen Freunden, so aus Leipzig, München, Erlangen, Berlin, wiederholt versichert worden, dass der Versuch mit der ihnen zur Verfügung stehenden Rindsgalle durchaus nicht gelingen wolle.

Ich habe hier innerhalb der fünf Jahre, die seit meiner ersten Mittheilung verflossen sind, den Inhalt von ca. 300 Rindsgallenblasen auf das Eintreten der beschriebenen Reaction untersuchen und gleichzeitig, soweit dies bei der theilweise mangelhaften Verlässlichkeit und Willigkeit der zu Befragenden eben thunlich war, etwaige Nachrichten über Alter, Geschlecht, Herkunft und Fütterungsweise der einzelnen Thiere, denen die Blasen entstammten, sammeln lassen.

Auch wurden häufig in den Ferien von mehreren meiner Schüler in verschiedenen Gegenden des württembergischen Landes: in Stuttgart, in einzelnen Dörfern und Städtchen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 10, 267.

der Alb, desgleichen in einigen Orten des württembergischen Schwarzwaldes, ähnliche Versuche angestellt.

Das bis jetzt aus dem so gewonnenen statistischen Material zu ziehende Resultat ist freilich noch unbefriedigend genug. Ich will es aber trotzdem mittheilen: vielleicht dass es auch andere Forscher zur Sammlung von Erfahrungen über den fraglichen Gegenstand anzuregen vermag.

Von allen in Tübingen untersuchten Gallen gestanden etwa 40 % in wenigen Augenblicken zu einer festen Masse; in ungefähr der gleichen Anzahl von Fällen trat die Krystallisation viel langsamer, oft erst nach Stunden, und weniger reichlich ein, während die letzten 20 % überhaupt gar keine Krystalle lieferten.

Hinsichtlich des Geschlechts konnte constatirt werden, dass die Galle von Zuchtochsen (Bullen) die gewünschte Reaction stets, diejenige von Kühen sie nur in der Regel, solche von Zugstieren (Castraten) aber niemals gab. Auch ein Einfluss des Alters zeigte sich, insofern der Versuch mit Kalbsgalle jedesmal versagte. Dagegen scheint der Ernährungszustand des Thieres für das Zustandekommen der Reaction vollständig gleichgültig zu sein; denn unter den Thieren, deren Galle sogleich dicht krystallisirte, waren angeblich sowohl fette wie magere Exemplare gewesen. Am Ende verdient noch bemerkt zu werden, dass entschieden grün gefärbte Galle sich für unseren Zweck immer als unbrauchbar, hellbraun gefärbte dagegen in der Regel als tauglich erwies.

Ueber den Einfluss der Herkunft der Thiere liess sich kaum etwas Brauchbares feststellen. Nur erfuhr ich durch meine aus dem Schwabenlande stammenden Schüler, dass der Versuch in den gebirgigen Theilen des Landes (Alb, Schwarzwald), wie in Tübingen, nahezu immer, in der Hauptstadt Stuttgart dagegen, ebenso wie in München, Leipzig, Berlin etc. selten oder niemals gelingt.¹⁾

¹⁾ Dass übrigens die in Rede stehende Eigenschaft durchaus nicht bloß eine berechnigte Eigenthümlichkeit der württembergischen Rindsgalle ist, geht daraus hervor, dass man dieselbe auch in Strassburg im Elsass, sowie in Königsberg in Preussen beobachtet hat.

In Bezug auf die dem Chemiker am nächsten liegende Vermuthung, die fragliche Eigenschaft der Galle möchte mit der Qualität der Nahrung zusammenhängen, habe ich bisher leider nur Widersprechendes in Erfahrung gebracht. Allerdings vermag der Umstand, dass die Leber von Kälbern, die nur Milchnahrung erhalten, eine andere Galle secernirt, als die Leber ausgewachsener, mit Vegetabilien gefütterter Thiere, einen Fingerzeig für die Richtung weiterer Forschungen zu bieten; allein, gerade welcher der vegetabilischen Futterstoffe alsdann die reichliche Bildung der Glykocholsäure veranlassen könnte, das zu ergründen ist mir bisher nicht möglich geworden. Schon mancherlei darüber auftauchende und von intelligenten Landwirthen ausgesprochene Vermuthungen (z. B. über den Einfluss der Malzfütterung) wurden alsbald wieder durch neue, entgegenstehende, Mittheilungen widerlegt. Am wahrscheinlichsten ist uns nach den neuesten Ermittlungen die Annahme geblieben, die Erscheinung möchte mit einer reichlichen Grummetfütterung zusammenhängen. Sollte vielleicht für eine reichlichere Secretion der Glykocholsäure die Einfuhr ähnlicher Futterstoffe Bedingung sein, wie für die reichere Ausscheidung von Hippursäure?

Rasch und exact dürfte sich die ganze Frage wohl nur durch Fütterungsversuche an Thieren entscheiden lassen, die mit einer Gallenfistel behaftet wären.¹⁾

¹⁾ Ich habe während der letzten Jahre, nachdem Hüfner auf die Ausscheidung der Glykocholsäure aus der Ochsen-galle mittelst Salzsäure und Aether aufmerksam gemacht hatte, und nachdem auch mir diese Fällung der Glykocholsäure mit einer von Hüfner aus Tübingen mir freundlichst zugesandten Ochsen-galle sofort gelungen war, viele Dutzend frischer Gallen am hiesigen Orte geschlachteter Ochsen und Kühe auf gleiche Weise behandelt, aber in keinem einzigen Falle Glykocholsäure ausgeschieden erhalten, auch nicht aus den hellbraun gefärbten Gallen. — Dabei ist mir aufgefallen, dass eben diese Gallen, nach dem Erhitzen mit Salzsäure und nach Entfernung des dunklen Harzkuchens, beim Abdampfen der salzsauren Flüssigkeit immer nur wenig Taurin und nur wenig Kochsalz lieferten. Eine einzige Ochsen-galle von denen, welche ich früher in Marburg auf Taurin verarbeitete, gab mir damals mehr Taurin und Kochsalz, als sechs Gallen von Leipziger Ochsen.

2. Ueber die Trennung einiger wichtigen Gallenbestandtheile von einander.

Es ist schon früher¹⁾ bemerkt worden, dass, wenn nach dem Zusatze von Aether und Salzsäure zu frischer Galle die Gesamtmenge der letzteren in eine feste Krystallmasse verwandelt ist, die über dieser stehende Aetherschicht eine gelbe bis gelbbraune Farbe zeigt, welche von aufgelöstem Gallenfarbstoff herrührt; und dass ferner, wenn der Aether verdunstet ist, die solide Krystallmasse in ihrer obersten Schicht grün bis blaugrün gefärbt erscheint. Wie man sieht, bietet sich damit eine vortreffliche Gelegenheit zu einer zwar nicht quantitativ genauen, dafür aber sehr einfachen und für die Demonstration instructiven Trennung einiger wichtigen Gallenbestandtheile von einander.

Hat man nämlich zuerst die braune (nach längerem Stehen violette), gleichzeitig cholesterin- und fetthaltige Aetherschicht entfernt, alsdann die feste Krystallmasse mit viel eiskaltem Wasser aufgerührt, geschüttelt und auf's Filter gebracht, so erhält man als Filtrat eine schön grün gefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit, aus welcher sich nun auch die Taurocholsäure und das Cholin mit Leichtigkeit gewinnen und isoliren lassen. Nach Versuchen, die Herr med. stud. Tesdorpf aus Jena in meinem Laboratorium anstellte, verfährt man zu letzterem Zwecke am besten in folgender Weise.

Ich hege die Vermuthung, dass der geringe Natrongehalt der bei Anwendung von Hüfner's Verfahren keine Glykocholsäure abscheidenden Gallen, mit dem geringen Gehalt an dieser Säure wie auch an Taurocholsäure, in mehr als zufälligem Zusammenhange steht, und dass das betreffende Vieh darum wenig von den Gallensäuren producirt, weil es ihm an dem, zur Erzeugung von gallensauren Natronsalzen in der Leber, nöthigen Kochsalz fehlt, d. h. weil es mit dem Futter nicht genug Kochsalz verabreicht erhält. — Es dürfte nicht schwer sein, durch vergleichende Versuche zu ermitteln, ob die Gallen der Ochsen, welche von früh an reichlich Kochsalz erhalten, reicher an gallensauren Natronsalzen sind, als von denjenigen, welche wenig oder kein Kochsalz in die Fütterung bekommen. H. Kolbe.

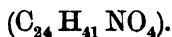
¹⁾ Dies. Journ. [2] 10, 267.

Man wasche die auf dem Filter befindliche Krystallmasse so lange mit möglichst kaltem Wasser aus, als das Filtrat noch grün abläuft, neutralisire dann die vereinigten, sauer reagirenden Filtrate mit kohlensaurem Natron, dampfe sie bis zur Syrupconsistenz ein, versetze mit einer hinreichenden Menge von Thierkohle und extrahire die fest gewordene, auf dem Wasserbade getrocknete und hierauf pulverisirte Masse unter Anwendung der Filtrirpumpe möglichst mit kochendem Alkohol. Der Alkohol wird alsdann von dem wenig gefärbten Extracte abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und zu dieser Lösung Bleiessig im Ueberschusse gefügt. Nach kurzem Stehen setzt sich ein seidenglänzendes, schwach gelbbraunes Bleipflaster (T) zu Boden, von welchem sich die überstehende Flüssigkeit (C) klar abgiessen lässt.

Wie man aus dem Niederschlage (T) die reine Taurocholsäure gewinnen kann, und dass es zweckmässig ist, nicht sie selbst, sondern ihr Natronsalz darzustellen, welches nach Zusatz von viel Aether zur alkoholischen Lösung allmählich in prächtigen, sternförmig gruppirten Büscheln auf dem Boden und an den Wänden des Glases auskrystallisirt, ist bekannt.

Aus der Flüssigkeit (C) gewinnt man das Cholin, nach Entfernung des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff und nach Verjagung eines Ueberschusses des letzteren durch mässiges Eindampfen des Filtrats, mittelst Zusatzes von Platinchlorid und Weingeist in Gestalt eines pulverförmigen Platindoppelsalzes alsbald in reichlicher Menge.

3. Ueber das Cholamid.



Die Bemühungen früherer Forscher, das Amid der Cholalsäure darzustellen, waren entweder, wie diejenigen Hoppe-Seyler's¹⁾, ganz fehlgeschlagen, oder hatten doch (siehe Baumstark's Versuche²⁾) ein Ergebniss geliefert, das,

¹⁾ Dies. Journ. 89, 272.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1186.

wenn gleich die erhaltenen analytischen Resultate mit den geforderten übereinstimmten, um der Formlosigkeit der gewonnenen Substanz willen nur wenig befriedigen kann; denn Baumstark beschreibt sein Amid nur als eine harzige, gelbliche Masse.

Ermuthigt durch unseren Reichthum an erforderlichem Material haben wir die Versuche zur Darstellung des Amids von Neuem aufgenommen. Wir thaten dies um so lieber, als es von vornherein nicht als unmöglich erschien, dass mit Hülfe des Cholamids auch einmal die Synthese der Glykocholsäure ausserhalb des Organismus gelingen werde.

Darstellung der Cholalsäure und des Cholalsäureäthers.

Zur Gewinnung der erforderlichen Cholalsäure diente uns nicht die frische Galle, sondern gut gereinigte Glykocholsäure.

Mein Assistent, Herr Dr. O. Hartmann, hat nach mehrfach variirten Versuchen gefunden, dass die Ausbeute an reiner Cholalsäure am grössten wird, wenn man zu je 50 Grm. Glykocholsäure 200 Grm. Aetzbaryt und 6 Liter Wasser bringt und das Gemisch etwa 16 Stunden lang im Sieden erhält. Die Lösung wird am Ende heiss filtrirt, aber erst nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Die Cholalsäure fällt dann meist sandig aus. Nach mehrmaligem Auswaschen mit warmem Wasser wird sie in heissem Alkohol gelöst, aus dem sie binnen Kurzem in prachtvollen hirse-korn- bis linsengrossen Oktaedern oder auch Tetraedern auskrystallisirt. Die Ausbeute an reiner Säure betrug in den meisten Fällen etwa 80 % der theoretischen Menge.

Bei der Darstellung des Cholalsäureäthers haben wir dieselben Erfahrungen wie Herr Tappeiner¹⁾ gemacht. Längeres Stehenlassen der mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung wirkte jederzeit schädlich. Nach mannich-

1) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1285.

fachen Versuchen des Herrn Dr. O. Hartmann scheint uns jetzt folgendes Verfahren am meisten empfehlenswerth:

20 Theile Cholalsäure werden in 140 Theilen kalten 90procentigen Alkohols gelöst und in diese Lösung ein Strom gut getrockneter Salzsäure bis zur Sättigung, aber mit der Vorsicht eingeleitet, dass jegliche Erwärmung vermieden wird. Erwärmt sich nämlich die Lösung, so tritt sehr bald eine Trübung, auch wohl eine röthliche Färbung auf, und anstatt des krystallinischen Aethers scheidet sich hinterher viel mehr von einem harzartigen, nicht zur Krystallisation zu bringenden Produkte aus. Die mit Salzsäure gesättigte Lösung verdünnt man nun sofort, unter abermaliger Vermeidung aller Erwärmung, mit dem gleichen Volumen starken Alkohols, und lässt hierauf je 100 Cc. von dieser verdünnten Lösung (eher weniger als mehr) in dünnem Strahle in ca. 1 Liter kalten Wassers fließen. Schon nach wenigen Stunden zeigen sich in der anfangs milchig getrübbten Flüssigkeit lange Nadelbüschel, und nach mehreren Tagen ist deren Menge bereits so gross, dass sie sich bequem auf einem feinen Seietuch sammeln und sauber auswaschen lassen. Nach mehrmaligem Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wird die Substanz ganz rein und zeigt nach dem Trocknen über Schwefelsäure alle die Eigenschaften, die Hoppe-Seyler und später Tappeiner beschrieben haben.

Zur Darstellung des Amids aus dem Aether und weingeistigem Ammoniak erwies sich eine zweitägige Erwärmung im zugeschmolzenen Rohre bis auf 120° in der That als ungenügend; aber auch ein mehrtägiges Erwärmen bis auf 150° gab unbefriedigende Resultate; denn anstatt der gewünschten Krystalle schied sich am Ende abermals viel von einer harzigen Masse aus. Wir erhielten endlich reichliche Mengen eines krystallinischen Amids, als wir reinsten Cholalsäureäther mit möglichst concentrirtem alkoholischen Ammoniak gegen 6 Tage lang im zugeschmolzenen Rohre auf 130° erhitzten, hierauf den Röhreninhalt mit ungefähr 9 Thln. Wasser verdünnten, aufkochten und filtrirten. Beim Erkalten

der Lösung schieden sich prachtvolle, seideglänzende Nadeln aus, die in der That das gewünschte Amid darstellten.

Bei der Elementaranalyse und zwar Verbrennung mit Kupferoxyd ergaben:

- 1) 0,3985 Grm. der im Wasserstoffstrome bei 115° getrockneten Substanz 1,0360 Grm. Kohlensäure und 0,3702 Grm. Wasser;
- 2) 0,4010 Grm. der erst geschmolzenen, nachher erkalteten Substanz 1,0413 Grm. Kohlensäure und 0,3665 Grm. Wasser;
- 3) 0,5785 Grm. derselben Substanz, wie in 2), 18,4 Cc. Stickgas, gemessen bei 5° und 740 Mm. Barometerstand;
- 4) 0,2305 Grm. der bei 115° im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz 8,1 Cc. Stickgas, bei 8° und 722 Mm. Barom.

Berechnet.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C ₂₄	= 288 = 70,76 %	70,89	70,76	—	—
H ₄₁	= 41 = 10,07 „	10,32	10,14	—	—
N	= 14 = 3,48 „	—	—	3,78	3,46
O ₄	= 64 = 15,74 „	—	—	—	—
100,00					

Das Cholamid ist sehr hygroskopisch. Es löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, weniger leicht in Aether; in Wasser, selbst in siedendem, schwer und fällt daraus beim Erkalten sogleich in grossen Nadeln wieder aus. Die Lösungen reagiren neutral.

Der Schmelzpunkt der bei 115° im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz liegt bei 130°.

Tübingen, im März 1879.

Ueber die Quelle der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser;

von

Oscar Loew.

Die Frage nach dem im Wiesenheu enthaltenen Körper, welcher zur Bildung von Hippursäure im thierischen Organismus Veranlassung giebt, ist bis jetzt trotz vieler Un-

ich höre, auf mehreren landwirthschaftlichen Versuchsstationen Heuuntersuchungen seit längerer Zeit im Gange sind.

Beim Menschen hat man erhebliche Hippursäuremengen im Harn nach dem Genuss mancher Obstarten und Beerenfrüchte wahrgenommen; es lag daher der Schluss nahe, dass diese China- oder Benzoësäure enthalten möchten. Als ich nun vor einiger Zeit auf Veranlassung Nägeli's eine Untersuchung der Preisselbeeren unternahm, da dieser Forscher das Vorhandensein einer gährungsfeindlichen Substanz darin positiv voraussagte, weil diese Beeren in auffallendem Grade der Gährung und Fäulniss widerstehen, fand ich in der That Benzoësäure in denselben vor. Destillirt man den ausgepressten Saft wiederholt mit Wasser, sättigt das schwach saure Filtrat mit kohlensaurem Natron und versetzt die auf ein kleines Volum eingeeengte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man einen Krystallbrei von Benzoësäure. Sämmtliche Eigenschaften, Schmelzpunkt und Silbergehalt des Silbersalzes liessen über die Natur der Säure nicht den mindesten Zweifel. Das Filtrat von der ausgeschiedenen Benzoësäure enthielt eine kleine Menge Ameisensäure.

Physiologisches Institut zu München, 6. April 1879.

Ueber die Constitution des Dichlorazophenols;

von

R. Schmitt.

Die Verbindung, welche ich in Gemeinschaft mit Bennewitz aus dem salzsauren Paramidophenol mittelst einer Chlorkalksolution darstellte, und die von uns als „Orthobichlorazophenol“ beschrieben wurde (dies. Journ. [2] 8, 1), hat neuerdings R. Hirsch einer weiteren Untersuchung unterworfen und gefunden, dass dieses Derivat des Paramidophenols sich durch Salzsäure glatt in Dichloramidophenol

kleinen Körnern auskrystallisirt. Dieselbe ist noch nicht vollkommen rein, weshalb ihre Salze auch verhältnissmässig schwierig krystallisiren, und eine Analyse unterblieb. Doch kann nach dem ganzen Verhalten kein Zweifel herrschen, dass hier Chinasäure vorliegt. Mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelt sich der an Jod und Jodoform erinnernde Geruch des Chinons. Bei der trocknen Destillation geben die Salze einen starken Geruch nach Phenol. In neutraler Lösung wird Silbernitrat beim Erwärmen rasch reducirt. Bleiessig giebt auch in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag, während das neutrale Bleisalz und fast alle übrigen Salze leicht löslich sind. Charakteristisch steht die ausserordentliche Leichtlöslichkeit der meisten ihrer Salze in Wasser, ihrer Unlöslichkeit in verdünntem Alkohol gegenüber, indem schon aus verhältnissmässig verdünnten Lösungen ein kleiner Alkoholzusatz die Salze in Form zusammenballender klebriger Massen fällt.

Ob Chinasäure die einzige Quelle der Hippursäure darstellt oder ob noch andere gleich wirkende Stoffe im Heu enthalten sind, will ich jetzt nicht entscheiden. Jedenfalls verdient die Angabe Weiske's, dass Heu selbst nach Behandlung mit verdünntem Kali noch bis zu einem gewissen Grade die Fähigkeit besitzt, Hippursäure zu bilden, während eine solche mit verdünnter Schwefelsäure dieselbe aufhebt, weitere Beachtung. Die Futtergräser verdienen ohne Zweifel eine genauere chemische Untersuchung; sie enthalten sicherlich noch manche Verbindungen von hohem Interesse. So erhielt ich nach dem Entbleien des Filtrats vom oben erwähnten Bleiessigniederschlage und Eindampfen, zuletzt eine Ausscheidung von ölartigen Tröpfchen, die sich leicht in Alkohol lösten und intensiv bitter schmeckten. Aether nahm beim Schütteln aus der eingeengten wässrigen Flüssigkeit einen Körper auf, der zwar nicht krystallisirt, aber doch seinem ganzen Verhalten nach Interesse darbietet. Ferner enthält die Flüssigkeit neben etwas Gummi und Zucker noch Amidosäuren, welche vielleicht als Vorstufen der Proteinstoffe nähere Berücksichtigung verdienen. Vom weiteren Studium dieser Produkte nehme ich indess Abstand, da, wie

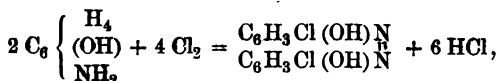
der Luft abzuschneiden, die sichtbar nachtheilig wirkte, und dampften zur Trockne ein, hierauf lösten wir den Rückstand in wenig heissem Wasser und entfernten das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff. Das vollständig farblose Filtrat von Schwefelzinn wurde unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, um die Luft abzuhalten, bis zur Krystallisation eingedampft. Auf diese Weise erhielten wir das salzsaure Paramidochlorphenol; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, und da die wässrige Lösung sich an der Luft bräunt, so hält es schwer, es in gut krystallisirtem Zustande darzustellen. Unter dem Mikroskop erscheint es in gleichförmig wavelittartig gruppirten Nadeln. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung, und das sonstige Verhalten des Salzes liess uns keinen Zweifel, dass wir ein gechlortes Amidphenol unter Händen hatten. Wir sind im Augenblick noch mit der Untersuchung der Base und ihrer Umsetzungsprodukte beschäftigt.

Nach diesem Resultat lag die Frage nahe, ob in gleicher Weise, wie das Parazophenol durch Salzsäure in gechlortes Oxyanilin, auch das Azobenzol in ein gechlortes Anilin übergeführt werde. Hr. Dr. Siepermann hat auf meine Veranlassung Azobenzol in zugeschmolzenen Röhren mit conc. Salzsäure auf 130° erhitzt und gefunden, dass sich das Azobenzol in ziemlich complicirter Weise umlagert, denn neben einem Harz bildet sich hauptsächlich (wie dieses schon Zinin feststellte) salzsaures Benzidin, ausserdem aber Anilin und nicht unbedeutende Mengen Parachloranilin und noch eine weitere, bis jetzt nicht näher untersuchte Base. Wir behalten uns den detaillirten Bericht über diese Versuchsreihe vor und constatiren nur, dass auch das Azobenzol durch Salzsäure in gechlortes Anilin überzuführen ist.

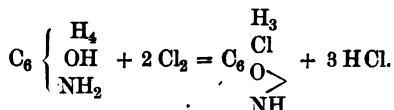
Da somit der Beweis erbracht ist, dass die Azokörper durch Salzsäure in gechlorte Amide umgesetzt werden, so könnte die von R. Hirsch beobachtete Reaction der Salzsäure auf mein fragliches Derivat des Paramidophenols weder als Beweis für die Unrichtigkeit meiner früheren Annahme, noch als endgültige Bestätigung der Ansicht, dass der Körper Chlorchinonimid sei, gelten.

Es mussten deshalb, da die Moleculargrösse der Verbindung nicht durch ihre Dampfdichte zu controliren ist, weil sich dieselbe, wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, unter schwacher Verpuffung zersetzt, noch weitere Daten, die über die Constitution Aufschluss lieferten, gesammelt werden.

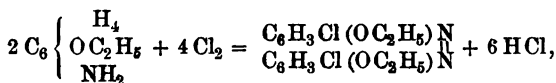
Wenn sich aus dem salzsauren Paramidophenol durch die Einwirkung von Chlorkalklösung Dichlorazophenol bilden würde, so verlief die Reaction nach folgender Gleichung:



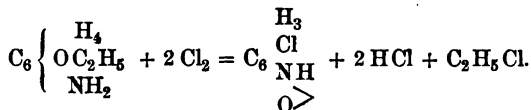
bildet sich aber Chlorchinonimid, so vollzieht sich die Umsetzung gemäss nachstehender Reactionsformel:



Es musste deshalb, wenn man das Paramidophenetol statt des Paramidophenol in die Reaction einführte, in dem ersten Falle Dichlorazophenetol entstehen:



im letzteren Falle würde sich, gleich wie bei dem Paramidophenol Chlorchinonimid bilden, aber neben Salzsäure Chloräthyl:



Ich habe von diesem Gesichtspunkt aus in Gemeinschaft mit Hrn. Römcke auf reines salzsaures Paramidophenetol Chlorkalksolution einwirken lassen, indem wir genau so operirten, wie bei meiner früheren Darstellung des fraglichen Körpers. Der Process verlief ganz in derselben Weise. Die Flüssigkeit färbt sich beim ersten Zusatz von Chlorkalklösung tief violett. Die Farbe verschwindet bei einem gewissen

Punkt und springt in's Gelbliche über, und das Umsetzungsprodukt scheidet sich als Krystallbrei aus. Das Freiwerden von Chloräthyl bei der Reaction konnte in keinem Falle constatirt werden. Zur Bestätigung der Identität des Reactionsproduktes mit dem Derivat aus Paramidophenol wurde dasselbe mit Wasserdämpfen destillirt und aus Eisessig, nach der Angabe von Hirsch, umkrystallisirt; so gereinigt hat es den Schmelzpunkt von 86° , und die Analyse stimmte vollkommen mit Chlorchinonimid überein.

Dieses gleichartige Verhalten des Paramidophenetols mit dem Paramidophenol bei der Einwirkung von Chlorkalk liefert einen wichtigen Beleg für die Richtigkeit der Hirsch'schen Auffassung, dass der von mir im Jahre 1874 als Orthodichlorazophenol beschriebene Körper als Chlorchinon-

imid C_6 $\left\{ \begin{array}{l} Cl \\ H_3 \\ O \\ NH \end{array} \right.$ aufzufassen ist.

Der chinonartige Charakter des Körpers war mir damals keineswegs entgangen, wie ich dieses auch in der speciellen Beschreibung hervorgehoben habe, aber das ausserordentlich ähnliche Verhalten des salzsauren Anilins gegen Chlorkalksolution, dasselbe wird zunächst auch durch dieses Reagens, wie bekannt, tief violett gefärbt und dann partiell in Azobenzol übergeführt¹⁾, bestimmte mich zu der Annahme, dass aus dem Paroxyanilin, wie aus dem Anilin, bei der gleichen Reaction eine Azoverbindung entstanden sei. Dazu kam noch, dass ich mich auf eine falsche Beobachtung, nach welcher der Stickstoff nur volumetrisch zu bestimmen sei, da die Verbindung mit Natronkalk geglüht kein Ammoniak entwickle, stützte; ich habe jetzt diese Angabe selbst controlirt und gefunden, dass der Stickstoff beim Glühen des Chlorchinonimids mit Natronkalk als Ammoniak frei wird.

¹⁾ Diese Reaction gelingt freilich nur dann in befriedigender Weise, wenn man Anilin, in Chloroform gelöst, auf Chlorkalk, der mit diesem Lösungsmittel verdünnt wurde, einwirken lässt (dies. Journ. [2] 18, 195).

So wenig nun, wie die Endprodukte bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Anilin und Paramidophenol identisch sind, so wenig können auch die primär bei der Reaction in beiden Fällen auftretenden violetten Farbstoffe gleichen chemischen Charakter haben. Höchst wahrscheinlich ist derjenige, welcher aus dem Paramidophenol entsteht, Chinhydronamid $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{—O—O—} \\ \text{NH}_2 \text{ NH}_2 \end{array} H_4C_6$ oder Dichlorchinhydronamid. Leider ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, denselben rein darzustellen, ebenso sind die Versuche, das Chinonimid durch einfache Oxydationsmittel, ohne dass gleichzeitig eine Chlorirung eintreten kann, aus dem Paramidophenol zu gewinnen, ohne Resultat geblieben. Dabei habe ich mit Dr. Siepermann die Beobachtung gemacht, dass die einfachste Weise, das Paramidophenol in Chinon umzuwandeln, folgende ist: Man löst das schwefelsaure Paramidophenol in Wasser auf und säuert die Lösung mit etwas Schwefelsäure an, und trägt nun nach und nach unter kräftigem Umschütteln Bleisuperoxyd ein, bis die anfangs auftretende violette Farbe verschwunden ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und das Bleisulfat scheidet sich ab, man hat nach Beendigung der Reaction, die sich in kürzester Zeit vollzieht, nur nöthig, das Chinon mit Aether auszuschütteln, es krystallisirt dann beim Verdunsten des Aethers vollkommen rein aus, und die Ausbeute ist fast die theoretisch berechnete.

Dresden, chem.-analyt. Laborat. des Polytechnikums.

Ueber einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol;

von

G. Fischer.

Nachdem Glaser nachgewiesen, dass durch übermangansaures Kali das Anilin in Azobenzol überzuführen ist¹⁾,

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 308.

und B. Schmitt erst kürzlich gezeigt hat, dass diese Bildung des Azobenzols durch Einwirkung von Chlorkalk auf Anilin in ziemlich glatter Weise sich vollzieht (dies. Journ. [2] 18, 195), so lag der Gedanke nahe, auf dieselbe Art auch aus den Amidophenolen (Oxyanilinen) die entsprechenden Azophenole darzustellen. Bei dem Paramidophenol gelingt dieses nicht, weil dasselbe durch jenes Oxydationsmittel entweder in Chlorchinonimid oder Chinon umgewandelt wird. Um so mehr Reiz hatte es, durch Versuche festzustellen, in welcher Weise das Orthoamidophenol sich gegen Oxydationsmittel verhalte. Ich habe in dieser Richtung gearbeitet und bis jetzt festgestellt, dass das Orthoamidophenol durch oxydirend wirkende Agentien nicht in das entsprechende Azophenol überzuführen ist; jedoch ist es mir gelungen, auf diese Weise einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol darzustellen. Ich theile die von mir gewonnenen Resultate, obgleich dieselben keineswegs abschliessend sind, schon jetzt mit, weil ich die Arbeit unterbrechen muss.¹⁾

Zunächst liess ich Chlorkalklösung auf wässriges salzsaures Orthoamidophenol einwirken, und zwar in folgenden Verhältnissen. 40 Grm. von dem Salz löste ich in 500 Cc. Wasser und setzte zu dieser Lösung nach und nach 20 Grm. 25proc. Chlorkalk, der mit etwas Wasser angerührt war. Es trat dabei anfangs eine violette Färbung ein, die später einer braunschwarzen Platz machte, ohne dass aber die Abscheidung eines Produktes erfolgte. Lässt man aber die Mischung mehrere Stunden stehen und erhitzt sie dann zum Kochen, so scheidet sich unter starkem Aufschäumen eine schwarzbraune humusartige Masse aus. Die Bemühungen, durch Lösungsmittel aus dieser Substanz eine einheitliche Verbindung abzuscheiden, waren erfolglos; dieselbe löst sich zwar in conc. Schwefelsäure mit schmutzig rothvioletter Farbe, ebenso mit gelber Farbe in Salzsäure, Aether und Alkohol, aber beim Verdampfen der letzteren Lösungen schied sich wieder die braune amorphe Masse ab. Ich habe

¹⁾ Die weitere Untersuchung des Farbstoffs wird in meinem Laboratorium fortgesetzt.

über die chemische Zusammensetzung dieses Körpers, der jedenfalls ein Gemenge ist, keine weiteren Feststellungen gemacht, aber es ist mir gelungen, aus demselben durch einfaches Erhitzen einen schön krystallisirten Farbstoff abzuscheiden. Zu dem Zweck wurde die braune amorphe Substanz abfiltrirt, mit heissem Wasser längere Zeit ausgewaschen und dann getrocknet, das so präparirte schwarze Pulver erhitze ich in einer kleinen Porzellanschale sehr allmählich, zuerst erweicht dasselbe zu einem Teig, der sich beim weiteren Erhitzen aufbläht unter Entwicklung von Dämpfen, welche sich an den Wänden eines übergestürzten Trichters in blendend weissen Nadeln verdichten — freies Orthoamidophenol —, später aber treten granatrothe Nadeln als Sublimat auf, die zum grössten Theil auf den kohligen Rückstand aufsitzen. Die Krystalle wurden mechanisch von diesem getrennt und dann, um sie von dem Orthoamidophenol zu befreien, mit Aether behandelt, in diesem löst sich das letztere sehr leicht, während die neue Verbindung fast ungelöst bleibt. Durch mehrmaliges Sublimiren wurde die Substanz vollständig gereinigt, die Ausbeute war aber ausserordentlich gering.

Ich versuchte deshalb statt des Chlorkalks mit anderen Oxydationsmitteln auf Orthoamidophenol zu wirken, denn dass die Bildung der Verbindung auf einer Oxydation beruht, ging daraus hervor, dass auch bei der Sublimation von solchem salzsauren Orthoamidophenol, welches bei längerem Aufbewahren durch die Luft ganz geschwärzt war, geringe Mengen der rothen Nadeln auftreten, während das reine weisse salzsaure Salz unzersetzt sublimirt. Bei Anwendung von übermangansaurem Kali, Bleisuperoxyd und Eisenchlorid wurden keine günstigeren Resultate wie beim Chlorkalk erzielt, dagegen leistete mir rothes Blutlaugensalz bessere Dienste. Nach mehrfachem Ausprobiren fand ich, dass die Reaction mit diesem Salz den besten Verlauf nimmt, wenn eine Lösung von 15 Thln. rothes Blutlaugensalz in 300 Thln. Wasser mit einer Auflösung, welche in 300 Thln. Wasser 10 Thle. salzsaures Orthoamidophenol enthielt, nach und nach gemischt wird; die Flüssigkeit wurde dann in einem geräumigen Kolben erhitzt, es tritt auch hier

starkes Aufschäumen unter Entbindung von Blausäure ein, und gleichzeitig scheidet sich ein schiefergrauer Niederschlag ab. Derselbe wurde, nachdem die Flüssigkeit ruhig kochte, abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die weissgraue Masse liefert bei der Sublimation, die auf die oben beschriebene Weise ausgeführt wurde, die rothen Nadeln, welche die Trichterwände filzartig umzogen. Die Reinigung derselben geschah wieder durch Auswaschen mit Aether und wiederholtes Sublimiren. Die Ausbeute betrug 5 % von der angewandten Menge des salzsauren Amidophenols.

Die neue Verbindung sublimirt, auf 241° erhitzt, vollständig, ohne vorher zu schmelzen; der gelbgrüne Dampf lässt sich leicht zu den granatrothen Nadeln verdichten. Dieselben sind in kaltem Wasser ganz unlöslich, sie lösen sich wenig in heissem, aus der heissen wässrigen Lösung scheiden sie sich beim Erkalten wieder unverändert ab. Schwer löslich sind sie auch in Alkohol, Aether und Chloroform, diese Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht rosa getärbt mit grüner Fluorescenz, letztere zeigt sich besonders in Benzol, in welchem die Substanz sich noch am besten auflöst.

Der neue Körper hat schwach basische Eigenschaften, denn er löst sich in allen Säuren mit blauer oder tiefvioletter Farbe, jedoch sind die Salze nicht sehr beständig, sie zerlegen sich schon beim Verdünnen der sauren Lösungen mit Wasser unter Abscheidung der ursprünglichen Substanz. Es gelingt jedoch, die Salze krystallisirt darzustellen, denn sobald man die rothen Nadeln mit conc. Säure übergiesst, so tritt zunächst, unter Entwicklung der prachtvollen Farbe, Lösung ein; sehr bald aber erfolgt die Krystallisation des Salzes. So lässt sich namentlich das salzsaure Salz auf diese Weise in schönen, grünen, goldglänzenden Nadeln erhalten, dasselbe löst sich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe, aber auch aus dieser Lösung scheidet sich bald die freie Base ab, diese Zerlegung des Salzes tritt bei Zusatz von Wasser sofort ein. Am unbeständigsten scheint das essigsäure Salz zu sein; dampft man die stark saure Lösung dieses Salzes

ein, so erhält man einen tiefvioletten, metallisch glänzenden Rückstand, der sich, wie die Rosanilinsalze, mit tief kirschrother Farbe in Wasser löst. Sehr charakteristisch für die Verbindung ist die rein indigoblaue Farbe, die sich sofort beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure entwickelt.

Die Analyse wurde einmal mit Substanz ausgeführt, die vermittelt Chlorkalk dargestellt war, dann mit solcher, die durch rothes Blutlaugensalz erhalten wurde, und schliesslich auch von einer Menge, die aus dem salzsauren Salz durch Abspaltung mit Wasser regenerirt wurde. In allen Fällen waren die Objecte der Analyse bei 100° getrocknet.

0,098 Grm. Substanz, durch Chlorkalk dargestellt, lieferten bei der Verbrennung 76,3 % C und 4,37 % H.

0,2362 Grm. Substanz, vermittelt Blutlaugensalz erhalten, lieferten 76,022 % C und 4,19 % H.

0,1816 Grm. Substanz, aus dem salzsauren Salz durch Wasser abgespalten, lieferten 76,24 % C und 4,32 % H.

Ferner wurden zwei Stickstoffbestimmungen nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, aber nur von der durch rothes Blutlaugensalz dargestellten Substanz.

0,2505 Grm. Substanz lieferten 10,8 und 0,1582 Grm. 11,3 % N. Das Mittel aus dieser Analyse ist:

C	76,18
H	4,28
N	11,11
O	8,48
	100,00

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_{24}H_{10}N_3O_2$, denn diese verlangt:

C	76,15
H	4,29
N	11,05
O	8,51
	100,00

Eine weitere Untersuchung dieses Farbstoffes wird über die chemische Constitution Aufschluss liefern; die bisher gewonnenen Daten geben in dieser Beziehung noch keinerlei Anhalt.

Dresden, chem.-analyt. Laborat. des Polytechnikums.

Einige Beobachtungen über die graue Modification des Zinns;

von

Arnulf Schertel.

Als vor Kurzem in dem Dome zu Freiberg eine vermauerte Fensternische geöffnet wurde, fand man in derselben eine wohl erhaltene Holzschachtel, welche eine Medaille und eine Anzahl Ringe enthielt. Die Schachtel mochte drei bis vier Hundert Jahre in der Nische gelegen haben. Das Rütteln derselben beim Wegtragen von der Fundstelle genügte, um Medaille und Ringe in eine grosse Menge Stücke zu zerbrechen; einige derselben kamen durch die Gefälligkeit des Herrn Stadtbaumeister Börner in meinen Besitz.

Die Ringe, welche etwa 15 Millim. Durchmesser und 2 Millim. Stärke haben, sind gleich der Medaille gegossen. Die Farbe ist röthlich bleigrau, der Bruch uneben, an einigen Stücken deutlich stenglig. Das Metall ist Zinn von grosser Reinheit, es ist frei von Blei und enthält nur Spuren von Eisen und Schwefel. Es ist so brüchig geworden, dass es sich zwischen den Fingernägeln zerbröckeln lässt. Durch blosses Uebergiessen mit heissem Wasser erhalten die Stücke sofort eine hellere Farbe und eine sehr bedeutend stärkere Cohäsion. Kräftiger Druck oder Schlag lassen gleichfalls die weissere Farbe hervortreten. Das Zinn hat sonach jene moleculare Veränderung erlitten, welche O. L. Erdmann¹⁾ an Orgelpfeifen aus bleihaltigem Zinn und J. Fritzsche²⁾ in Petersburg an Blöcken von Bancazinn beobachtet haben. Als bemerkenswerth hebe ich noch hervor, dass keines der von mir untersuchten Stücke eine Neigung zum Zerklüften und Zerfallen besitzt. Die Ringform, vielleicht auch das rasche Erstarren der kleinen Gussstücke haben den Metalltheilchen gestattet, trotz der Structurveränderung cohärent zu bleiben.

1) Dies. Journ. 52, 428.

2) Mém. de l'Acad. Imp. de St. Petersbourg [7] 15.

Fritzsche hat eine Bestimmung des specifischen Gewichts des zerfallenen Banczinn unterlassen, weil er fürchtete, aus den zahllosen feinen Klüften die anhaftende Luft nicht entfernen zu können. Doch war ihm die bedeutende Volumverminderung nicht entgangen, welche das graue zerfallene Zinn beim Erwärmen im Wasserbade erleidet. Dieselbe war sehr deutlich sichtbar, als er von zwei gleich grossen, mit dem Zinnpulver vollgerüttelten Stöpselgläsern das eine der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt hatte. Und als er dieses, nun weisser gewordene Zinn in eine Temperatur unter dem Erstarrungspunkte des Quecksilbers brachte, sah er das Pulver die frühere dunkle Farbe wieder annehmen, und das Glas konnte nun umgestürzt werden, ohne dass das Zinn herausfiel. Auch aus Erdmann's Beschreibung erhellt der bedeutende Volumunterschied zwischen dem grauen und dem gewöhnlichen Zinn. Die von ihm untersuchten Orgelpfeifen waren nicht in ihrer ganzen Masse verändert, sondern erschienen mit zahlreichen blätterartigen Auftreibungen bedeckt, welche sich gleich flachen Blasen erhoben. Die grösste dieser Auftreibungen hatte etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser und ihr Scheitel erhob sich $\frac{1}{2}$ Zoll über die unveränderte Zinnfläche.

Da das mir vorliegende Zinn fast frei von Klüften ist, so standen einer Ermittlung seines specifischen Gewichts keine Bedenken entgegen. Um die Stückchen von anhaftender Luft zu befreien, wurde die abgewogene Menge derselben im Pyknometer mit absolutem Alkohol übergossen und im luftverdünnten Raume bei niedriger Temperatur anhaltend ausgekocht; der Alkohol wurde darauf durch Wasser verdrängt. Das Ergebniss der Bestimmungen war ein überraschendes.

- | | | | | | | |
|------|--------|------|-------------|-------|------------------|----------|
| I. | 1,7835 | Grm. | ergaben bei | 19° | das spec. Gew. = | 5,809. |
| II. | 1,7835 | „ | „ | 19° | „ | = 5,781. |
| III. | 1,0445 | „ | „ | 19,5° | „ | = 5,802. |

Die Pyknometer sammt den Zinnstückchen wurden dann in heisses Wasser gestellt und noch einige Zeit darin gelassen, nachdem die hellere Farbe aufgetreten war. Die hierauf ausgeführten Bestimmungen ergaben:

IV. mit 1,8380 Grm. bei 15° das spec. Gew. = 7,280.

V. „ 1,0445 „ „ 19° „ „ „ = 7,304.

Die graue Modification nimmt also durch Erwärmen die Dichtigkeit des geschmolzenen Zinns an. Die Differenz der specifischen Gewichte ist = 1,5.

Herr Bergrath Winkler hatte die Güte, mir eine Quantität graues Zinn zur Verfügung zu stellen, welches er von Fritzsche aus Petersburg erhalten hatte, und welches ganz zu Sand zerfallen war. Die Untersuchung des specifischen Gewichts desselben geschah mit der oben geschilderten Vorsicht.

VI. 1,4570 Grm. ergaben das spec. Gew. = 6,020 bei 19°.

VII. 1,0910 „ „ „ „ „ = 6,002 „ 19°.

VIII. 1,4555 „ „ „ „ „ = 5,930 „ 12,5°.

Nach dem Erwärmen in kochendem Wasser zeigte das Petersburger Zinn das spec. Gew. 7,24—7,27.

Der Unterschied der Dichtigkeiten des in Freiberg gefundenen Zinns und des zerfallenen Bancazinns ist augenfällig. Ich bin nicht im Stande, diese Verschiedenheit genügend zu erklären, welche noch in anderer Weise sich zu erkennen giebt. Eine zufällige Beobachtung veranlasste mich, die Temperatur genauer festzustellen, bei welcher die graue Modification in die weisse übergeht. Eine Probe des zerfallenen Bancazinns wurde in einer mit Rückflusskühler verbundenen Kochflasche den Dämpfen von kochendem wasserfreiem Aether ausgesetzt. Die Temperatur erhielt sich constant auf 35°. Das Zinn wurde allmählich lichter an Farbe, und als es nach etwa 1½ Stunden aus dem Dampfe genommen wurde, war sein spec. Gew. auf 7,23 gestiegen. Hierauf wurde eine Quantität des grauen Zinns von Freiberg auf gleiche Weise im Aetherdampfe erwärmt und nach drei Stunden das spec. Gewicht bestimmt. Es war noch 5,77 und auch an der Farbe keine Veränderung zu bemerken. Als statt des Aethers Aceton angewendet wurde, konnte man schon vor Beginn des Siedens bei etwa 50° das Auftreten der helleren Farbe bemerken, und nachdem das Zinn kurze Zeit der Temperatur von 59° ausgesetzt war, hatte es das spec. Gewicht 7,279 gewonnen.

Um einen Unterschied im chemischen Verhalten der grauen und weissen Modification des Zinns zu ermitteln, wurde nur ein Versuch angestellt. Zwei grössere Bruchstücke von Ringen wurden je an einem Ende mit Platindraht umwickelt, und nachdem das eine Stück durch kochendes Wasser in weisses Zinn verwandelt war, mit einem Multiplikator in Verbindung gesetzt. Die graue Modification verhielt sich gegen die weisse elektronegativer beim Eintauchen in verdünnte Kalilauge, Salzsäure und Schwefelsäure, elektropositiv in verdünnter Salpetersäure. Das graue Zinn ist also etwas passiv.

Rammelsberg¹⁾ sucht den Dimorphismus des Zinns zu begründen, gestützt auf die Volumgewichte des aus einer Lösung galvanisch gefällten Metalles (7,16) und des geschmolzenen (7,29). Er hat auch das Volumgewicht einer von Fritzsche erhaltenen Probe des zerfallenen Zinns bestimmt und dasselbe 7,195 gefunden; nach dem Einschmelzen ward es 7,31. Er zieht daraus den Schluss, dass das geschmolzene Zinn durch niedere Temperatur in dieselbe viergliedrige Form übergehe, welche es auch bei einer Reduction auf nassem Wege annimmt. Nach meinen Beobachtungen muss jedoch angenommen werden, dass Rammelsberg bei seiner Bestimmung eine in gewöhnliches Zinn zurückverwandelte Probe in Händen gehabt habe. Aus meinen Bestimmungen geht auch hervor, dass das Zinn, wenn es aus der grauen Modification durch gelindes Erwärmen in die weisse übergeführt wird, die Dichtigkeit des geschmolzenen Metalles annimmt, wenigstens dann, wenn es aus dem letzteren Zustande in den des grauen übergegangen war. Eine Probe des zerfallenen Bancazinns, für welches ich nach dem Erwärmen in Wasser das Volumgewicht 7,24—7,27 gefunden habe, zeigte nach dem Einschmelzen das Volumgewicht 7,24.

Schliesslich sei noch der sonderbaren Thatsache gedacht, dass in der erwähnten Holzschachtel unter den grau und

1) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 724.

brüchig gewordenen auch fünf Ringe gefunden wurden, welche die Farbe und Eigenschaften des gewöhnlichen Zinns besaßen.

Freiberg i. S., April 1879.

Notiz über Malonsäure;

von

Heinrich von Miller.

In der Absicht, die Malonsäure näher zu untersuchen, prüfte ich zuerst, welches Verfahren die beste Ausbeute davon liefere. Ich fand, dass Behandlung von wässrigem monochloressigsäurem Kali mit Cyankalium und Zersetzen des cyanessigsäuren Kalis mit Kalihydrat am schnellsten und besten zum Ziele führt.

Auf eine concentrirte Lösung von monochloressigsäurem Kali wirkt Cyankalium sehr energisch ein, die Flüssigkeit erhitzt sich von selbst bis zum heftigen Kochen. Um eine möglichst reine Säure zu erhalten, ist es vor Allem wichtig, keinen, oder nur einen ganz geringen Ueberschuss von Cyankalium zu nehmen; denn bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses färbt sich die Lösung sofort braun, welche Farbe dann auch der resultirenden Malonsäure anhaftet.

Die berechneten Mengen sind: Auf 100 Grm. Monochloressigsäure 68,8 Grm. Cyankalium und 59,3 Grm. Aetzkali.

I. Versuch. 100 Grm. Monochloressigsäure wurden in einer Schale in 200 Grm. Wasser gelöst und mit circa 75 Grm. kohlen-säurem Kali neutralisirt. Hierauf wurden 70 Grm. Cyankalium zugesetzt und gelinde erwärmt. (Das angewendete Cyankalium, von Kahlbaum in Berlin bezogen, enthielt ungefähr 98 % reines Cyankalium.) Die Flüssigkeit geräth in heftiges Kochen, und die Reaction ist bald beendet; die Lösung bleibt nahezu farblos. Nun wurde mit einem bedeutenden Ueberschusse, nämlich 100 Grm., Aetzkali ge-

kocht, unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die mit starker Salzsäure übersättigte Lösung wurde zur Trockne verdampft, die zurückbleibende Masse gepulvert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Nachdem die ätherische Lösung filtrirt und der Aether abdestillirt war, hinterblieb eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, die letztere sodann noch weiter eingedampft, und daraus noch mehr Malonsäure erhalten. Dieses Verfahren lieferte durchschnittlich 75 Grm. einer noch gelb gefärbten Malonsäure aus 100 Grm. angewendeter Monochloressigsäure, was ungefähr 70 % der berechneten Ausbeute entspricht.

Da, wie Hugo Müller (Ann. Chem. Pharm. 131, 350), auch ich bei dem eben beschriebenen Verfahren das Auftreten von Essigsäure beobachtete, so kam ich auf die Vermuthung, dass der Verlust an Malonsäure einer Zersetzung derselben in Essigsäure und Kohlensäure durch den angewendeten Ueberschuss von Aetzkali zuzuschreiben sei. Diese Annahme erwies sich indess als irrig, wie folgender Versuch zeigt, bei dem ich nur einen ganz geringen Ueberschuss von Aetzkali in Anwendung brachte.

II. Versuch. Es wurde genau so verfahren, wie zuvor beschrieben, jedoch statt 100 Grm. Aetzkali nur 65 Grm. angewendet. Die so erhaltene Malonsäure war ziemlich rein, ich erhielt aber nur 60 Grm. aus 100 Grm. verwendeter Monochloressigsäure; d. i. 55 % der berechneten Ausbeute. Endlich wurde ein

III. Versuch in der Weise gemacht, dass ich, statt das cyanessigsäure Kali mit Aetzkali zu zersetzen, es mit starker Salzsäure kochte und dann zur Trockne verdampfte. Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, und der Aether abdestillirt; es blieb eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die abgekühlt zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt; sie waren sehr rein weiss, erwiesen sich aber als ein Gemenge von Malonsäure und Cyanessigsäure, was daran erkannt wurde, dass sie, mit Aetzkali gekocht, stark Am-

moniak entwickelten; ausserdem wurde das Kupfersalz der Säure dargestellt; es schied sich zuerst blaues malonsaures Kupfer, dann in grosser Menge das lebhaft grün gefärbte cyanessigsäure Kupfer aus. Aus der Mutterlauge krystallisirte hauptsächlich Cyanessigsäure aus, welche an dem strahligen Gefüge und an der starken Ammoniakentwicklung beim Kochen mit Aetzkali erkannt wurde.

Die Zersetzung mit Salzsäure erwies sich also als unzulänglich. Die erste Methode erschien somit als die beste, und nach ihr stellte ich mir eine grössere Menge der rohen Säure dar, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sich rein erwies. Der Schmelzpunkt lag genau bei 132° . Nach dem Umkrystallisiren reducirt sich die Ausbeute bei sorgfältiger Arbeit auf circa 60% der berechneten Menge.

Die Darstellung der Malonsäure aus dem monochlor-essigsäuren Kali dürfte somit entschieden der aus dem Monochloressigäther vorzuziehen sein, da ja schon die Darstellung des Aethers mit vielen Umständen und Verlusten verbunden ist, und man aus dem Aether nach Petrieff's Angaben (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 400) auch nur 65% der berechneten Ausbeute erhält.

Zur Elektrolyse wurde das Kalisalz der Säure angewendet. Hier will ich mir zuerst noch eine Bemerkung zu Finkelstein's Arbeit „über die Salze der Malonsäure“¹⁾ erlauben. Es wird dort gesagt, dass das neutrale malonsäure Kali nicht deutlich krystallisire, sondern nur als „zähe, theilweise krystallinische Masse“ erhalten werde. Ich hatte zufällig eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes bei ziemlich niederer Temperatur stehen, und erhielt daraus grosse, durchsichtige, schön ausgebildete Krystalle von monoklinem Habitus, welche sich als neutrales malonsaures Kali mit 2 Mol. Krystallwasser erwiesen.

Die Krystalle verwittern nicht im Exsiccator, an feuchter Luft zerfliessen sie; beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 138.

Krystallwasser, welches sie erst bei ca. 175° vollständig verlieren. Es hinterbleibt dann ein weisses Pulver von wasserfreiem malonsaurem Kali, welches, noch stärker erhitzt, unzersetzt schmilzt und sich erst bei starker Hitze zersetzt.

Die Lösung des Salzes, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, liefert reine Malonsäure.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,4860 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0820 Grm. Wasser. Dies entspricht 16,87% Wasser.

Berechnet für $K_2C_3H_2O_4 + 2H_2O = 16,66\%$.

0,3870 Grm. bei 180° getrocknete Substanz gaben, mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht, 0,3715 Grm. schwefelsaures Kali. Dies entspricht 0,1665 Grm. Kalium = 43,02%.

Berechnet für $K_2C_3H_2O_4 = 43,33\%$.

Zur Elektrolyse wurden bei jedem Versuche ca. 100 Grm. Malonsäure in 200 Cc. Wasser gelöst und mit reinem kohlensaurem Kali neutralisirt. Als Batterie dienten sechs Bunsen'sche Elemente.

Die Zersetzungszelle bestand aus einem Glaszylinder, der durch einen doppelt durchbohrten Kautschuk verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte eine mit Glashahn versehene Trichterröhre, zum Eingiessen der Lösung, während die andere Bohrung das Gasentbindungsrohr enthielt, welches zunächst zu einem Kohlensäureabsorptionsapparate und dann zu einem mit Brom gefüllten Liebig'schen Kugelapparate führte. Als Elektroden dienten zwei je 40 bis 50 □ Ctm. grosse Platinbleche, welche durch Platindrähte, die gleichfalls durch den Kautschukstopfen gingen, mit der Batterie verbunden waren. Die Bleche waren bei den ersten Versuchen durch ein Thondiaphragma getrennt, und der Apparat so eingerichtet, dass die Gase vom positiven und vom negativen Pole getrennt entwichen. Später liess ich, wie Kekulé bei seinen elektrolytischen Versuchen der Bernsteinsäure, das Diaphragma weg; beide Gase gingen dann zusammen durch die Absorptionsapparate. Mit diesem Apparate zersetzte ich zur Probe bernsteinsaures Kali und erhielt in zehn Stunden ungefähr 10 Grm. Aethylenbromid. Die Electrolyse der Malonsäure hingegen lieferte fast nur Kohlensäure und

Wasserstoff; das nascirende Methylen wurde wahrscheinlich durch den gleichzeitig auftretenden Sauerstoff sofort oxydirt. Als das Diaphragma weggelassen war, blieb die Kohlensäure vollständig an das Kali gebunden, so dass die Kohlensäureabsorptionsapparate weggelassen werden konnten. Das so gebildete kohlen-saure Kali wurde durch den Strom erst zersetzt, wenn nahezu kein malonsaures Kali mehr vorhanden war. Das entweichende Gas bestand beinahe nur aus Wasserstoff; doch enthielt es auch etwas Sauerstoff, und vermuthlich auch etwas Kohlenoxyd; endlich auch noch einen Kohlenwasserstoff, der sich mit dem Brom zu einem Oele vereinigte, welches, mit Kalilauge gewaschen, vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Menge desselben, die nach zehn bis zwölf Versuchen erhalten wurde, war immer viel zu gering, um eine Siedepunktsbestimmung zu machen, resp. zu fractioniren.

Zwei Brombestimmungen, durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt, ergaben folgende Zahlen:

- 1) 0,2885 Grm. Substanz gaben 0,6051 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,2574 Grm. Brom = 89,21 %.
- 2) 0,2050 Grm. Substanz gaben 0,4808 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,1833 Grm. Brom = 89,41 %.

Aethylenbromid enthält 85,1 % Brom. Das Oel war daher wahrscheinlich ein Gemenge von Aethylenbromid und einem bromreicheren Producte. Es erstarrte, in eine Kältemischung gebracht, krystallinisch und zersetzte sich schon beim Stehen unter Abscheidung von Brom.

Es wurde nun noch der Versuch gemacht, das Oel zu destilliren; bei der geringen Menge desselben war nur folgendes Verfahren möglich.

Der kleine Cylinder, in welchem sich dasselbe befand, wurde mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, und durch diesen ein Glasrohr gesteckt, welches andererseits in einen zweiten, in einer Kältemischung stehenden Cylinder führte. Der erste Cylinder wurde nun im Paraffinbade erwärmt. Die Flüssigkeit begann zu sieden, als das Thermometer im Paraffinbade 140° zeigte, und ging unzersetzt über, und zwar zuerst ein bromärmeres Produkt. Eine nochmalige

Drechsel: Darstellg. krystallisirter Eiweissverbindgn. 331

Brombestimmung in dem zuerst übergegangenem Theile ergab nämlich folgendes Resultat:

0,2060 Grm. Substanz gaben 0,4263 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,1814 Grm. Brom = 88,05 %.

Die Möglichkeit einer Beimischung von Methylbromid erscheint somit ausgeschlossen, da dasselbe vermöge seines niedrigeren Siedepunktes zuerst hätte übergehen, und dadurch dieses erste Destillat an Brom hätte reicher sein müssen.

Weitere Versuche konnten wegen der zu geringen Menge des Products nicht ausgeführt werden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im März 1879.

Ueber die Darstellung krystallisirter Eiweissverbindungen;

vorläufige Mittheilung

von

E. Drechsel.

Vor einiger Zeit theilte O. Schmiedeberg¹⁾ eine Methode mit zur Darstellung der Paranusskrystalle, welche im Wesentlichen darauf beruht, dass die wässrige Lösung der Paranusskrystalloide mit Kohlensäure gefällt, der gut gewaschene Niederschlag bei 35° mit Magnesia und Wasser digerirt, und die so erhaltene Lösung bei derselben, möglichst constant erhaltenen Temperatur eingedampft wird. Alsdann bekommt man bis mohnkorn-grosse, vielfächige, krystallinische Körner, welche sich durch Abschlämmen leicht von etwas mit ausgeschiedener amorpher Substanz trennen lassen. Nach einigen vergeblichen Versuchen ist es mir ebenfalls gelungen, nach dieser Methode die beschriebenen Körner zu erhalten, allein dieselben waren stets in eine zähe Masse eingebettet, von welcher sie sich kaum trennen liessen. Da

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, 205.

aber überhaupt die Methode zahlreiche Schwierigkeiten darbietet, deren hauptsächlichste in der Erhaltung einer völlig constanten Temperatur während der Digestion mit Magnesia, dem Filtriren und nachherigen Abdampfen besteht, so suchte ich nach einer anderen, einfacheren, und habe zuletzt folgende als bequem und rasch zum Ziele führend erkannt. Man bringt nämlich das Filtrat, welches die Magnesiaverbindung enthält, anstatt in den Brüttofen, in einen Dialysator, und setzt diesen in absoluten Alkohol. Alsdann diffundirt das Wasser sehr geschwind zum Alkohol, und aus der Lösung scheiden sich kleine krystallinische Körner ab, welche nicht in einer zähen Masse eingebettet, sondern sämmtlich isolirt sind, und sich durch Rühren so leicht und vollständig aufschlämmen lassen, wie irgend ein anderer krystallinischer Niederschlag. Um dieselbe von der Mutterlauge zu befreien, bringt man sie auf ein Filter (am besten Sandfilter in einer weiten Röhre), wäscht sie zunächst mit 5 % Alkohol, später mit absolutem, sodann mit reinem Aether, und trocknet sie schliesslich durch Darüberleiten eines trocknen Luftstromes bei gewöhnlicher Temperatur. So dargestellt bildet der Körper ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, welches anscheinend in Wasser nicht mehr löslich ist; von demselben wurde vorläufig eine Wasser- und Magnesiabestimmung gemacht und die Zahlen mit denen verglichen, welche durch die Analyse von nach Schmiedeberg erhaltenen Krystallen erhalten wurden.

1) Krystalle mit Alkohol dargestellt: 0,5270 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0730 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0065 Grm. Magnesia beim Glühen.

2) Krystalle nach Schmiedeberg: 0,3870 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0300 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0050 Grm. Magnesia beim Glühen.

Hiernach enthält die Substanz 1) 13,8 % H_2O , dagegen 2) 7,7 % H_2O , während der Magnesiagehalt der getrockneten Substanzen derselbe ist, nämlich bei 1) 1,43 %, bei 2) 1,40 %. Die Magnesia zeigte einen ganz schwachen Stich in's Gelbliche, enthielt also eine Spur Eisen. Wenn diese Bestimmungen auch nur als vorläufige gelten sollen, so zeigen

sie doch deutlich, dass nach beiden Methoden dieselbe Verbindung, allerdings mit verschiedenem Krystallwassergehalt, erhalten wird. Die Mutterlauge der Schmiedeberg'schen Krystalle giebt, weiter eingedampft, endlich einen amorphen, gummiähnlichen, in Wasser leicht löslichen Rückstand, der noch viel Eiweiss enthält, ebenso wie die Mutterlauge von den anderen Krystallen.

Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens, welches ich der Kürze halber einfach als „Alkoholdialyse“ bezeichnen will, lassen sich auch noch andere Eiweissverbindungen krystallinisch darstellen. Wenn man den bei 35° bereiteten wässrigen Auszug der Paranuskrystalloide erkalten lässt, so scheidet sich allmählich eine ölartige Masse an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes aus, welche bei weiterer Abkühlung auf 0° noch etwas zunimmt und zu einer körnigen krystallinischen Masse erstarrt. Filtrirt man die obenstehende Flüssigkeit bei 0° ab, und leitet Kohlensäure in das Filtrat, so erhält man keinen Niederschlag, obwohl die Flüssigkeit viel Eiweiss enthält. Die durch Abkühlung ausgeschiedene Masse löst sich in Wasser nicht ganz klar, wohl aber auf Zusatz einer Spur Natron, und diese Lösung giebt mit Kohlensäure einen starken, undeutlich krystallinischen Niederschlag, der sich mit kohlensäurehaltigem Wasser gut auswaschen lässt.

1,140 Grm. desselben verloren bei 110° 0,062 Grm. und hinterliessen beim Glühen nur 0,001 Grm. Asche = 0,09 % der getrockneten Substanz.

Wurde die wässrige Lösung der Paranuskrystalloide der Alkoholdialyse unterworfen, so schieden sich schön körnig krystallinische Massen ab, welche, wie oben beschrieben, gewaschen und getrocknet wurden. Die Wasser- und Aschebestimmung gab folgende Werthe:

1,344 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,208 Grm. H_2O = 15,5 % und hinterliessen beim Glühen 0,0773 Grm. Na_2CO_3 = 0,04521 Grm. Na_2O = 3,98 %.

Berechnet man aus dieser Zahl die Menge Eiweiss, welche in der bei 110° getrockneten Verbindung mit 1 Mol. Na_2O (62 Thele.) verbunden ist, so findet man 1496 Thele.,

während sich aus den beiden oben angeführten Analysen der Magnesiaverbindungen die Zahlen 2757 und 2817 für 1 Mol. MgO (40 The.) ergeben. Diese Zahlen stehen nahezu in dem Verhältniss von 1:2 und würden bedeuten, dass in dem Molekül des Eiweisses unter den eingehaltenen Bedingungen doppelt so viel Wasserstoffatome durch Natrium, wie durch Magnesium vertreten werden.

Zur Rechtfertigung der Bezeichnung „Alkoholdialyse“ für das eingeschlagene Verfahren möge die Beobachtung dienen, dass in allen Fällen, wo darauf geprüft wurde, in der alkoholischen Aussenflüssigkeit stickstoffhaltige Substanzen angetroffen wurden, dass mithin eine Diffusion aus der wässrigen in die alkoholische Flüssigkeit wirklich stattgefunden hatte. Vielleicht sind auf diese Weise Substanzen entfernt worden, welche durch ihre Anwesenheit die Krystallisation der Eiweissverbindungen erschweren.

Bei Anstellung der mitgetheilten Versuche habe ich mich der dankenswerthen Unterstützung der Herren Arthur Ernst und Fritz Gräger zu erfreuen gehabt.

Schliesslich will ich noch darauf hinweisen, dass die Alkoholdialyse auch bei der Analyse eiweisshaltiger thierischer Flüssigkeiten gute Dienste zu leisten verspricht. Herr John Haycraft aus Brighton stellte auf meine Veranlassung Versuche an, den Harnstoff auf diese Weise im Blute zu bestimmen. Er unterwarf Hundeblood in etwa 4 Mm. dicker Schicht der Alkoholdialyse, wobei dasselbe nach einigen Stunden fest wurde; die feste Masse wurde sorgfältigst von der Membran abgelöst, mit etwas Wasser zerrieben und nochmals in den Apparat gebracht. Nunmehr backte die Masse nicht mehr zusammen und konnte durch einfaches Aufgiessen von wenig Wasser und Dialysiren gegen neue Mengen Alkohol ausgewaschen werden. Die alkoholischen Diffusate wurden mit Oxalsäure versetzt und auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur eingedampft, der Rückstand mit Petroleumäther gewaschen, sodann in Wasser gelöst, mit kohlen-saurem Kalk eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, und im Rückstande von dieser Lösung der Harnstoff nach Bunsen bestimmt. In einem Falle wurden in

100 Cc. Hundeblood 0,058 Grm. Harnstoff gefunden, also bedeutend mehr, als z. B. Picard im menschlichen Blute fand (0,016 in 100 Thle.). Selbstverständlich war in anderen Versuchen nicht verabsäumt worden, die Gegenwart des Harnstoffs durch die charakteristische Probe mit Salpetersäure nachzuweisen, wozu 10—30 Cc. Blut ausreichen.

Mit der Fortsetzung der beschriebenen Versuche bin ich noch beschäftigt.

Leipzig, den 24. April 1879.

Ein vereinfachtes Gasometer;

von

G. Attenkofer.

Im Gegensatz zu den bisherigen Gasometern für Laboratorienzwecke ist dieses so construirt, dass es sich sehr leicht transportiren lässt und auch eine weniger schonende Behandlung verträgt. Soll das Gasometer mit Wasser gefüllt werden, so öffnet man den Hahn *A*, bringt ihn mit einer Wasserleitung in Verbindung und lässt die Luft durch den Hahn *B* entweichen (Fig. 1). Das Gasometer lässt die Luft vollständig durch Wasser verdrängen.

Will man das betreffende Gas einleiten, so geschieht dies durch den Hahn *B*; bei *A* setzt man eine Kautschukröhre an, so dass sie mit dem Rohr *C* eine Hebevorrichtung bildet. Ganz constant füllt sich das Gasometer. Ist die Füllung beendet, so wird *B* geschlossen; *A* bleibt offen, und der hier angebrachte Schlauch wird in ein Gefäss mit Wasser gesteckt, wodurch die Veränderung des Gas-

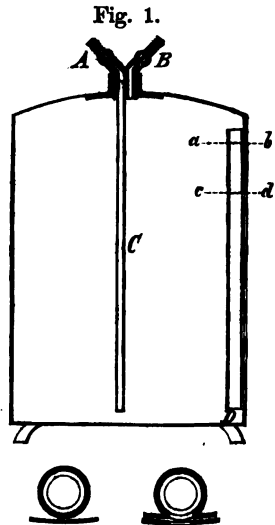


Fig. 2. Fig. 3.

druckes in Folge der Temperatur ohne Einfluss auf die Gasometerwandung bleibt. Beim Ableiten des Gases bringt man statt der einfachen Kautschukröhre eine Wasserleitung an, deren Druck man selbst reguliren kann, und wonach sich auch die Ausflussgeschwindigkeit des Gases richten wird.

Den Wasserstand kann man durch Schlitze in der Gasometerwand an der Röhre *D* ablesen, deren Fassung (in vergrößertem Maassstabe) Fig. 2 als Schnitt nach *a—b* und Fig. 3 als Schnitt nach *c—d* erklären.

München, März 1879.

Ueber die Entstehung von Hexamethylbenzol aus Aceton;

von H. Greene.¹⁾

Durch die Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Aceton bei hoher Temperatur (am besten in eisernen Flaschen) wird eine Reihe von gasigen Kohlenwasserstoffen erzeugt, welche nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ zusammengesetzt sind. Durch Einleiten derselben in Brom und Fractioniren der isolirten Bromide wurden Aethylen- und Propylenbromid nachgewiesen.

Unter den bei obiger Reaction gebildeten öligen Produkten ist Mesitylen auffallender Weise nicht vorhanden, dagegen ist darin ziemlich reichlich das Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, enthalten, dasselbe, dessen Entstehung von Le Bel und Greene²⁾ bei der Zersetzung von Methylalkohol durch Chlorzink beobachtet ist. — Dieser Kohlenwasserstoff scheint sich viel häufiger, als man bisher angenommen hat, bei der trocknen Destillation von Kohlenstoffverbindungen zu bilden. Da derselbe zur Mellithsäure in naher Beziehung steht, so ist, in Hinblick auf die Bildung dieser Verbindung im Erdinnern, die obige Entstehung des Hexamethylbenzols von Interesse.

¹⁾ Auszug aus Compt. rend. 87, 931.

²⁾ Compt. rend. 87, 260.

Ueber die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei
fehlendem Sauerstoff;

von

M. Nencki.



Im 16. Bande dies. Journ. S. 266 veröffentlichte J. W. Gunning eine Reihe interessanter Versuche, deren Ergebniss er dahin resumirt, dass die Fäulniss in zugeschmolzenen Glasapparaten bei Sauerstoffausschluss entweder gar nicht eintritt, oder, wenn eingetreten, nach einiger Zeit gänzlich aufhört. Hieran knüpft er die Bemerkung, dass wenn der Luftausschluss durch hermetische Schliessung der Apparate bewirkt wird, dann meine Behauptung, — dass lebende Organismen bei Luftausschluss Zersetzung grosser Mengen organischer Substanzen nicht nur hervorrufen, sondern auch vollenden können — für die Fäulnissprocesse nicht zutrifft. Allerdings sind aber Sauerstoffausschluss und hermetische Schliessung der Apparate zwei verschiedene Dinge, wenn auch Gunning sie als gleichbedeutend zu betrachten geneigt ist. Die Versuche von Jeanneret¹⁾, auf die ich die obige Behauptung stützte, sind in meinem Laboratorium ausgeführt worden. Ich habe selbst die von Jeanneret erwähnte Versuchsordnung erprobt und hatte keinen Grund, an der Zuverlässigkeit derselben zu zweifeln. Bei Fäulnissversuchen, in welchen die Gasentwicklung über 4 Wochen dauerte, stieg das Quecksilber nach Aufhören desselben in dem Ableitungsröhr zurück, als Zeichen, dass der Gummistöpsel luftdicht schloss. Von Eindringen einer irgend nennbaren Menge Sauerstoff in den Kolben konnte nicht die Rede sein. Wenn daher in den Versuchen Gunning's die Fäulniss entweder gar nicht eintrat, oder, wenn eingetreten, bald aufhörte, so wurde es mir allerdings sehr wahrscheinlich, dass die Art des Verschlusses in seinen Versuchen die Ursache davon war. Gunning experimentirte in zugeschmolzenen Glas-

1) Dies. Journ. [2] 16, 353.

gefässen, aus denen meistens die Luft vorher durch Auspumpen entfernt wurde. Die Bedenken, die sich gegen eine derartige Versuchsanordnung erheben lassen, — dass nämlich ein solcher Verschluss das Entweichen irgend welchen flüchtigen Stoffes, dessen Anhäufung über ein gewisses Maass die Bacterien tödten oder unwirksam machen könnte, verhindert, — werden von Gunning erwogen, als gering bezeichnet, aber nicht ganz geleugnet. Ein anderes Bedenken betrifft die Infectionsorganismen. Ich habe mehrfach beobachtet, dass sehr bewegliche Bacillen in fäulnissfähige Lösung bei Luftausschluss gebracht, sehr bald ihre Beweglichkeit verloren und zu Boden fielen, während die Nährlösung klar und ohne jedes Zeichen putrider Zersetzung blieb. Es war möglich, dass die von Gunning zur Inficirung verwendeten Tropfen von faulem Eiweiss wohl lebensfähige Luftspaltpilze, aber keine frischen, bei Luftausschluss lebensfähigen Keime enthielten. Gelegentlich der Versuche Jeanneret's habe ich gesehen, dass ausnahmslos bei Luftausschluss Fäulniss sich einstellte, wenn zur Inficirung ein Stückchen frisches Ochsenpankreas oder einige Tropfen des aus der Drüse ausgepressten Saftes verwendet wurden. Ich habe daher zunächst die Versuche Gunning's auf folgende Weise wiederholt:

Ein etwa 1 Ctm. weites Glasrohr wurde an einem Ende zu einer annähernd 50 Cctm. fassenden Kugel ausgeblasen,

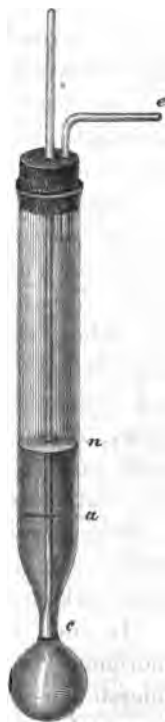
Fig. I. sodann die Kugel bis etwas über die Hälfte mit einer fäulnissfähigen Flüssigkeit gefüllt. Als solche benutzte ich entweder pankreatischen Saft, gewonnen durch Pressen durch ein Tuch von frischer, klein zerhackter Ochsendrüse, die mit Wasser zu einem Brei angerührt worden, oder auch 2 % Leim oder Eiweisslösungen, denen einige Tropfen des obigen pankreatischen Saftes zugesetzt wurden. Wie aus meinen früheren Publicationen bekannt, enthält die Pankreasdrüse lebender Thiere in ungeheurer Anzahl die Keime der Fäulnissorganismen. Hierauf wurde der Apparat bei *b* (siehe Fig. I) an der Gaslampe eng ausgezogen und das offene Ende (*c*) mit einem Körting'schen Aspirator verbunden. Während des Saugens



tauchte die Kugel (a) in ein auf 40° erwärmtes Wasserbad, und die in ihr enthaltene Flüssigkeit befand sich beständig in heftigem Sieden. Nach 15—20 Minuten lang dauerndem Kochen wurde während des Saugens mit einer spitzen Flamme bei (b) der Apparat zugeschmolzen. Ich erhielt so vollkommen luftleere Wasserhammer, die kräftig an die Wand anschlügen und in denen die Flüssigkeit durch die Handwärme zum Sieden gebracht wurde. 8 Stück so beschickter Apparate wurden einige Tage bis 3 Wochen lang in 40° warmem Wasserbade gelassen. Ausnahmslos trat überall Fäulniss ein. Die Flüssigkeiten wurden stinkend, trübe und in allen war ein geringer Druck vorhanden. Ein grosser Theil des Eiweisses wurde zersetzt, und ausser Peptonen und Amidosäuren enthielt die Lösung verhältnissmässig viel flüchtige Fettsäuren als Ammoniaksalze und Indol. Constant war der Druck und auch die Menge der gebildeten Spaltpilze grösser in denjenigen Proben, in welchen nur pankreatischer Saft enthalten war. Die hier auftretenden Fäulnisorganismen sind auf Taf. I, Fig. 1 abgebildet.

Das gleiche Resultat, nämlich Eintreten der Fäulniss bei vollkommenem Sauerstoffausschluss habe ich durch folgende Versuchsanordnung constatiren können. Ein Gefäss, das in Fig. II im Durchschnitte abgebildet ist, ähnlich dem, das Bunsen zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten des Ammoniaks im Wasser angewendet hat, wurde etwa bis zur Höhe (a) mit frischem pankreatischem Saft gefüllt; hierauf mit dem doppelt durchbohrten Kautschukkorke verschlossen. Durch die eine Oeffnung des Korkes geht ein Glasstab, der unten bei (c) mit einem gut in die Verjüngung passenden, eingeschliffenen Stöpsel endet. In der zweiten

Fig. II.



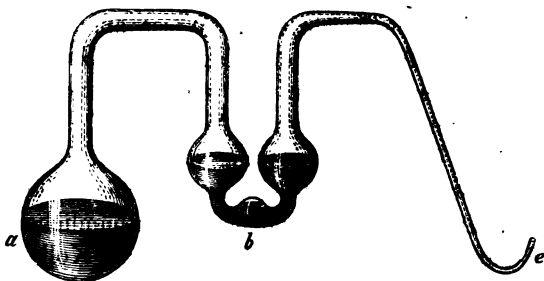
Oeffnung befindet sich ein rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen Ende (e) mit der Luftpumpe verbunden wird. Während des

Saugens befindet sich die Kugel des Apparates im lauwarmen Wasserbade, und der Glasstab wird so weit hinausgeschoben, dass der eingeschlifene Stöpsel etwa in der Höhe von (a) zu stehen kommt. Sobald die Luft entfernt ist, was man an dem stossweisen Aufkochen und Anschlagen der Flüssigkeit an die Wände des Gefässes erkennt, wird durch vorsichtiges Drehen der Glasstab hinuntergedrückt, bis durch den Stöpsel die in der Kugel befindliche Flüssigkeit hermetisch abgeschlossen ist. Sodann wird während des Aspirirens mittelst einer spitzen Flamme bei (e) das Rohr zugeschmolzen und nach dem Erkalten das zugeschmolzene Ende in einer concentrirten, soeben bereiteten alkalischen Pyrogalllösung abgebrochen. Nachdem hinreichend, bis etwa zu der Höhe (n) Pyrogalllösung eingetreten ist, wurde das Rohr (e) von Neuem zugeschmolzen. In den, in der Kugel abgeschlossenen pankreatischen Saft, nachdem er sauerstofffrei geworden, ist jedes Eindringen des atmosphärischen Sauerstoffs unmöglich. Ueberdies, falls der Glasstöpsel nicht hermetisch schliessen sollte, würde sich die Pyrogalllösung mit der in der Kugel befindlichen Flüssigkeit vermischen und bei der ausgezeichnet antiseptischen Wirkung der ersteren jede Fäulniss sofort aufhören müssen. Ich habe Fäulnissversuche mit diesem Apparate öfters angestellt und regelmässig gesehen, dass schon nach 24stündigem Stehen bei 40° die in der Kugel befindliche Flüssigkeit von Spaltpilzen erfüllt war und nach zweitägiger Digestion das Eiweiss in peptonartige Materien, Ammoniak und flüchtige Fettsäuren übergeführt wurde und einen eigenthümlichen, fauligen Geruch verbreitete, durchaus gleich demjenigen, wie er in verschiedenen, stinkenden, pathologischen Flüssigkeiten, wie Abscessen, Eiterheerden und Exsudaten, wo nachweislich keine Luft Zutreten kann, vorkommt.

In einer dritten Versuchsreihe suchte ich eine derartige Anordnung zu treffen, dass die Fäulniss bei vollkommenem Sauerstoffausschluss verlaufen, und doch die gebildeten Fäulnissprodukte entweichen konnten. Ich glaube, diesen Zweck durch einen Apparat erreicht zu haben, dessen beigegebene Abbildung (siehe Fig. III) ohne weitere Erklärung verständ-

lich ist. Die Beschickung des Apparates geschah wie folgt: Durch Eintauchen des Endes (e), das zweckmässig vorher an drei bis vier Stellen verjüngt ausgezogen wird, in frischen

Fig. III.



pankreatischen Saft und gleichzeitiges Erwärmen des etwa ein Liter fassenden Kolbens (a) wurde die Luft ausgetrieben und der Kolben etwa zu zwei Drittel mit der fäulnissfähigen Flüssigkeit gefüllt, hierauf das Ende (e) mit der Luftpumpe verbunden und der Apparat, wie in den früheren Versuchen, vollkommen luftleer gemacht. Noch während des Saugens würde das Rohr bei (e) zugeschmolzen und durch Abbrechen des zugeschmolzenen Endes in reinem Kohlensäure- oder Stickstoffgas der luftlere Apparat damit gefüllt, sodann das Ende in der Stickstoffatmosphäre zugeschmolzen, wiederum in einer alkalischen concentrirten Pyrogallollösung abgebrochen und durch Erwärmen des Apparates ein Theil des Stickstoffs herausgetrieben, bis die beiden Kugeln des U-förmigen Rohres (b) etwa zur Hälfte mit der Pyrogallollösung gefüllt wurden. Nunmehr wurde der Kolben (a) im Wasserbade bei 40° gelassen, während das Ende (e) in Quecksilber tauchte. Durch diesen Apparat wurde jeder Verschluss mittelst Kautschuk vermieden. Um dem Vorwurf zu entgehen, dass das Eintauchen der Spitze (e) in Quecksilber nicht hinreichend vor Luftzutritt schützte, befindet sich in dem U-Rohr die alkalische Pyrogallollösung, die ausserdem als Index für die Zuverlässigkeit des Verschlusses diente. Die hinzutretende Luft würde die klare, gelbbraunliche Lösung sofort dunkel gefärbt haben. Drei mit diesem Apparate

auf obige Weise angestellten Versuche haben constant eine starke Gasentwicklung und alle die charakteristischen Produkte der Eiweissfäulniss gegeben. Als Beispiel möge folgender Versuch dienen. 500 Ccm. Pankreasflüssigkeit, von welcher 5 Ccm. 0,1058 Grm. trocknes Eiweiss enthielten, wurden auf die oben beschriebene Weise am 16. November 1878 aufgestellt. Am folgenden Tage starke Gasentwicklung. Die entweichenden Gasblasen sind sehr stinkend, angezündet verpuffen sie und enthalten viel Wasserstoff. Am 24. November hörte die Gasentwicklung auf. Am 26. wurde der Kolben geöffnet und die Fäulnissorganismen mikroskopisch untersucht. Die hier vorgefundenen eigenthümlichen Formen sind auf Taf. I, Fig. 2 abgebildet. Die im Kolben enthaltene Flüssigkeit, von stark fauligem, ammoniakalischem Geruch und alkalischer Reaction coagulirt nicht beim Kochen. Mit Kupfersulfat und Natronlauge versetzt zeigt sie die für Peptone charakteristische Biuretreaction. Ich erhielt aus der faulenden Flüssigkeit 0,0472 Grm. pikrinsaures Indol, daneben viel flüchtige Fettsäuren, und wenn der Säuregrad auf die Buttersäure bezogen wird, die den Hauptbestandtheil ausmachte, 26 % von dem Gewichte des trocknen Eiweisses; ausserdem viel Ammoniak, wenig Leucin und kein Tyrosin.

Wie aus dem Mitgetheilten ersichtlich ist in allen von mir angestellten Versuchen, wo von Anwesenheit oder Zutritt von Sauerstoff nicht die Rede sein kann, regelmässig Fäulniss eingetreten. Dieses Ergebniss steht in Widerspruch mit den Ergebnissen Gunning's, welcher in Hefeabkochung, Bouillon und Fleisch, nachdem dieselben mit einem Tropfen faulendem Erbsen- und Eiweisswasser inficirt, sodann luftleer in zugeschmolzenen Kölbchen aufbewahrt wurden, die Fäulniss gänzlich ausbleiben sah. Uebereinstimmend dagegen mit ihm habe ich gesehen, dass in zugeschmolzenen oder hermetisch geschlossenen Gefässen die Fäulniss früher oder später aufhört. Man sieht, dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit vollkommen klar wird. Da die entstandenen Gase nicht entweichen können, so liegen die gebildeten Mikroorganismen am Boden des Gefässes, und der Gasdruck wird nach längerem Stehen nicht stärker. Ich zweifle nicht daran, dass

die Ursache des Aufhörens der Fäulniss hier in der Anhäufung flüchtiger Produkte über ein gewisses Maass hinaus zu suchen ist.

Die neueren Untersuchungen haben gezeigt, wie zahlreich und mannichfaltig die Spaltungsprodukte der Proteinsubstanzen durch die Fäulniss sind. Während z. B. bis vor Kurzem das Tyrosin als das einzige aromatische Spaltungsprodukt des Eiweisses bekannt war, wurden Indol, Skatol, Phenol, Kresol, Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure als Produkte der Eiweissfäulniss bis jetzt isolirt; aus Leim erhielt ich allem Anscheine nach eine aromatische, dem Aldehydcollidin isomere Base. Nicht minder zahlreich wird jedenfalls die Anzahl der im Verlaufe der Eiweissfäulniss aus der Gruppe der Fettkörper entstehenden Produkte sein. Von Indol und Phenol ist es bekannt, dass sie fäulnisswidrig sind; auch werden sie dabei in solchen Mengen gebildet, die hinreichend sind, jede Fäulniss zum Stillstand zu bringen. Phenol und Indol entstehen aus dem Leime nicht; da aber in Leimlösungen in zugeschmolzenen Gefässen die Fäulniss nach einiger Zeit aufhört, so bin ich der Ansicht, dass auch hier bis jetzt nicht isolirte, antiseptische Materien entstehen müssen. Beim Oeffnen der mit Leimlösungen gefüllten und der Fäulniss bei Luftausschluss überlassenen Kölbchen macht sich ein widriger, altem fauligem Käse ähnlicher Geruch bemerkbar. Nach alledem halte ich dafür, dass ähnlich wie bei den höher organisirten Wesen auch bei den Spaltpilzen ihre eigenen Ausscheidungsprodukte für sie Gifte sind. Unser Verfahren, bei Ausschluss von Sauerstoff Eiweiss der Fäulniss zu überlassen, jedoch so, dass die Gase und flüchtigen Fäulnissprodukte entweichen können, sind alle derart, dass der letzteren Bedingung nur sehr unvollkommen Rechnung getragen wird, und diesem Umstande ist es gewiss auch zum Theil zuzuschreiben, dass die Fäulniss bei Luftausschluss langsamer als in offenen Gefässen verläuft. Es wäre ein kindlich-naiver Standpunkt, zu verlangen, dass durch Aussaat einiger Tropfen, wo uns das Alter und Entwicklungsstadium der darin enthaltenen Organismen nicht bekannt sind, auch unter den ungünstigsten

Verhältnissen nothwendig Fäulniss eintreten muss. Je mehr unsere Kenntnisse über die Lebensbedingungen der Spaltpilze fortschreiten werden, um so mehr wird es sich herausstellen, dass das Aufkommen und Gedeihen derselben an ganz bestimmte, jetzt anscheinend gleichgültige Bedingungen geknüpft sind. Die von mir angestellten Versuche, wo der Luftzutritt durch Quecksilber und Pyrogalllösung abgesperrt war, und jeder Korkverschluss vermieden wurde, bestätigen aber die Resultate Jeanneret's. Sobald die flüchtigen Fäulnissprodukte entweichen können, wird das Eiweiss zersetzt unter Bildung der für die Fäulniss charakteristischen Produkte und in gleichen Mengen, wie Jeanneret sie gefunden hat. Die Ursache, weshalb in einigen Versuchen Gunning's die Fäulniss gänzlich ausblieb, scheint mir darin zu liegen, dass wenn auch, wie Gunning angiebt, in dem inficirenden Tropfen fast alle Bacterienformen repräsentirt waren, der Tropfen doch nicht diejenigen Formen der Spaltpilze oder deren Keime enthalten konnte, welche des Sauerstoffs zu ihrem Leben und zur Zersetzung der Nährlösung nicht bedürfen. In meiner Arbeit über den chemischen Mechanismus der Fäulniss¹⁾ habe ich bereits angegeben, dass nicht alle Formen der Spaltpilze bei Luftausschluss leben können. Gelegentlich einer Untersuchung, welche vor zwei Jahren in meinem Laboratorium Herr Dr. Kauffmann in der Absicht unternommen hat, nur eine von den verschiedenen Formen der Spaltpilze zu isoliren und dann ihre Entwicklungsgeschichte untersuchen zu können, habe ich gesehen, dass z. B. die 10 bis 20 Mikrometer langen Bacillen, welche an der Oberfläche faulender Flüssigkeit auftreten und durch ihre schlangenartige Eigenbewegung sich auszeichnen, zu ihrem Leben absolut des Sauerstoffs, wenn auch in geringen Mengen, bedürfen. Man findet sie daher auch öfters in losè verschlossenen, bei gewöhnlicher Temperatur faulenden Eiweisslösungen. Diese Bacillen sind verhältnissmässig am leichtesten frei von Coccen, Mikrobacterien und anderen Spaltpilzformen zu erhalten. Bringt man nun mehrere Tropfen einer Flüs-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 17, 124.

sigkeit, die bei der mikroskopischen Untersuchung nur die Bacillen enthielt, in verdünnte Eiweisslösungen bei Luftausschluss, so tritt, falls die Lösung durch vorheriges Auskochen von Sauerstoff befreit wurde, keine Fäulniss ein. Enthielt die Nährlösung gelösten Sauerstoff, so tritt schwache Gasentwicklung ein, bis der Sauerstoff vollkommen verbraucht worden. Man sieht dann, dass die Spaltpilze zu Boden fallen, die Flüssigkeit sich klärt; die Fäulniss hört für immer auf. Auch die Mikrobakterien, meistens kurze, ovale Stäbchen von 2—5 Mikrometer Länge — die gewöhnliche Form der Fäulnissorganismen — sind Luftspaltpilze. Sie befinden sich gewöhnlich an der Oberfläche faulender Flüssigkeiten, wobei sie sich durch Quertheilung vermehren und die charakteristischen Kettformen (*Bactéries articulées Béchamp's*) bilden. Frisches Ochsenpankreas enthält allem Anscheine nach die Keime auch dieser Mikrobakterien. Bei Luftausschluss bewirken sie Fäulniss; jedoch vermehren sie sich alsdann nicht durch Quertheilung, sondern sie treiben Sporen und erscheinen dann als die sogenannten Köpfchenbakterien. Zu den anaëroben Formen par excellence gehören die Coccen, wenn auch wohl hier nur Luftformen vorkommen mögen, die jedoch mit unseren jetzigen Hilfsmitteln von den anaëroben Formen nicht zu unterscheiden sind. Schon vor 16 Jahren hat Pasteur¹⁾ den Unterschied zwischen der Fäulniss bei Sauerstoffzutritt und Ausschluss hervorgehoben. Es ist ihm, wie auch Jedem, der nach Pasteur sich mit Untersuchungen über die Fäulniss beschäftigte, aufgefallen, dass die Fäulniss in offenen Gefässen, also bei Luftzutritt, sich zunächst durch Auftreten eines zarten Häutchens an der Oberfläche documentirt, das sich allmählich verdichtet und sodann in Fetzen zu Boden des Gefässes fällt. „Dieses Häutchen, sagt weiter Pasteur, dem sich gewöhnlich noch verschiedene Mucors und Mucedineen zugesellen, hindert die Auflösung des Sauerstoffs in der Flüssigkeit, und so macht sie die Entwicklung der Fermentvibrionen möglich. Für die letzteren ist dann das Gefäss wie vor der Sauerstoffzufuhr

1) Compt. rend. 1863, 56, 1189.

verschlossen. Sie können sich sogar in dem auf der Oberfläche schwimmenden Häutchen vermehren, da sie hier vor der zu directen Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs durch die Bacterien und Mucors geschützt sind. Die faulende Flüssigkeit wird auf diese Weise Sitz zweier ganz verschiedener chemischer Processe, die in directem Verhältniss zu der physiologischen Thätigkeit der zwei Arten darin sich ernährenden organisirter Wesen stehen. Einerseits bedingen die Vibrionen, die ohne Zuthun des atmosphärischen Sauerstoffs leben, im Innern der Flüssigkeit die Fermentationsvorgänge, d. h. sie verwandeln die stickstoffhaltige Materie in einfachere, jedoch noch complicirt zusammengesetzte Produkte. Andererseits verbrennen die Bacterien (oder Mucors) diese Produkte und führen sie in die einfachsten binären Verbindungen, wie Wasser, Ammoniak und Kohlensäure über.“

Ich habe vielfach den Verlauf der Fäulniss, sowie das Auftreten und die Entwicklung der sie bewirkenden Spaltpilze bei gewöhnlicher oder Bruttemperatur verfolgt und kann im Allgemeinen die oben citirte Angabe Pasteur's bestätigen. Untersucht man mikroskopisch das an der Oberfläche zuerst sichtbare irisirende Häutchen, so ergibt sich, dass es aus sehr kleinen Kügelchen (Sporen?), in einer homogenen, schleimigen Masse eingebettet, besteht, die sich in kurzer Zeit, noch innerhalb der schleimigen Masse, entweder zu kurzen Stäbchen (Mikrobacterien) oder zu längeren Bacillen gestalten. Die letzteren treten am häufigsten auf, wenn die Flüssigkeit nicht bei 40°, sondern bei gewöhnlicher Temperatur fault. Das Häutchen breitet sich sehr rasch über die ganze Oberfläche aus. Die anfangs in der schleimigen Masse befindlichen Bacterien trennen sich aus einander, werden beweglich, und nun treten die kettenförmigen Stäbchen auf (*Bactéries articulées* Béchamp's). Durchbricht man zu dieser Zeit das Häutchen, so ist der Unterschied in den Formen der Spaltpilze ein wirklich auffallender. Während an der Oberfläche nur die Mikrobacterien oder Bacillen sichtbar sind, zeigt ein aus der Tiefe herausgenommener Tropfen fast nur die Coccen, die entweder einzeln

oder zu zweien, dreien oder als mehrgliedrige Ketten das Gesichtsfeld erfüllen. Die beistehende Zeichnung, Fig. IV, veranschaulicht den Unterschied in der Form der Spaltpilze an der Oberfläche

(A) und in der Tiefe (B) einer faulenden Eiweisslösung. Die

Zeichnung entstammt einer am 21. Mai 1878 aufgestellten Flüssigkeit. Es wurden 2380 Grm. frisches Pankreas und 500 Grm. Muskelfleisch von Fett befreit und klein zerhackt, mit 8 Liter Brunnenwasser übergossen und bis zum 15. October in einem lose zugedeckten Topfe der Fäulniss bei Zimmertemperatur überlassen. Am 2. Juni ist an der Oberfläche eine dicke, mit dünnem

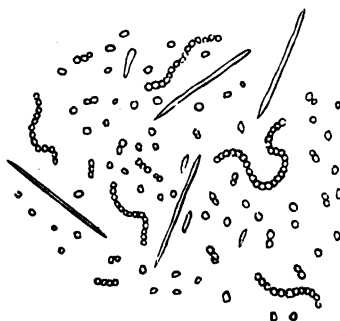
Glasstabe kaum durchzubrechende

Kruste entstanden. Die Flüssigkeit stinkt intensiv. Ein Tropfen von der Oberfläche derselben zeigt fast nur schlangenartig sich bewegende Bacillen von 10 bis 20 Mikrometer Länge (siehe Fig. IV, A). Im ganzen Gesichtsfelde konnte ich kaum ein paar Coccen entdecken, keine Torulaformen. Dagegen der Tropfen (B) aus der Tiefe der Flüssigkeit zeigt fast nur Coccen, meistens einzeln, daneben viele 2-, 3- und mehrgliedrige Coccenformen. Die Grösse der einzelnen

Fig. IV.



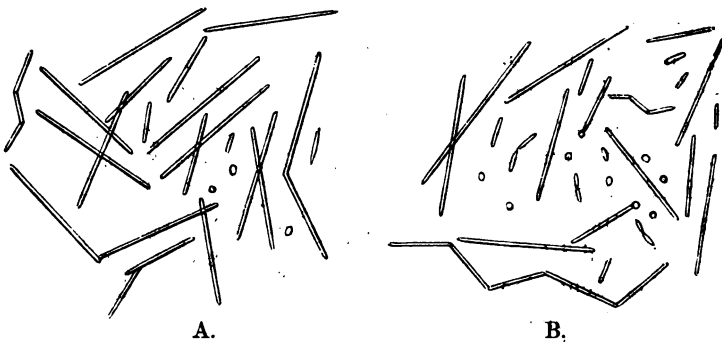
A.



B.

Coccen beträgt durchschnittlich 1 Mikrometer im Durchmesser. Mit der Zeit bricht die an der Oberfläche befindliche Kruste, welche allerdings vollkommen den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs zu den tieferen Schichten der Flüssigkeit abschliessen kann. Sie fällt in Fetzen zu Boden und der Luftzutritt ist nicht mehr gänzlich behindert. Demzufolge zeigt auch das mikroskopische Bild durchaus nicht mehr den Unterschied in den Formen der Spaltpilze. Die gleiche Flüssigkeit am 28. Juni, also 26 Tage später, mikroskopisch untersucht, zeigte folgendes Bild: siehe Fig. V, A an der Oberfläche, B in der Tiefe. An der Oberfläche sehr bewegliche, meistens 20 Mikrometer lange Bacillen, wenig Mikrobakterien von 2—5 Mikrometer Länge. In der Tiefe viele Mikrobakterien, sowie Bacillen, daneben Coccen von 0,5—3 Mikrometer im Durchmesser. Keine Torulaformen. Die Bacterien lebhaft beweglich. — In noch späteren Stadien

Fig. V.



der Fäulniss existirt ein Unterschied zwischen der Oberfläche und der Tiefe nicht mehr. Man findet überall gleichmässig Mikrobakterien, Bacillen und kleine Kägelchen vertheilt. Höchstens auf dem Boden des Gefässes finden sich überwiegend Coccen neben den sogenannten Köpfchenbacterien, die ich als anaerobie Form der Stäbchen betrachte. Ich erhielt aus dieser Flüssigkeit, als sie am 15. October verarbeitet wurde, 0,31 Grm. Skatol, die gleiche Substanz, welche Brieger aus menschlichen Excrementen isolirte.

Ganz ähnlich gestaltet sich das Bild, wenn die Eiweisslösung statt bei gewöhnlicher Temperatur bei 40° mit Pankreas fault. Nur ist der Verlauf ein viel rascherer. Den Unterschied in der Form der an der Oberfläche und in der Tiefe lebenden Spaltpilze sieht man am deutlichsten am zweiten bis vierten Fäulnisstage, und schon öfters nach acht-tägiger Fäulnis sind die Bacterien in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt.

Ich habe schon oben angedeutet, dass die Coccen diejenige Form der Spaltpilze sind, welche bei Luftausschluss zu leben vermögen. In allen vorhin angeführten Versuchen, wo ich entweder in luftleeren, zugeschmolzenen Glaskölbchen oder bei Ausschluss des Sauerstoffs Proteinsubstanzen der Fäulnis überliess, habe ich regelmässig gesehen, dass die Coccusformen bei Weitem die überwiegende Menge der geformten Fermente ausmachen. Auf Taf. I, Fig. 1 habe ich die Spaltpilze, welche im zugeschmolzenen Kölbchen bei Luftausschluss entstanden sind, abgebildet. Fig. 2 auf gleicher Tafel stellt die eigenthümlichen Formen dar, welche in dem auf Seite 341, Fig. 3 abgebildeten Apparate bei Sauerstoffausschluss nach 8 Tagen entstanden sind. Ausser den kleinsten Coccen sieht man hier solche von 3—5 Mikrometer im Durchmesser mit stielartigen Fortsätzen. Manchmal hängen an einem Stiel je zwei der grossen Coccen, so dass das Ganze das Aussehen einer Hantel hat. Diese grösseren Coccen sind homogen, blassgelb, ohne körnigen Inhalt. Die Coccen und Köpfchenbacterien treten so regelmässig bei fehlendem oder ungenügend vorhandenem Sauerstoff auf, dass sie mit Sicherheit als eine anaërobie Form der Spaltpilze aufzufassen sind.

Als einen ferneren Beweis und zugleich als Beitrag zur Kenntniss der Lebensbedingungen der anaëroben Coccen will ich hier folgenden von Dr. Kauffmann ausgeführten Versuch anführen. Die Anordnung desselben war die gleiche, wie sie Jeanneret¹⁾ in seinen Versuchen über Fäulnis bei Luftausschluss getroffen hat. Am 10. März 1878 wurden

¹⁾ Dies. Journ. [2] 15, 353.

350 Nencki: Ueber d. Lebensfähigkeit der Spaltpilze

230 Grm. Gelatine als 10% Lösung durch längeres Kochen in einem Kolben zunächst von absorbirter Luft befreit. Sodann wurde der Stöpsel gelüftet, zu der siedend heissen Lösung 10 Grm. ein Tag altes Pankreas zugefügt und der Stöpsel gleich wieder aufgesetzt. Nach langsamer Abkühlung des Kolbens wurde derselbe in ein auf 40° erwärmtes Wasserbad gebracht. Erst am dritten Tage, am 13. März, begann sich die Lösung zu trüben und eine sehr schwache Gasentwicklung trat ein, so dass bis zum 21. März nur 33 Cctm. Gas entwickelt wurden. Das Gas war nicht brennbar und bestand fast nur aus Kohlensäure. Am 22. März stellte sich plötzlich eine starke Gasentwicklung ein, so dass von jetzt an täglich das Gas zur Untersuchung aufgefangen wurde. Eine vollständige Gasanalyse konnte nicht ausgeführt werden, und wurden nur die relativen Mengen der von Kalilauge absorbirbaren und nicht absorbirbaren Mengen bestimmt; jedoch bestand das nicht absorbirte Gas fast nur aus Wasserstoff. Folgende Tabelle zeigt die Menge des täglich aufgefangenen Gases.

Datum.	Aufgefangene Gasmenge in Ccm.	Nicht absorbirt.	Absorbirt in %.	Nicht absorbirt in %.
März 22.	38,5	1,0	97,41	2,59
„ 23.	64,5	4,8	92,41	7,59
„ 24.	59,5	11,1	81,34	18,66
„ 25.	47,5	10,5	77,90	22,10
„ 26.	51,8	12,2	76,45	23,55
„ 27.	54,8	5,2	90,52	9,48
„ 28.	46,8	0,8	98,30	1,70
„ 29.	58,0	0,4	99,32	0,68
„ 30.	39,8	0,1	99,75	0,25

Das an folgenden Tagen aufgefangene Gas wurde durch Kalilauge völlig absorbirt. Die Gasentwicklung dauerte bis zum 12. April, also 27 Tage. Sodann stieg das Quecksilber in dem Ableitungsrohr zurück und am 17. April wurde die Flüssigkeit chemisch und mikroskopisch untersucht. Hervorzuheben ist, dass im Gegensatz zu Jeannerot, welcher bei der Gelatinefäulniss nur minimale Mengen durch Kali nicht

absorbirbarer Gase fand, hier sehr viel Wasserstoff, bis zu 23 %, entstand. Die intensiv stinkende Flüssigkeit von alkalischer Reaction wurde filtrirt. Auf dem Filter bleibt ein schwarzbrauner Rückstand, aus den gebildeten Spaltpilzen bestehend. Spärliche kürzere und längere Stäbchen, vereinzelte Köpfchenbacterien. Die Hauptmenge aber bilden Kugelbacterien, sowohl vereinzelt, als auch zu zwei-, vier- und mehrgliedrigen Ketten vereint. Die filtrirte klare Flüssigkeit (2670 Grm.) wird in einer tubulirten Retorte mit einer Lösung von 250 Grm. Barythydrat versetzt und destillirt. Das in Salzsäure aufgefangene Destillat ergab 14,13 Grm. Stickstoff = 17,15 Grm. Ammoniak oder 7,46 % NH_3 von dem Gewichte der angewandten Gelatine. Nach Ausfällung des Baryts im Retortenrückstande und Destillation mit SO_4H_2 wurden die flüchtigen Fettsäuren isolirt. Sie bestanden vorwiegend aus Essigsäure. Wird der Säuregrad auf die letztere bezogen, so wurden von dem Gewichte der Gelatine 24,43 % Essigsäure erhalten. Aus der von Ammoniak und Säure freien Lösung wurden ausser peptonartigen Materien noch 11 Grm. Glycocoll erhalten.

Es ergibt sich hieraus, dass die bei Luftausschluss lebensfähigen Coccen der Siedhitze widerstehen können, und ich könnte kaum ein schöneres Beispiel dafür anführen, dass die Spaltpilze bei Luftausschluss Zersetzung grosser Mengen organischer Substanz nicht nur hervorrufen, sondern sie auch, wie bei Luftzutritt, vollenden können. Alle meine Versuche bestätigen die Ansicht Pasteur's, dass die Mikroorganismen ohne freien Sauerstoff leben können und eben deshalb die Gährung und die Fäulniss hervorrufen. Der angeführte Versuch mit Gelatine, sowie die oben mitgetheilten Versuche stellen es ausser allen Zweifel, dass sobald die zur Aussaat benutzten Keime der Spaltpilze frisch und jung sind, und die Möglichkeit für das Entweichen der flüchtigen Fäulnissprodukte geboten ist, regelmässig die Fäulniss eintreten muss. Auf welche Weise die Zersetzung der Proteinsubstanzen bei Luftausschluss geschieht, habe ich in meiner Abhandlung: „über den chemischen Mechanismus der Fäulniss“ gezeigt. Allerdings bin ich der Ansicht, dass

bei der Fäulniss der Proteinsubstanzen bei Luftausschluss Produkte gebildet werden, wie z. B. Glycocoll, Buttersäure, Essigsäure, Phenol, Indol u. s. w., welche nicht weiter in noch einfachere Verbindungen übergeführt werden können. Einige von ihnen, wie z. B. Essig- oder Buttersäure, können erst durch die nur an der Luft lebensfähigen Spaltpilze — mit Hilfe des atmosphärischen Sauerstoffs — zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Die Fäulniss der Proteinsubstanzen ist darin der Alkoholgährung gleich. Aehnlich wie durch die Hefe der Zucker zu Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird und mit der vollständigen Ueberführung des Zuckers in die obigen Produkte die Alkoholgährung vollendet ist, so verhält es sich mit der Fäulniss. Für beide Prozesse ist der Zutritt oder Ausschluss des Sauerstoffs gleichgültig. So wie der aus Zucker entstandene Alkohol durch die nur an der Luft vegetirenden Pilzformen zu Essigsäure und schliesslich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, ebenso werden bei Luftzutritt die durch die Fäulniss gebildeten Fettsäuren, sowie gewisse Amidosäuren durch bestimmte Formen der Spaltpilze zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak verbrannt.

Lässt man Lösungen von Proteinsubstanzen an der Luft faulen, so sind sie gleichzeitig der Einwirkung der anaëroben Formen in der Tiefe der Flüssigkeit und der Luftspaltpilze an der Oberfläche ausgesetzt. So erklärt es sich, weshalb schon in den ersten Stunden der Fäulniss, wo noch viel unzersetztes, in der Siedhitze coagulirendes Eiweiss vorhanden ist, bereits auch die einfachsten Produkte: wie Kohlensäure und Ammoniak sich vorfinden. Ein Theil der entstandenen Kohlensäure und des Ammoniaks rührt jedenfalls von der Thätigkeit der anaëroben Fermente her, da bekanntlich bei der Hydratation der Eiweisskörper stets Kohlensäure und Ammoniak, und zwar im Verhältniss wie 1:2 (Schützenberger) abgespalten werden. Die Produkte, welche aus Eiweiss durch die anaëroben Spaltpilze gebildet werden, entsprechen denen, welche auch durch Schmelzen von Eiweiss

mit Kalihydrat erhalten werden. Der chemische Mechanismus ist in beiden Fällen der gleiche. Dass aber ein anderer Theil der bei der Fäulniss auftretenden Kohlensäure erst durch Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs entsteht, kann leicht auf folgende Weise demonstrirt werden: Ein mit Eiweisslösung und etwas Pankreassaft zur Hälfte gefülltes Kölbchen wird, nachdem es luftleer ausgepumpt worden, zugeschmolzen und der Fäulniss bei 40° überlassen. Nach einigen Tagen ist ein Theil des Eiweisses in Peptone, Amidosäuren, Ammoniaksalze der flüchtigen Fettsäuren und der Kohlensäure, in Indol u. s. w. übergeführt worden. Beim Oeffnen des Kölbchens entweicht nur wenig Gas, das reichlich Wasserstoff enthält. Schmilzt man nun jetzt, wo Luft hinzugetreten, von Neuem das Kölbchen zu, so ist nach mehrtägiger Digestion bei 40° aller Sauerstoff verschwunden, beim Oeffnen des Kölbchens entweicht viel Gas, das vorwiegend aus Kohlensäure besteht.

Wohl nirgends sind die Bedingungen für die Fäulniss bei Sauerstoffausschluss so günstig, als wie im Dickdarme des Menschen und der höheren Thiere. Dass die Fäulniss hier bei völligem Sauerstoffabschluss vor sich geht, halte ich für sehr wahrscheinlich. Mit den Speisen verschluckter atmosphärischer Sauerstoff gelangt nicht bis hierher; er wird bereits im oberen Theil des Dünndarms vollkommen aufgezehrt. Die Dünndarm- und vollends die Dickdarmgase enthalten keine Spur Sauerstoff mehr, wie dies aus verschiedenen Analysen hervorgeht. Dass dem Oxyhämoglobin in den Capillaren der Dickdarmschleimhaut durch die im Lumen des Darmrohres vorhandenen Fäulnissorganismen Sauerstoff entzogen werden könnte, ist nicht wahrscheinlich, wenn ich auch zugeben will, dass der directe Beweis hierfür noch zu liefern ist. Aus den Versuchen Kauffmann's¹⁾ geht aber hervor, dass die das Oxyhämoglobin führenden Blutkörperchen, ähnlich wie Ozon, den Fäulnissorganismen deletär sind. Wenn demnach im Dickdarm der Thiere keine Spur freien Sauerstoffs vorhanden ist, und trotzdem nachgewiesenermaassen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 79.

hier der Hauptsitz der Fäulnisprocesse ist, so haben wir in dem Umstande, dass die Fäulnisprodukte von der Darmschleimhaut aus bald resorbirt werden und so die Anhäufung derselben vermieden wird, einerseits den einfachsten Beweis der Anaërobie der Fäulnisbakterien und andererseits die einfachste Erklärung, weshalb in sauerstofffreien, aber zugeschmolzenen Gefässen die Fäulnis nach einiger Zeit aufhören muss.

Der menschliche Organismus bietet in gewissen pathologischen Verhältnissen einen weiteren Beweis dafür; dass in dem Maasse, als das Entweichen der Fäulnisprodukte behindert ist, der Gang der Fäulnis ausserordentlich verlangsamt, oder auch zum Stillstand gebracht werden kann. Es sind dies Fälle, wo aus verschiedensten Ursachen Ansammlungen von serösen Flüssigkeiten oder Eiter im Körper vorkommen, dort der Fäulnis unterliegen, und indem der angesammelte Eiter gegen die nächste Umgebung durch fibrinöse Ablagerungen von dem umgebenden Gewebe abgegrenzt wird, ein abgeschlossener Sack entsteht, aus welchem entweder gar nicht oder nur schwierig die Fäulnisprodukte entweichen können. Zum besseren Verständniss will ich hier zwei derartige Fälle anführen, wo ich den Eiter durch die Freundlichkeit meiner Collegen, Prof. Demme und Prof. Lichtheim, wenige Minuten nach der Entleerung untersuchen konnte.

Frau H., 28 Jahre alt, erkrankte am 3. October 1877 an den Symptomen einer acuten Cystitis. Am 23. Septbr. 1878 machte sich zum ersten Male deutlicher eine Geschwulst in der linken Lendengegend bemerkbar. Am 23. November des gleichen Jahres wurde die Geschwulst punkirt und etwa ein halbes Liter eines äusserst stinkenden Eiters entleert. Am 8. December erfolgte der Tod unter allmählicher Erschöpfung der Kräfte. Die Section ergab: Caries der zwei untersten Brust- und des obersten Lendenwirbels, Tuberculose der linken Niere, enormer Congestionsabscess in der linken Lendengegend, tuberculosus Ulcus der hinteren Blasenwand in der Nähe der Einmündung des linken Harnleiters. Den am 23. November entleerten Eiter habe ich sofort

mikroskopisch untersucht und auf Taf. I, Fig. 3 abgebildet. Man sieht nur Eiter-, keine rothen Blutkörperchen. Die Eiterkörperchen sind entweder mit Coccen bedeckt oder auch in eine formlose, ebenfalls mit Coccen bedeckte Masse verwandelt. Man sieht dann sowohl vereinzelt Coccen von 0,5—1 Mikrometer im Durchmesser, als auch Diplococcen und ganze Coccencolonien. Von anderen Spaltpilzformen sind nur kurze Stäbchen von 3—8 Mikrometer Länge, einige davon als Köpfchenbakterien vorhanden. Der Gesamteiter wurde mit 50 Grm. in wenig Wasser gelöster Oxalsäure angesäuert, wobei Kohlensäure entwich; hierauf mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt, der abgegossene Aether bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, sodann mit Natronlauge versetzt und von Neuem mit wenig Aether übergossen. Die ätherische Lösung wurde von dem Fett und abgeschiedenen Natronseifen filtrirt, der Aether in einer kleinen Retorte verdunstet, schliesslich mit Wasser versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigte sich Indol, das sich in der Vorlage krystallinisch absetzte, im Ganzen 0,023 Grm. Doch war in den Laugen noch mehr davon vorhanden. Durch Ansäuern des Retortenrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und erneuertes Destilliren wurde Phenol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, wovon ich nach der Fällung mit Bromwasser 0,019 Grm. Tribromphenol erhielt.

Johann H., 70 Jahre alt, erkrankte acut am 14. Januar 1879; am 15. konnte man einen Erguss in die rechte Pleurahöhle nachweisen. Am 27. wurden durch Punction 1750 Cctm. stinkenden Eiters aus der Pleurahöhle entleert. Patient starb am 31. Januar. Wie die Section ergab, stand der pleuritische Erguss im Zusammenhange mit einem Abscess der Lendengegend, der wahrscheinlich die Folge eines Schlagles war, den Patient vor 1½ Jahren erhalten hat. Aus dem stinkenden Eiter, auf die gleiche Weise wie im vorhergehenden Falle behandelt, erhielt ich 0,082 Grm. Indol und 0,0284 Grm. Tribromphenol = 0,0080 Grm. Phenol. Die am Tage vor der Punction gesammelte 24stündige Harnmenge mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, lieferte 0,807 Grm. Tribromphenol = 0,2291 Grm. Phenol. Hervorheben

möchte ich, dass hiermit überhaupt zum ersten Male aus stinkenden, eitrigen Abscessen neben Phenol Indol in Substanz erhalten worden ist. Die im Eiter des an purulenter Pleuritis verstorbenen Mannes vorgefundenen Mikroorganismen sind auf Taf. I, Fig. 4 abgebildet. Die Eiterkörperchen sind mit Coccen bedeckt und nur spärliche Eiterzellen sind zerstört und zu formlosen Klumpen verwandelt. Die Mikroorganismen sind einzig und allein durch vereinzelte Coccen vertreten. Im ganzen Gesichtsfelde war nur ein Diplococcus (a) und ein Tetracoccus (b) zu finden. Aehnlich also wie in den künstlichen Fäulnisversuchen bei Sauerstoffausschluss finden sich auch hier im Eiter, wohin kein Sauerstoff gelangen kann, die gleichen Organismen — nämlich Coccen. Aus dem Umstande, dass die meisten Eiterkörperchen ihre Form beibehalten haben, obgleich die Eiteransammlung monatelang bestand, ergibt sich, dass die Fäulnis in solchen abgeschlossenen Eiterhöhlen ausserordentlich langsam verlaufen muss.

In meinen früheren Publicationen habe ich mehrfach hervorgehoben, dass die Fäulnis bewirkenden Mikroorganismen nicht allein im Darmrohr, sondern deren Keime auch in lebendigen, gesunden Geweben des Thierkörpers enthalten seien; zumeist in den beiden, durch ihre Ausführungsgänge mit dem Darmrohr communicirenden Drüsen, dem Pankreas und der Leber. Dagegen habe ich stets betont, dass weder im Blute, noch in den Geweben gesunder Menschen oder Thiere jemals Fäulnis stattfindet. In Uebereinstimmung mit Nägeli glaube ich, dass, so lange die normalen chemischen und physikalischen Vorgänge in den Zellen des Thierkörpers verlaufen, eben diese Lebensprocesse der Zellen das Aufkommen des Lebens der Spaltpilze behindern. Nur in Höhlungen, Flüssigkeiten oder festen Geweben, wie im Darmkanal, pathologischen Exsudaten, sowie abgestorbenen oder krankhaft stark afficirten Geweben können die Spaltpilze, weil eine Concurrrenz der thierischen Zellen nicht besteht oder zu schwach ist, entsprechend den gegebenen Ernährungsverhältnissen, sich vermehren und die ihnen eigenthümlichen Produkte bilden. Als Bestätigung dieser Ansicht

können die beiden oben angeführten Fälle dienen. Wir sehen hier in dem kleinen Becken, resp. in der Pleurahöhle eine unzählige Menge von Coccen, welche, indem sie die Eiterkörperchen zersetzen, alle für die Fäulniss charakteristischen Produkte bilden. Dass aber in krankhaft afficirten Theilen nicht immer Fäulniss eintreten muss, beweist schon das häufige Vorkommen von pathologischen Flüssigkeiten, in denen weder Mikroorganismen, noch die charakteristischen Fäulnissprodukte zu finden sind.

Auf welchem Wege die Mikroorganismen in solche Theile unseres Körpers gelangen, wo von Luftzutritt nicht die Rede sein kann, bleibt vorläufig eine unbeantwortete Frage. Allein die Annahme halte ich für berechtigt, dass sie wie beim kranken, so auch beim gesunden Menschen vom Darne aus, vielleicht durch die Lymphgefäße, in die entlegensten Theile des Körpers gelangen können, und nur deshalb in gesunden Theilen keine Fäulniss bewirken, weil die Lebensprocesse der Zellen sie daran hindern. Dass die Fette vom Darne aus nicht als Seifen, sondern als Emulsion in Form kleinster Tröpfchen resorbirt werden, wird von Niemandem mehr bezweifelt. Weshalb sollten dann nicht auch die Coccen, deren Durchmesser zum Mindesten eben so klein oder noch kleiner ist, als der eines Fetttröpfchens, vom Darne aus in die Gewebe gelangen können? Es ist mir daher befremdend, dass das Vorkommen von Spaltpilzen oder deren Keimen in normalen Geweben des Thierkörpers trotz allen, namentlich von physiologischer Seite, hierfür beigebrachten Beweisen noch immer von den Mikrographen geläugnet wird. Es mag dies vielleicht dadurch bedingt sein, dass gerade das Blut, das nach meinen Beobachtungen in der Regel die wenigsten oder gar keine Spaltpilze enthält, am häufigsten daraufhin untersucht worden ist. Der gleiche Mikroskopiker¹⁾, welcher findet, dass selbst das destillirte Wasser fast niemals frei von Bacterien ist, giebt auf Grund seiner Untersuchungen mit Hülfsmitteln, die das Uebersehen von Bacterien und ihre Verwechslung mit gleich

1) Dr. Robert Koch, Untersuchungen über die Aetiologie der Wundinfectionskrankheiten. Leipzig 1878, S. 37 und 22.

grossen, körnigen Massen nicht zulassen (?), an, „dass die Bacterien im Blut und in den Geweben des gesunden thierischen sowohl, als menschlichen Organismus nicht vorkommen.“ Für mich bleiben die positiven Angaben von Tiegel, Burton Sanderson u. A., sowie meine eigenen Beobachtungen mehr beweisend, als die negativen Erfolge, welche die wenigen bisherigen Versuche gehabt haben, Spaltpilze in normalen Geweben durch Färben mikroskopischer Schnitte nachzuweisen.

Zum Schluss spreche ich Herrn Dr. Schaffer meinen aufrichtigen Dank aus für den Eifer und die Geschicklichkeit, mit welchen er mich bei der Ausführung dieser Versuche unterstützt hat.

Bern, im April 1879.

Erklärung der Tafel.

Fig. I. Mikroorganismen entstanden in luftleeren zugeschmolzenen Kölbchen in 1% Leimlösung, mit einem Tropfen Pankreassaft versetzt, nach 20 tägiger Fäulniss bei 40°. Es sind hier vorwiegend einzelne Coccus von 0,5—0,8 Mikrometer im Durchmesser zu sehen. (a) Köpfchenbacterien. (b) eine Coccuscolonie. Die Coccus liegen in einer schleimigen Masse und die Colonie schwimmt als Ganzes mit dem Flüssigkeitsstrom.

Fig. II. Mikroorganismen, entstanden bei Sauerstoffausschluss nach achttägiger Fäulniss bei 40° des pankreatischen Saftes. (a) Coccus 0,5—1 Mikrometer im Durchmesser. (b) Torulaform derselben. (c) Mikrobacterien 3—5 Mikrometer im Durchmesser. (d) Köpfchenform derselben. (f) grosse Coccus von 3—5 Mikrometer im Durchmesser, mit stielartigen Fortsätzen. (e) Hantelform derselben.

Fig. III. Eiter aus dem Abscess der an Nierentuberculose leidenden Frau. (a) Eiterkörperchen, mit Coccen bedeckt. (b) Eiterkörperchen, in eine formlose Masse verwandelt und mit Coccen bedeckt. (c) vereinzelte Coccen von 0,5—1,0 Mikrometer im Durchmesser. (d) eine Coccuscolonie. (f) Bacterien von 3 bis 8 Mikrometer Länge.

Fig. IV. Eiter des an eitriger Pleuritis verstorbenen Mannes. Die Eiterkörperchen sind wie in Fig. III, mit gleichen Coccusformen bedeckt. (a) Diplococcus. (b) Tetracoccus.

Die Bilder sind nach einer tausendfachen Vergrösserung (Leitzches Ocular III, Objectiv IX, Immersionssystem) gezeichnet.

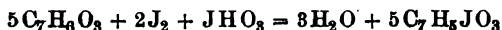
Ueber Paraoxysalicylsäure;

von

Dr. A. Goldberg.¹⁾

Bei der Darstellung von Oxysalicylsäure sind Lautemann, Liechti und Demole von Jodsalicylsäure ausgegangen, welche direct aus Salicylsäure dargestellt war. Lautemann erhielt bei der Jodirung²⁾ — er liess entweder Jod in der Hitze direct auf Salicylsäure einwirken, oder er erhitzte eine weingeistige Lösung von Jod und Salicylsäure mehrere Stunden lang — neben Monojodsalicylsäure noch Di- und Trijodsalicylsäure, ausserdem Trijodphenol und einen von ihm auch näher beschriebenen rothen Körper. Der Schmelzpunkt seiner Jodsalicylsäure lag bei 196°; sie färbte Eisenchlorid violett und gab beim Einkochen mit Kalilauge eine Oxysäure vom Schmelzpunkte 193°, die bei der Destillation mit Bimstein hauptsächlich Brenzcatechin und nebenbei, aber stets nur in geringen Mengen, Hydrochinon lieferte.

Der Gleichung:



entsprechend erhielten Liechti³⁾ und Demole⁴⁾ in Uebereinstimmung mit einander neben Dijodsalicylsäure Monojodsalicylsäure vom Schmelzpunkte 184° und aus dieser durch Schmelzen mit Kalihydrat eine Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkte 183°, die bei der Destillation mit Bimstein als Hauptproduct Hydrochinon und nebenbei — aber nur in unbedeutenden Mengen — Brenzcatechin lieferte. Demole⁵⁾ fand ferner, dass reine Dijodsalicylsäure, mit Kalihydrat verschmolzen, gleichzeitig Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkte 183° und die dieser isomere Protocatechusäure liefert und glaubt nun, weil Lautemann nach Abspaltung der Kohlensäure als Hauptproduct

1) Auszug aus der Dissertation des Verfassers. Würzburg 1878.

2) Ann. Chem. Pharm. 120, 311 u. ff.

3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 129.

4) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1436 u. ff.

5) Dasselbst 7, 1349.

das der Protocatechusäure entsprechende Dioxybenzol erhalten hat, dass dieser nicht reine Monojodsalicylsäure, sondern ein Gemenge von Mono- und Dijodsalicylsäure verschmolzen und nur zu den Analysen reine Substanz verwendet habe. Ein Gemenge von Mono- und Dijodsalicylsäure, welches ungefähr drei Theile Dijodsalicylsäure, und einen Theil Monojodsalicylsäure enthält, schmilzt nach Demole auch bei 196° , dem Schmelzpunkte, welchen Lautemann für seine Monojodsalicylsäure angiebt.

v. Rakowsky und Leppert¹⁾ erhielten aus Brom- und Jodsalicylsäure eine Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkte 196° — 197° , welche beim Erhitzen im Schwefelsäurebad bis 215° nur Hydrochinon, beim Erhitzen über freiem Feuer aber neben Hydrochinon in geringeren Mengen auch Brenzcatechin lieferte.

W. Fischer hingegen²⁾, welcher auf Veranlassung von Hlasiwetz die Liechti-Demole'schen Arbeiten wiederholte, erhielt bei der directen Jodirung der Salicylsäure zwei isomere Monojodsalicylsäuren, von verschiedenem Schmelzpunkt und Ansehen, deren eine von 195 — 196° Schmelzpunkt beim Verschmelzen mit Alkalien eine bei 196 — 197° schmelzende Oxysalicylsäure lieferte; dieselbe ergab beim Destilliren mit Bimstein als Spaltungsproduct nur Hydrochinon von 169° Schmelzpunkt und ist nach genauerer Untersuchung von Hlasiwetz und Habermann als identisch mit der von ihnen früher erhaltenen und beschriebenen Gentsinsäure³⁾ erklärt worden.

Der Hauptzweck der hier niedergelegten Untersuchung war nun der, von der zuerst von R. Schmitt⁴⁾ dargestellten Diazosalicylsäure ausgehend, Oxysalicylsäure darzustellen, einestheils um die so erhaltene Oxysäure mit den Säuren, welche die vorgenannten Forscher erhielten, zu vergleichen,

1) Zeitschr. Chem. 1871, S. 709. — Ber. Berl. chem. Ges. 6, 170; 8, 788, 976.

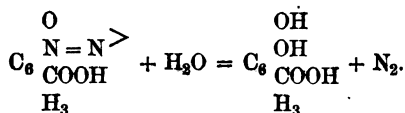
2) Ann. Chem. Pharm. 180, 347.

3) Daselbst 175, 66.

4) R. Schmitt, Zeitschr. Chem. 1864, S. 321 ff.

andernteils, weil sich bei Derivaten von Diazoverbindungen die Zugehörigkeitsfrage leichter entscheiden lässt.

Die Darstellung der Oxysalicylsäure aus Diazosalicylsäure gelingt auf 2 Arten — indirect dadurch, dass bei der Behandlung der Diazosäure mit einer concentrirten wässrigen Jodwasserstoffsäurelösung Jodsalicylsäure und aus dieser durch Schmelzen mit Alkalien Oxysalicylsäure resultirt, direct durch Kochen der Diazosalicylsäure mit Wasser, entsprechend der Gleichung:



Bevor wir jedoch hierauf speciell eingehen, mögen einige bei der Nitro-, Amido- und Diazosalicylsäure gemachte Beobachtungen und gewonnene Resultate, desgleichen eine neue Darstellungsweise der Paranitro- und Paradiazosalicylsäure vorausgeschickt werden.

Diazosalicylsäure.

Die zur vorgenommenen Untersuchung nöthige Diazosalicylsäure wurde nach der Schmitt'schen Vorschrift¹⁾ gewonnen. Von den bei der Nitrirung auftretenden isomeren Nitrosalicylsäuren wurde nur die am schwersten lösliche weiter verarbeitet; sie ergab nach einmaligem Umkrystallisiren aus heisser wässriger Lösung bei der Analyse vollkommen stimmende Zahlen²⁾ und hatte den Schmelzpunkt 228°, der durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr geändert wird. Sie lieferte beim Erhitzen mit Kalk oder Bimstein Paranitrophenol von 114° Schmelzpunkt.³⁾ Bei der trockenen Destillation der daraus gewonnenen Amidosalicylsäure erhielt R. Schmitt³⁾ das bei 170° schmelzende Para-

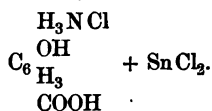
1) R. Schmitt, Zeitschr. Chem. 1864, S. 321 ff.

2) Dissertation v. Edm. Alleyne Cook, Marburg 1865: Ueber Amido- und Isoamidophenylsäure.

3) R. Schmitt, Zeitschr. Chem. 1864, S. 321 ff.

amidophenol — damals von ihm Oxyanilin genannt, durch welche Spaltungsproducte die bei 228° schmelzende Nitrosalicylsäure hinlänglich als Paranitrosalicylsäure charakterisirt ist.

Das Doppelsalz von Chlorzinnchlorwasserstoffamidosalicylsäure erwies sich, bei 120° getrocknet, von der Zusammensetzung:



Das Zinn wurde durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun ausgefällt.

Die Analyse dieses mehrmals umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Zindoppelsalzes ergab folgende Zahlen:

0,5905 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegten Kupferdrehsphären 0,4695 Grm. CO₂ und 0,1250 Grm. H₂O, entsprechend 21,69 % C und 2,35 % H.

1,6025 Grm. Substanz lieferten nach der Dumas'schen Methode bei 755,9 Mm. und 21° 58,5 Ccm. N, entsprechend 52,68 Ccm. bei 760 Mm. und 0° = 0,0660 Grm. N, entsprechend 4,12 % C.

0,9848 Grm. Substanz lieferten 1,1282 Grm. AgCl + 0,0054 Grm. Ag, entsprechend 28,51 % Cl.

1,0440 Grm. Substanz lieferten 0,4130 Grm. SnO₂, entsprechend 0,3262 Grm. Sn oder 31,34 % Sn. (Das Sn wurde durch H₂S ausgefällt, das SnS durch Glühen in SnO₂ umgewandelt.)

Berechnet.		Gefunden.	
C ₇	= 84 = 22,18	C	= 21,69
H ₈	= 8 = 2,12	H	= 2,35
Cl ₃	= 106,5 = 28,14	Cl	= 28,51
N	= 14 = 3,71	N	= 4,12
Sn	= 118 = 31,18	Sn	= 31,34
O ₃	= 48 = 12,72		
378,5 100			

Die Diazosalicylsäure wurde dargestellt durch Zusatz von Salpetrigsäureester zur alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffamidosalicylsäure oder durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in verdünnte wässrige oder alkoholische Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure. Alle drei Methoden liefern gleich günstiges Resultat. Die wässrige Lösung der salzsauren Amidosäure muss aber vollkommen zinnchlorürfrei sein. Enthält sie noch Spuren von Zinn-

chlorür, resp. Zinnchlorid, so entsteht beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid zuerst ein heftiges Schäumen und eine missfarbige, schlammige Ausscheidung, die Bildung der Diazosalicylsäure wird dadurch bedeutend beeinträchtigt.

Für ein schnelles Arbeiten empfiehlt es sich, das Filtrat vom Zinnsulfür durch gelindes Kochen erst vom Schwefelwasserstoff zu befreien und nach dem Erkalten sofort Salpetrigsäureanhydrid einzuleiten.

Die Mutterlaugen der Diazosalicylsäure, sowohl bei Anwendung von wässriger, wie alkoholischer Lösung der Chlorwasserstoffamidosalicylsäure hinterliessen nach dem Eindampfen einen theils harzigen, theils aus schmutzig gelblichen Nadeln bestehenden Rückstand.

Bei Anwendung von wässriger Lösung der Chlorwasserstoffamidosalicylsäure, welche viel freie Salzsäure enthielt, bestand dieser Rückstand grösstentheils aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon, welches, nachdem es durch Sublimiren von dem anhängenden Harz gereinigt war, bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 30,00 % C und 0,63 % H ergab, während Tetrachlorchinon allein 29,28 % C und 0,60 % H verlangen würde. Während des Eindampfens der Mutterlaugen entwickelte sich Chlor in beträchtlichen Mengen.

Bei Anwendung von alkoholischer Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure, welche keine überschüssige Salzsäure enthielt, bestand der krystallinische Rückstand der Mutterlaugen der Diazosalicylsäure meist aus einem Gemenge von Harz, Salicylsäure¹⁾ und Paranitrosalicylsäure. In allen den Fällen aber, wo unter fortgesetztem Abkühlen Salpetrigsäureanhydrid in grossem Ueberschusse zugeleitet wurde — es wurde von

¹⁾ Die Salicylsäure wurde durch Sublimiren oder durch Ueberführung in das in heissem Wasser lösliche Silbersalz von der Nitrosalicylsäure und dem Harz getrennt. Die sublimirte Säure von 156° Schmelzpunkt lieferte bei der Verbrennung 60,90 % C und 4,55 % H, berechnet 60,87 % C und 4,35 % H. Das mehrmals umkrystallisirte Silbersalz bei 100° getrocknet lieferte:

34,02 % C, 2,26 % H, 44,07 % Ag,
berechnet: 34,29 % C, 2,04 % H, 44,08 % Ag.

der bereits ausgefällten Diazosäure wiederholt filtrirt, und da der letzte Rest Diazosäure sehr schwer ausfällt, in das Filtrat immer wieder Salpetrigsäureanhydrid zugeleitet, bis nach längerem Stehen auch nicht die geringste Spur mehr ausfiel —, bis also die gesammte gelöste Chlorwasserstoffamidosalicylsäure in Diazosäure umgesetzt war, resultirte neben etwas Harz nur Paramonitrosalicylsäure, die vom Harz mechanisch getrennt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässriger Lösung zur Analyse tauglich erhalten werden konnte. Sie erwies sich als stickstoffhaltig und lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und viel vorgelegten Kupferdrehsplänen folgende Zahlen:

0,2310 Grm. Substanz gaben 0,0640 Grm. H_2O und 0,3875 Grm. CO_2 , entsprechend 45,76 % C und 3,07 % H.

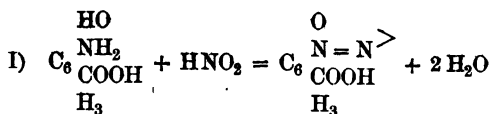
	Berechnet.	Gefunden.
C_7	= 84 = 45,90	C = 45,76
H_5	= 5 = 2,73	H = 3,07
N	= 14 = 7,65	
O_5	= 80 = 43,72	

Sie hatte alle Eigenschaften der gewöhnlichen Paranitrosalicylsäure, sie war schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, bildete nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier einen seidenglänzenden Filz, entwickelte bei starkem Erhitzen den süßlichen Nitrophenolgeruch und schmolz bei 227° .

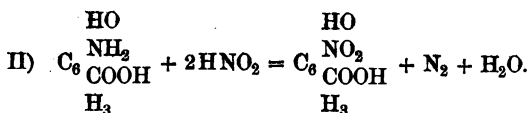
Die bei einigen Behandlungen nebenbei aufgetretene Salicylsäure kann sich natürlich unmöglich durch die Nitri- rung und Amidirung mit durchgeschleppt haben; sie ist viel- mehr durch kochenden Alkohol aus Diazosalicylsäure, welche sich durch Einwirkung von in den Mutterlaugen absorbirtem Salpetrigsäureanhydrid auf noch unangegriffene und gelöste salzsaure Amidosalicylsäure beim Erwärmen gebildet hat, regenerirt worden. Ihre Bildung wurde ja, wie oben erwähnt, auch vermieden, wenn unter fortgesetztem Kühlen Salpetrig- säureanhydrid in bedeutendem Ueberschusse zugeleitet wurde, so dass dann alle Amidosäure umgesetzt werden musste. Da aber dann doch noch Paranitrosalicylsäure neben etwas Harz entstanden war, so ist die Möglichkeit der Erklärung ihrer

Bildung aus Salicylsäure nach der Hlasiwetz-Weselsky'schen¹⁾ Reaction ausgeschlossen.

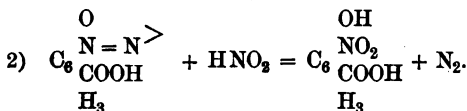
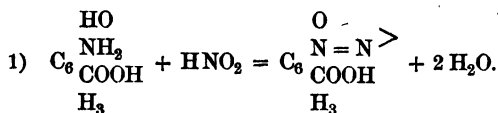
Die stets beobachtete gleichzeitige Bildung der Nitrosalicylsäure erklärt sich vielmehr am einfachsten, wenn wir annehmen, dass sich neben dem Hauptprocesse der Diazosäurebildung:



noch folgender Process in untergeordnetem Grade abspielt:



Der Process II) kann sich auch in zwei Phasen verlaufend gedacht werden:



Die Darstellung von Nitrosalicylsäure und Diazosalicylsäure wurde auch nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky¹⁾ versucht.

In alkoholischer Lösung wirkt Salpetrigsäureanhydrid auf Salicylsäure bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder nur in ganz geringem Grade ein; nach mehrstündigem Einleiten von N_2O_3 konnte die Salicylsäure aus alkoholischer Lösung vollkommen unverändert wiedergewonnen werden.

Wird aber in eine ätherische Lösung von Salicylsäure ein Strom von Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, so färbt

¹⁾ Sitzungsberichte v. 14. Januar 1875 der mathemat.-naturwissenschaftl. Classe der Wiener Akademie; Ber. Berl. chem. Ges. 8, 98, folgender Abschnitt dieser Abhandlung.

sich die Flüssigkeit sehr bald gelb und scheiden sich an den Wänden des Gefässes und an der Oberfläche der Flüssigkeit eine geringe Menge rother Kryställchen ab. Aus dem Filtrat von diesen rothen Kryställchen wird nach dem Abdestilliren des Aethers eine schwach gefärbte krystallinische Masse erhalten, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heissem Wasser umkrystallisirt in langen, gelblichen Nadeln anschießt, die sich beim Pressen zwischen Filtrirpapier zu einem seidenglänzenden Filz zusammenlagern. Beim Erhitzen mit Kalk ist Nitrophenolgeruch wahrzunehmen. Die mehrmals umkrystallisirte und getrocknete Substanz hatte den Schmelzpunkt 228° ; die Ergebnisse der Analyse stimmten gleichfalls für Paramononitrosalicylsäure.

0,2689 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen 0,4541 Grm. CO_2 und 0,0730 Grm. H_2O , entsprechend 46,06 % C und 3,01 % H.

0,6888 Grm. Substanz lieferten nach der Dumas'schen Methode bei 754,8 Mm. und $21,5^{\circ}$ 48,4 Ccm. N, reducirt auf 760 Mm. und 0° = 46,854 Ccm. N = 0,05454 Grm. N, entsprechend 7,92 % N.

HO NO ₂ COOH H ₃		Gefunden.
Berechnet für C ₆		
C ₇ = 84 =	45,90	C = 46,06
H ₅ = 5 =	2,73	H = 3,01
N = 14 =	7,65	N = 7,92
O ₅ = 80 =	43,72	
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
100		

Die Krystallnadelchen, die sich sofort beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid gebildet hatten, wurden auf einem Filter gesammelt und mit Aether ausgewaschen. Getrocknet verpufften sie lebhaft beim Erhitzen; beim Kochen mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäurelösung entwickelten sie Stickstoff unter Bildung von Jodsäure. Die erst röthlich erhaltene Jodsäure in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und dadurch ziemlich weiss geworden, hatte, gehörig ausgewaschen und bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 196° , genau denselben Schmelzpunkt, wie er auch für die aus der gewöhnlichen Diazosäure dar-

gestellte Jodsalicylsäure¹⁾ gefunden wurde, auch ganz gleiche Krystallform mit dieser.

0,3272 Grm. Substanz der auf dem Filter gesammelten rothen Kryställchen gut ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet gaben 0,6127 Grm. CO₂ und 0,0724 Grm. H₂O, entsprechend 51,07% C und 2,44% H.

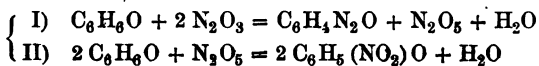
Berechnet für C ₆	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N} = \text{N} > \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3 \end{array}$	Gefunden.
C ₇ = 84 =	51,21	C = 51,07
H ₄ = 4 =	2,44	H = 2,44
N ₂ = 28 =	7,07	
O ₃ = 48 =	29,28	

Reactionen und Analyse der rothen Kryställchen stimmen also vollkommen auf Diazosalicylsäure. ,

Aus der oben erwiesenen Identität der aus dieser Diazosalicylsäure resultirenden Jodsalicylsäure mit der Jodsalicylsäure, welche R. Schmitt 1864 aus seiner, der gewöhnlichen Paradiazosalicylsäure darstellte, folgt die Identität der beiden Diazosäuren selbst.

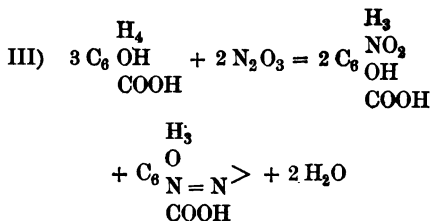
Die Ausbeute an Diazosalicylsäure betrug aber kaum den zwanzigsten Theil der zugleich erhaltenen Nitrosalicylsäure.

Der Process der Nitro- und Diazosalicylsäurebildung kann daher nicht ganz analog dem Prozesse der Bildung des Nitro- und Diazophenols formulirt werden, da die Gleichungen:

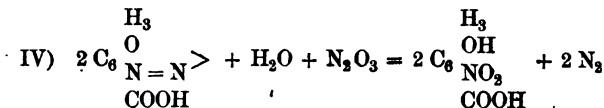


zusammen diesen Process quantitativ ausdrücken sollen; in unserem Falle wird vielmehr den Thatsachen am meisten Rechnung getragen, wenn wir annehmen, dass sich neben dem Prozesse:

1) Folgender Abschnitt, S. 369.



in untergeordnetem Grade noch der Process:



abspielt. Auf die Gleichung IV) wurden wir übrigens schon an anderer Stelle geführt¹⁾, um nämlich die Bildung der Nitrosalicylsäure in den Mutterlaugen der Diazosalicylsäure zu erklären. Wie dort gilt auch hier für Gleichung IV) die Bedingung, dass die Diazosalicylsäure in statu nascendi in die Reaction eintritt, indem für gewöhnlich Salpetrigsäureanhydrid auf Diazosalicylsäure gar nicht einwirkt; Diazosalicylsäure, in Wasser, Aether oder Alkohol suspendirt, blieb bei tagelangem Einleiten von $\text{N}_2 \text{O}_3$ vollkommen unverändert.

Die Bildung von Paradiazosalicylsäure neben Paramononitrosalicylsäure ist übrigens in allen Fällen der Darstellung beobachtet worden, auch blieben die Mengenverhältnisse zwischen diesen beiden zugleich auftretenden Körpern anscheinend immer dieselben.

Jodsaliicylsäure aus Diazosalicylsäure dargestellt.

Die Beobachtung von R. Schmitt²⁾, dass Paradiazosalicylsäure mit gesättigter wässriger Jodwasserstoffsäurelösung gekocht unter Stickstoffentwicklung Jodsaliicylsäure liefert, bietet eine vortreffliche Methode zur Darstellung der Parajodsaliicylsäure dar. Die Einwirkung der Jodwasserstoff-

¹⁾ Diese Abhandlung S. 365.

²⁾ R. Schmitt, Zeitschr. Chem. 1864, S. 321.

säure auf Diazosalicylsäure beginnt schon in der Kälte; um aber alle Diazosalicylsäure umzusetzen und die Reaction zu beschleunigen, muss mässig erwärmt werden. Im ersten Stadium der Reaction tritt mitunter unter Farbenveränderung eine völlige Lösung ein, während die Jodsalicylsäure in kaltem Wasser unlöslich ist; es ist wahrscheinlich, dass in dem Momente der Lösung sich Jodwasserstoffdiazosalicylsäure bildet, die sich aber sofort wieder unter Stickstoffentwicklung in Jodsalicylsäure umsetzt. Die so erhaltene Jodsalicylsäure wurde ausgewaschen, bis das Filtrat fast farblos durchlief, alsdann in Ammoniak gelöst. Nach Zusatz von Salzsäure fiel sie als weisser, voluminöser, aus mikroskopisch kleinen rhombischen Krystallen bestehender Niederschlag wieder aus. Gehörig ausgewaschen und bei 100° getrocknet lieferte sie bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und viel vorgelegten Kupferdrehspähnen folgende Zahlen:

0,7887 Grm. Substanz gaben 0,9183 Grm. CO₂ und 0,1374 Grm. H₂O, entsprechend 31,95 % C und 1,94 % H.

Berechnet für Jodsalicylsäure.

C ₇	= 84	= 31,82
H ₅	= 5	= 1,90
O ₃	= 48	
J	= 127	

Gefunden.

C	= 31,95
H	= 1,94

Der Schmelzpunkt dieser Substanz ergab sich zu 196°. Die analysirte, ziemlich rein weiss aussehende Jodsalicylsäure wurde nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und lieferte dann besser ausgebildete, stets aber etwas röthlich gefärbte Krystalle, übrigens auch von dem Schmelzpunkte 196°.

Um diese Jodsalicylsäure als einheitliche Substanz zu charakterisiren, wurden 10 Grm. davon in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich ungefähr 2 Grm. sofort wieder aus. Das Filtrat hiervon wurde sodann zum Theil eingedampft, so dass beim Erkalten wiederum ein Theil der Säure auskrystallisirte u. s. w. Auf diese Weise wurde durch vier fractionirte Krystalli-

sationen Jodsalicylsäure gewonnen, die stets dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt 196° hatte.

Lautemann¹⁾ giebt den Schmelzpunkt seiner auf andere Weise dargestellten Jodsalicylsäure auch zu 196° an. Liechti und Demole hingegen haben den Schmelzpunkt ihrer Jodsalicylsäure zu 184° gefunden. Demole²⁾ meint nun, dass, da nach seinen Erfahrungen die bei 196° schmelzende Jodsalicylsäure ungefähr $\frac{3}{4}$ Dijodsalicylsäure enthalte, Lautemann wahrscheinlich nur für die Analysen, nicht aber für die Schmelzpunktbestimmungen und Alkalischemelzen reines Material angewendet habe. Bei unserer Jodsalicylsäure aber ist dieser Einwurf durch das Ergebniss der Analyse sofort abgeschnitten. Die Bildung von Dijodsalicylsäure ist auch bei unserer Darstellungsweise von vorn herein ganz unwahrscheinlich und in der That auch nicht beobachtet worden.

Aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte folgt, dass unsere Jodsalicylsäure nicht identisch ist mit der von Liechti und Demole direct dargestellten. Wie bereits in der Einleitung³⁾ erwähnt, hat in jüngster Zeit W. Fischer⁴⁾ gefunden, dass bei der directen Jodirung der Salicylsäure zwei isomere Monojodsalicylsäuren von verschiedenem Schmelzpunkte und Aussehen erhalten werden.

Unsere Jodsalicylsäure scheint nach Allem mit der einen von diesen beiden Säuren, welche bei 195° — 196° schmilzt, und die bei 196° — 197° schmelzende Oxysalicylsäure liefert, identisch zu sein. Dieselbe, bei 196° schmelzende Jodsalicylsäure wurde übrigens auch erhalten aus der nach der Hlasiwetz-Weselsky'schen Reaction dargestellten Diazosalicylsäure.⁵⁾

Eisenchlorid giebt mit dieser Jodsalicylsäure eine violette Färbung. Wird Jodsalicylsäure mit Bimstein gemengt der Destillation unterworfen, so ist dabei entschiedener Jod-

1) Ann. Chem. Pharm. **120**, 311 ff.

2) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1436 ff.

3) Diese Abhandlg. S. 360.

4) Ann. Chem. Pharm. **180**, 346, 347.

5) Diese Abhandlg. S. 366.

phenolgeruch wahrzunehmen. Gegen Ende der Sublimation tritt freies Jod auf. Im Sublimat befindet sich stets ein grosser Theil unzersetzte Jodsalicylsäure.

Oxysalicylsäure.

Feuchte Jodsalicylsäure wurde in eine entsprechende Menge in einem Silbergefässe geschmolzenen Kalihydrats eingetragen, und das Gemenge so lange erhitzt, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe beim Ansäuern mit Salzsäure keinen Niederschlag oder Trübung von der schwer löslichen Jodsalicylsäure mehr gab. Hierauf wurde die Schmelze aus dem Silbergefässe in ein Becherglas herausgespült, nach entsprechender Verdünnung mit Salzsäure versetzt, bis saure Reaction eintrat, und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben eine befriedigende Ausbeute noch etwas dunkel gefärbter Krystallnadeln zurück — stets über die Hälfte der theoretischen Ausbeute nach der angewendeten Menge Jodsalicylsäure berechnet —; sie lösten sich in Wasser mit dunkler Färbung.

Neutrales essigsaures Blei gab mit dieser Lösung einen braunen amorphen Niederschlag, von dem später noch ausführlich die Rede sein wird; die Oxysalicylsäure blieb in Lösung. Von dem amorphen Niederschlage wurde abfiltrirt, zur Ausfällung des Bleies in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, aus dem Filtrat vom Schwefelblei die Oxysalicylsäure mit Aether ausgezogen und nach dem Abdestilliren desselben gewonnen. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, muss die Behandlung mit Bleiacetat wiederholt und nach Bedürfniss noch einige Male aus heisser wässriger Lösung umkrystallisirt werden.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ergaben sich folgende Zahlen:

I) 0,7848 Grm. Substanz lieferten 0,2816 Grm. H_2O und 1,5799 Grm. CO_2 , entsprechend 3,98 % H und 54,90 % C.

II) 0,4267 Grm. Substanz lieferten 0,1626 Grm. H_2O und 0,8603 Grm. CO_2 , entsprechend 4,22 % H und 54,97 % C.

III) 0,5155 Grm. Substanz lieferten 0,1850 Grm. H_2O und 1,0270 Grm. CO_2 , entsprechend 3,98 % H und 54,51 % C.

372 Goldberg: Ueber Paraoxysalicylsäure.

IV) 0,5150 Grm. Substanz lieferten 0,1900 Grm. H₂O und 1,0230 Grm. CO₂, entsprechend 4,09 % H und 54,85 % C.

Berechnet für C ₆ $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{COOH} \\ \text{H}_3 \end{array}$	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
C ₇ = 84	54,90	54,97	54,51	54,35
H ₆ = 6	3,98	4,22	3,98	4,09
O ₄ = 64	54,54	3,90	41,56	
100				

Die Substanz zu I) und II) hatte den Schmelzpunkt 196°, die Substanz zu III) und IV) wiederum von gleicher Darstellung den Schmelzpunkt 197°.

Beim Schmelzen mit Natronhydrat wird genau dieselbe Oxysalicylsäure von 196°—197° Schmelzpunkt gewonnen, wie beim Schmelzen mit Kalihydrat.

0,3230 Grm. Substanz lieferten 0,6520 Grm. CO₂ und 0,1220 Grm. H₂O, entsprechend 55,00 % C und 4,19 % H.

Berechnet.	Gefunden.
C = 54,54	C = 55,00
H = 3,90	H = 4,19

Mit Bimstein destillirt lieferte diese Oxysäure wiederum nur Hydrochinon. Der bei der Behandlung mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag wurde nicht weiter untersucht.

Die Oxysalicylsäure krystallisirt in wohl ausgebildeten Nadeln oder Prismen; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer löslich in sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, sie bräunt sich aber sehr leicht beim Stehen in saurer Lösung; sie ist äusserst schwer löslich in Benzol und Chloroform und vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Von Eisenchlorid wird sie in wässriger Lösung schön tief blau gefärbt; die Färbung hält, wenn die Mengenverhältnisse gut getroffen worden sind, Stunden und selbst Tage lang an und wird durch kohlen-saures Alkali sofort in schmutzig roth übergeführt. Mit Bleiacetat giebt Oxysalicylsäure, wie schon aus dem Vorstehenden hervorgeht, keinen Niederschlag. In ammoniakalischer Lösung wird sie

durch Silbernitrat im ersten Momente weiss ausgefällt, sofort tritt aber auch Bräunung ein und Bildung eines Silberspiegels, vollständige Reduction erfolgt bei gelindem Erwärmen. Wässrige Lösung reducirt Silbernitrat gleichfalls schon in der Kälte, vollständig beim Erhitzen, desgleichen alkalische Kupferlösung. Ammoniak löst Oxysalicylsäure zuerst ziemlich farblos, die Lösung färbt sich aber bald rothbraun, noch rascher erfolgt die Bräunung beim Lösen in Kali- oder Natronlauge.

Das Ammonsalz krystallisirt in wohlausgebildeten, feinen, sternförmig zusammengelagerten Nadeln. Beim Kochen der wässrigen Lösung von Oxysalicylsäure mit Bariumcarbonat wird lebhaft Kohlensäure entwickelt; aus dem Filtrat vom überschüssigen Bariumcarbonat krystallisirt bei gehöriger Concentration das Barytsalz in wohlausgebildeten Nadeln, in Drusen rosettenartig aggregirt. Die freie Säure ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Der Aethylester der Oxysalicylsäure kann sehr leicht erhalten werden, wenn dieselbe in der doppelten theoretischen Menge absoluten Alkohols gelöst, bei Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Kölbchen, welches mit einem Rückflusskühler verbunden ist, auf dem Wasserbade 20—24 Stunden erhitzt wird. Er fällt, nachdem die alkoholische Lösung zur Entfernung der Schwefelsäure und etwa noch vorhandener Oxysalicylsäure mit wenig verdünnter Sodaauslösung geschüttelt worden ist, bei genügendem Zusatz von Wasser in röthlich gefärbten, zu Klümpchen zusammengeballten Nadelchen aus. Er ist sehr leicht löslich in Weingeist und Aether, weniger leicht löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und kann besonders schön krystallisirt und rein weiss erhalten werden durch Umkrystallisiren aus 60—70° warmer wässriger Lösung. Er schmilzt bei 75°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht angenehm obstartig.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd lieferte er folgende Zahlen: Direct durch Ausfällen mit Wasser erhaltenes Produkt im Vacuum getrocknet, ergab bei 0,3667 Grm. angewandter Substanz 0,1873 Grm. H_2O und 0,7920 Grm. CO_2 , entsprechend 5,67% H und 58,91% C.

374 Goldberg: Ueber Paraoxysalicylsäure.

Nochmals aus Benzol umkrystallisiertes Produkt lieferte bei 0,2600 Grm. angewandter Substanz 0,1266 Grm. H₂O und 0,5690 Grm. CO₂, entsprechend 5,41 % H und 59,68 % C.

Berechnet.		Gefunden.	
		I.	II.
C ₉	= 108 59,34	O = 58,91	59,68
H ₁₀	= 10 5,49	H = 5,67	5,41
O ₄	= 64 35,27		
100			

Beim Destilliren der Oxysalicylsäure mit Bimstein gemengt — es wurde dabei stets über freiem Feuer erhitzt — wurde ein braunes Destillat erhalten, welches sich theilweise schon im Retortenhalse absetzte. Dasselbe war in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Zwischen Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, sublimirte es in oft $\frac{1}{4}$ Zoll langen, weissen Nadeln von 169° Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung des direct erhaltenen Destillats gab mit Bleiacetat nie einen Niederschlag, enthielt also keine Spur Brenzcatechin.¹⁾ Das einmal mit Bleiacetat behandelte Destillat durch Ausschütteln mit Aether aus dem Filtrat vom Schwefelblei wiedergewonnen, gab bei 100° getrocknet bei der Verbrennung folgende Zahlen, die auf die Formel für Dioxybenzol stimmen.

0,3321 Grm. Substanz lieferten 0,1686 Grm. H₂O und 0,8069 Grm. CO₂, entsprechend 5,63 % H und 65,23 % C.

Berechnet für C ₆ HO		Gefunden.	
	HO		
	H ₄		
C ₆	= 72 65,45	C = 65,23	
H ₆	= 6 5,45	H = 5,63	
O ₂	= 32 29,10		
100 100			

Der Schmelzpunkt der zur Analyse verwendeten Substanz (durch Behandlung mit Bleiacetat gereinigt) lag gleichfalls bei 169°. Sie war leicht löslich in Wasser, Alkohol

¹⁾ v. Rakowsky u. Leppert (Ber. Berl. chem. Ges. 8, 788, 976) erhielten, wenn sie ihre auch bei 196° schmelzende Oxysalicylsäure im Schwefelsäurebad bis zu 215° erhitzen, nur Hydrochinon, dagegen beim Erhitzen über freiem Feuer neben Hydrochinon auch noch in geringeren Mengen Brenzcatechin, nachweisbar durch die Fällung mit Bleiacetat.

und Aether, auch ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit oxydirenden Mitteln behandelt lieferte sie Chinon, mit verdünnter Eisenchloridlösung eine grüne Färbung, in concentrirter Lösung Ausscheidung von grünem Chinhydrin. Nach diesen Reactionen ist das Dioxybenzol hinlänglich als Hydrochinon bestimmt. Der für dasselbe gefundene Schmelzpunkt ist derselbe, welchen Hlasiwetz¹⁾ angiebt. Die wässrige Lösung von Hydrochinon bräunt sich beim Eindampfen; die Bräunung kann aber vermieden werden durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas.

Der oben (S. 371) erwähnte amorphe Niederschlag der wässrigen Lösung der aus der Kalischmelze direct erhaltenen Rohkrystalle von Oxysalicylsäure mit Bleiacetat wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Eindampfen des schmutzig braun gefärbten Filtrates vom Schwefelblei blieb eine braune, siegellackartig glänzende, spröde, amorphe Masse zurück, desgleichen beim Ausschütteln mit Aether und nachherigem Abdestilliren desselben. Diese amorphe Masse blieb beim Erhitzen, — so lange noch keine Verkohlung eintrat — unverändert, ohne dass dabei die geringste Spur sublimirte. Wurde aber nach dem Ausfällen des Schwefelbleies das Einleiten von Schwefelwasserstoff noch Tage lang fortgesetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers zugleich zum Kochen erhitzt, so wurde schliesslich eine vollkommen klare, etwas gelblich gefärbte Lösung erhalten, welche nach dem Eindampfen oder Ausschütteln mit Aether und nachherigem Verdunstenlassen desselben eine durch und durch aus gelblich gefärbten Krystallnadelchen bestehende Masse lieferte, die durch Umkrystallisiren aus wässriger Lösung nur sehr schwer weiss zu erhalten war. Die Lösung derselben bräunte sich sehr bald beim Stehen an der Luft. Die erhaltene krystallinische Masse, einige Mal aus wässriger Lösung umkrystallisirt, gab mit Bleiacetat immer wieder einen amorphen, grauen, flockigen Niederschlag. Eisenchlorid färbte die wässrige Lösung der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 366; desgl. 180, 345.

erhaltenen Krystalle violett, die Färbung war nur kurze Zeit andauernd. Beim Destilliren mit Bimstein wurde nur Hydrochinon erhalten. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässriger Lösung ziemlich weiss erhaltene Substanz färbte sich beim Trocknen unter der Luftpumpe und im Luftbad bei 100° wieder gelblich. Zwei mit dieser getrockneten Substanz ausgeführte Verbrennungen ergaben $4,36\%$ H und $56,35\%$ C und $4,26\%$ H und $56,60\%$ C. Oxysalicylsäure verlangt $54,54\%$ C und $3,90\%$ H. Die Substanz fing an bei 178° zu schmelzen, schmolz vollständig bei 184° . Ammoniakalische Lösung der Substanz fällte Silbernitrat in der Kälte weiss aus, Silberreduktion trat erst beim Erwärmen ein.

Den Analysen und den angeführten Beobachtungen entsprechend, hätte diese Substanz ein Gemenge von Oxysalicylsäure und einer ätherartigen Verbindung von Hydrochinon und Oxysalicylsäure sein können. Es wäre ja auch ganz gut denkbar, dass sich während des Schmelzens mit Kalihydrat unter partieller Kohlensäureabspaltung ein Theil Hydrochinon gebildet habe, und in der That werden, wenn zu einer ätherischen Lösung von reiner Oxysalicylsäure kleine Mengen Hydrochinon eingetragen werden, nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle desselben Habitus, wie die der Oxysalicylsäure erhalten, die mit Eisenchlorid aber nicht mehr die reine blaue Färbung geben und deren Schmelzpunkt um so tiefer liegt, je mehr Hydrochinon zugesetzt worden ist.¹⁾

Nahe liegend — nach vielen Analogieen — war auch die Vermuthung, dass sich unter Wasserabspaltung ein leicht oxydirbares Esteranhydrid gebildet habe und die vorliegende Substanz bereits ein Gemenge eines solchen Anhydrides mit der durch Kochen mit Wasser regenerirten Säure sei. Das erste Esteranhydrid = 2 Moleküle Säure minus 1 Molekül Wasser würde verlangen $57,93\%$ C und $3,44\%$ H.

¹⁾ Bei gleichen Mengen Hydrochinon und Oxysalicylsäure liegt der Schmelzpunkt des Produkts weit unter dem Schmelzpunkte des Hydrochinons.

Enthielt die vorliegende Substanz eine ätherartige Verbindung von Hydrochinon und Oxysalicylsäure; so hätte beim Destilliren ihrer salzsauren Lösung mit concentrirter Eisenchloridlösung im Destillate Chinon nachweisbar sein müssen. Mehrere darauf bezügliche stets mit einigen Grammen Substanz ausgeführte Versuche ergaben ein negatives Resultat, das Destillat enthielt keine Spur Chinon, war farblos und geruchlos.

Lag hingegen ein Gemenge von Esteranhydrid mit Oxysalicylsäure, vor, so musste beim Kochen mit Mineralsäuren aus dem Esteranhydrid die freie Säure zurückgebildet werden und leicht rein zu gewinnen sein. Es wurde daher eine mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung der Substanz in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Schwefelwasserstoffstrome — um oxydirende Einflüsse zu compensiren — 20 bis 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; darauf wurde mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat vom Chlorblei resp. Bleisulfat und der übrigen Bleiausfällung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Abfiltriren vom Schwefelblei mit Aether ausgeschüttelt, und durch Abdestilliren desselben die im Filtrat enthaltene Säure gewonnen. Die so erhaltene, noch einmal aus Wasser umkrystallisirte und noch etwas gelb gefärbte Substanz ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende auf Oxysalicylsäure stimmende Zahlen:

I) 0,2173 Grm. Substanz lieferten 0,4340 Grm. CO_2 und 0,0790 Grm. H_2O , entsprechend 54,49 % C und 4,04 % H.

II) 0,1824 Grm. Substanz lieferten 0,3632 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O , entsprechend 54,29 % C und 4,99 % H.

III) 0,2337 Grm. Substanz lieferten 0,4685 Grm. CO_2 und 0,0858 Grm. H_2O , entsprechend 54,64 % C und 4,08 % H.

Die etwas gelblich gefärbte Substanz zeigte zunächst den Schmelzpunkt 188—190°, konnte aber durch weiteres Umkrystallisiren aus wässriger Lösung vom Schmelzpunkte 196° erhalten werden und hatte dann alle Eigenschaften der oben beschriebenen Oxysalicylsäure; sie gab mit Eisenchlorid eine rein und tief blaue Färbung und lieferte beim Destilliren mit Bimstein nur Hydrochinon von 169° Schmelzpunkt.

Nach diesem wäre daher die durch Kochen mit Wasser

und Zuleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene, oben beschriebene Substanz ein Gemenge von Esteranhydrid mit durch Wasser regenerirter Säure. Die ohne Zuleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene, siegellackartig glänzende, spröde Masse ist dann jedenfalls ein Oxydationsproduct dieses Esteranhydrides der Oxysalicylsäure, welches durch Schwefelwasserstoff wieder reducirt werden kann.

Aus reiner Oxysalicylsäure von 196° Schmelzpunkt lässt sich übrigens beim Erhitzen auf 150 — 160° leicht Wasser abspalten, während Kohlensäure sich bei dieser Temperatur noch nicht oder nur in äusserst geringem Betrage abspaltet. Es bleibt dann eine braun gefärbte krystallinische Masse zurück, die, in Wasser gelöst, mit Bleiacetat eine Ausfällung giebt, jedenfalls von dem gebildeten Esteranhydrid herrührend. Abspaltung von Kohlensäure unter Hydrochinonbildung erfolgt erst in der Nähe des Schmelzpunktes der Oxysalicylsäure zwischen 190 und 200° .

Wird Diazosalicylsäure mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, so werden neben einer kleinen Menge noch dunkel gefärbter, in Wasser löslicher Krystallnadelchen als Hauptproducte in Wasser unlösliches Harz und eine unerquickliche, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösliche Schmiere erhalten. Der Versuch, die Krystallnadelchen durch Umkrystallisiren von dem Harze und der Schmiere zu trennen, führte zu keinem durchschlagenden Erfolge. Es gelingt aber das Harz und die lösliche Schmiere völlig auszufällen durch wiederholtes Behandeln mit Bleiacetat, indem dabei die Oxysalicylsäure in das Filtrat geht. Nach dem Ausfällen des Blei's wird aus dem Filtrat vom Schwefelblei nach dem Eindampfen oder Ausschütteln mit Aether und nachherigem Abdestilliren desselben eine gleichfalls in weissen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, die mit der vorher beschriebenen bei 196 — 197° schmelzenden Oxysalicylsäure sehr viel Aehnlichkeit hat, sich aber vor allem dadurch von dieser unterscheidet, dass sie in wässriger Lösung sich leichter als diese bräunt (was jedoch auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vermieden werden kann), und dass die blaue Färbung derselben durch

Eisenchlorid weniger lange anhaltend ist. Die Ausbeute an rein weissen Krystallnadelchen betrug kaum 2—3 % der berechneten Ausbeute (berechnet nach der angewendeten Menge Diazosalicylsäure).

Die ausgeführten Verbrennungen von Substanz verschiedener Darstellung — es wurde dazu stets fast rein weisse Substanz verwendet — gaben aber für eine Oxysalicylsäure stets zu viel C und H. Es wurden erhalten: I) 55,32 % C, 4,83 % H, II) 55,10 % C, 4,22 % H, III) 56,70 % C, 4,47 % H; Oxysalicylsäure verlangt: 54,54 % C und 3,90 % H.

Die Substanzen verschiedener Darstellung zeigten auch verschiedene Schmelzpunkte. Substanz zu I) und II) schmolz bei 181°, Substanz zu III) fing an bei 176° zu schmelzen, schmolz vollständig bei 182°. Beim Destilliren mit Bimstein wurde nur Hydrochinon erhalten.

Zusatz von Zinnchlorür und Einleiten von Schwefligsäureanhydrid verbessern die Ausbeute an Krystallen kaum. Zinnchlorür in grösseren Mengen zugesetzt, regenerirt salzsaure Amidosalicylsäure neben Harzbildung¹⁾.

Die Bildung des unlöslichen Harzes wird aber fast gänzlich vermieden, wenn vor dem Kochen zu der in einer entsprechenden Menge Wasser suspendirten Diazosalicylsäure tropfenweise so viel concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wird, bis sich unter Bildung von schwefelsaurer Diazosalicylsäure alle Diazosäure gelöst hat. Beim Kochen, welches so lange fortgesetzt werden muss, bis die Gasentwicklung aufhört — 2 Stunden werden selbst bei grösseren Mengen genügen —, färbt sich die Lösung tiefschwarz. Die Ausbeute an roher noch etwas dunkel gefärbter Oxysalicylsäure betrug nach fünfmaligem Ausschütteln mit Aether stets über die Hälfte der berechneten Ausbeute. Die Reinigung derselben wurde ganz so vorgenommen wie bei der Oxysalicylsäure, welche aus Jodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt war.

Vollkommen weisse, bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen:

¹⁾ Diese Regenerirung findet gleichfalls statt durch Kochen der Diazosäure mit Sn und HCl, Zn und HCl, Zn und C₂H₃OOH.

380 Goldberg: Ueber Paraoxysalicylsäure.

I) 0,6845 Grm. Substanz lieferten 1,3670 Grm. CO_2 und 0,2520 Grm. H_2O , entsprechend 54,46 % C und 4,09 % H.

II) 0,5133 Grm. Substanz lieferten 1,0253 Grm. CO_2 und 0,1870 Grm. H_2O , entsprechend 54,49 % C und 4,04 % H.

Berechnet für $\text{C}_6(\text{HO})_2\text{COOH}$	Gefunden.	
H_8	I.	II.
C = 54,54	C = 54,46	54,49
H = 3,90	H = 4,09	4,04

Die zur Analyse verwendete Substanz hatte den Schmelzpunkt 197° und erwies sich mit der aus Jodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellten Oxysalicylsäure vollkommen identisch.

Die gesteigerte Ausbeute an Oxysalicylsäure beim Kochen der schwefelsauren Diazosalicylsäure deutet darauf hin, dass das Harz und die Schmiere, welche beim Kochen der Diazosalicylsäure mit Wasser entstehen, wesentlich Esteranhydride der Oxysalicylsäure sind, welche, wie wir bereits oben gesehen haben, durch Schwefelsäure und überhaupt verdünnte Mineralsäuren unter Rückbildung von Oxysalicylsäure gespalten werden.

Durch die directe Darstellung der bei 197° schmelzenden Oxysalicylsäure aus Paradiazosalicylsäure ist der synthetische Beweis dafür erbracht, dass die Hydroxyle in Parastellung stehen; unsere Oxysalicylsäure ist daher eine Paraoxysalicylsäure. In vollkommenem Einklange hiermit steht die Abspaltung des Hydrochinons beim Destilliren der Oxysäure mit Bimstein.

Der bei der Behandlung der Rohkrystalle mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag, verhielt sich bei gleicher Behandlung ähnlich dem Niederschlage, welcher aus der auf die erste Art gewonnenen rohen Oxysalicylsäure¹⁾ erhalten wurde; nur gelang es nie, aus dem Filtrat vom Schwefelblei eine durch und durch krystallinische Masse zu erhalten, und konnte die noch durch eine Schmiere verunreinigte, krystallisirte Substanz nur durch Sublimiren von derselben vollkommen ge-

¹⁾ Diese Abhandlg. S. 375.

trennt werden. Das Sublimat in Wasser gelöst, gab mit Bleiacetat einen flockigen, weissen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Schmitt im Laboratorium des Polytechnicums zu Dresden unternommen. Die Spaltung des Esteranhydrides und die Darstellung des Aethylesters der Oxysalicylsäure wurden im Würzburger Laboratorium zu Ende geführt.

Ueber Orthodiamidodiphenetol;

von

Richard Möhlau.

R. Schmitt und ich theilten vor kurzem¹⁾ die Resultate mit, welche wir bei der Azotirung des Ortho- und Para-Nitrophenetols erhalten hatten.

Es war uns bei dem Nitrophenetol der Orthoreihe gelungen, alle drei der Theorie nach möglichen Azokörper darzustellen, während bei demjenigen der Parareihe eine zwifache Lücke sich insofern bemerklich machte, als die Bemühung erfolglos blieb, dem in goldgelben Blättchen krystallisirenden Azophenetol die fehlende Azoxy- und Hydrazoverbindung anzureihen. Auf diesen Umstand nochmals aufmerksam zu machen, scheint mir um so mehr geboten, als die Vermuthung nahe liegt, es werde auch das Nitrophenetol der Metareihe, welches Bantlin erst vor kurzem beschrieb²⁾ in Bezug auf die von ihm derivirenden Azokörper bestimmte Abweichungen zeigen. Wäre aber dies der Fall, so würde zunächst die Aufgabe zu lösen sein, die Hydroxylwasserstoffe der drei isomeren Mononitrophenole nacheinander durch verschiedene Alkyle zu ersetzen und die so er-

1) Dies. Journ. [2] 18, 198.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2100.

haltenen drei Gruppen verschiedener Nitrophenoläther auf ihre Fähigkeit resp. Unfähigkeit hin, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen zu bilden, in Untersuchung zu ziehen. Wenn sich auf diese Weise in der That ein übereinstimmend verschiedenes Verhalten der Ortho-, Meta- und Para-Nitrophenoläther, also eine gewisse Gesetzmässigkeit, erkennen lassen sollte, so würde man, nach einer Erklärung dieser Erscheinung suchend, selbige auf Grund der jetzt herrschenden Theorie der Atomverkettung nur in Ortsverschiedenheiten finden können.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Schmitt mit besonderer Rücksicht auf die aus dem Orthohydrazophenetol durch Mineralsäuren entstehende neue Base unternahm, hatte ich Gelegenheit, weitere Beobachtungen zu machen, die ich im Folgenden mittheilen werde.

Von denjenigen Hydrazoverbindungen, welche sich von Säuren herleiten, ist bekannt, dass sie mit Mineralsäuren in Azosäuren und Säure-Amidosäuren sich spalten. Ein anderes Verhalten zeigen diejenigen Hydrazoverbindungen, welche den indifferenten aromatischen Kohlenwasserstoffen entstammen, wie Hydrazobenzol und Hydrazotoluol.

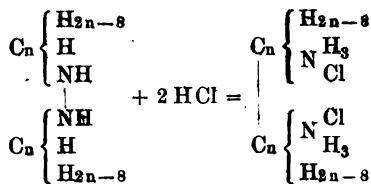
Unter dem Einflusse von Mineralsäuren geben dieselben keine Spaltungsproducte, sondern es tritt bei ihnen die merkwürdige Erscheinung auf, dass aus den Benzolkernen je ein Wasserstoffatom an die entsprechende Imidgruppe wandert und diese in eine Amidgruppe verwandelt. Zugleich aber löst sich die Stickstoffbindung und Kohlenstoffbindung tritt dafür ein.

Dass diese Auffassung, welche den Thatsachen am besten entspricht, die richtige ist, haben Fittig¹⁾ und Schultz²⁾ bewiesen, indem sie das Diphenyl in Paradiamidodiphenyl oder Benzidin überführten.

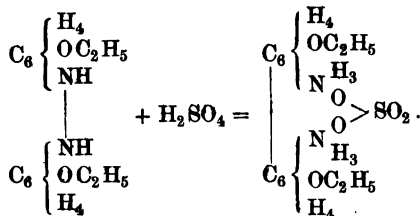
Demgemäss würde der Process durch folgende allgemeine Gleichung versinnlicht werden:

1) Ann. Chem. Pharm. 124, 277.

2) Daselbst 174, 223.



Ganz analog verhält sich das Hydrazophenetol gegenüber Mineralsäuren, mit welchen es Salze einer neuen Base liefert. Die Wirkung der Schwefelsäure gibt folgende Gleichung wieder:



Diese Base steht also zum Benzidin und Tolidin in ähnlicher Beziehung, wie das Hydrazophenetol zum Hydrazobenzol und Hydrazotoluol und dürfte als Orthodiamidodiphenetol (Orthodiäthoxybenzidin) zu betrachten sein.

Orthodiamidodiphenetol.

Gegenüber den entsprechenden Salzen des Orthoamidophenetols, mit welchen sie isomer sind, zeigen die später zu betrachtenden Salze des Diamidodiphenetols ein durchaus verschiedenes Verhalten. Denn während jene auf Zusatz eines Alkalis aus wässriger Lösung das Amidophenetol als gelbliches Oel fallen lassen, geben diese, in gleicher Weise behandelt, einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher aber sehr schnell in Folge des oxydirenden Einflusses des Sauerstoffs der Luft missfarbig wird. Man erhält die neue Base krystallisirt dadurch, dass man ihre Eigenschaften, nämlich sich leicht in Alkohol und auch in vielem siedendem Wasser zu lösen, dagegen in kaltem Wasser so gut wie nicht löslich zu sein, in geeigneter Weise benutzt. Löst man demnach eines der Salze der Base in wässrigem Alkohol

in der Wärme auf, setzt zu der Lösung so lange Ammoniak, bis alkalische Reaction vorhanden ist, und unter Umrühren ausgekochtes warmes Wasser bis sich eine Ausscheidung bemerklich macht, überlässt darauf die Flüssigkeit der langsamen Abkühlung, so bedecken nach dem Erkalten den Boden des Gefäßes kleine, schwach gefärbte Blättchen des Diamidodiphenetols. Reine, ganz farblose Krystalle werden mit Hilfe des Doppelsalzes von chlorwasserstoffsäurem Diamidodiphenetol mit Zinnchlorür gewonnen. Dasselbe wird zu diesem Zwecke in vielem siedend heissem Wasser gelöst, durch einen schnellen Strom von Schwefelwasserstoff seines Zinngehaltes beraubt, darauf wird filtrirt und das noch heisse Filtrat mit Ammoniak neutralisirt. Bei möglichst verzögertem Erkalten scheiden sich gut entwickelte Krystalle aus, welche die Form von Nadeln besitzen.

Wie aus dem eben Gesagten hervorgeht krystallisirt das Diamidodiphenetol in farblosen Nadeln oder in Blättchen, die sich meist schuppenartig aggregiren. Es schmilzt bei 117° und ist bei höherer Temperatur unter partieller Zersetzung destillirbar. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber in vielem siedendem Wasser und sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Mit oxydirenden Mitteln behandelt treten ähnliche Erscheinungen auf, wie dieselben von Schultz¹⁾ für das Ben-zidin beschrieben worden sind. Dagegen trat die mit rothem Blutlaugensalz beobachtete Reaction²⁾ bei dem Diamidodiphenetol nicht ein. Wird eine ätherische Lösung nur einen Augenblick mit geringen Mengen Bromdampf geschüttelt, so scheidet sich ein wunderschön moosgrün gefärbter Körper aus, der beim Kochen oder auch schon an der Luft eine braune Farbe annimmt. Eine gleiche Behandlung des Ben-zidins lässt einen prachttvoll blauen Körper entstehen, der sich aber eben so leicht verändert.

Die Ergebnisse der Analyse des Diamidodiphenetols sind die folgenden:

1) Ann. Chem. Pharm. 174, 226.

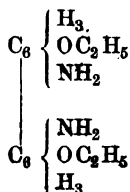
2) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 217.

I. 0,305 Grm. lieferten 0,789 Grm. CO₂ und 0,214 Grm. H₂O, entsprechend 70,55 % C und 7,79 % H.

II. 0,295 Grm. lieferten 0,763 Grm. CO₂ und 0,206 Grm. H₂O, entsprechend 70,54 % C und 7,75 % H.

III. 0,285 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode 26,2 Cc. N bei 21° und 749 Mm. Druck, entsprechend 10,26 % N.

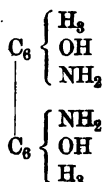
Aus der Formel



werden

	berechnet.	gefunden.		
		I.	II.	III.
C ₁₆	= 192 = 70,59	70,55	70,54	—
H ₂₀	= 20 = 7,35	7,79	7,75	—
N ₂	= 28 = 10,29	—	—	10,26
O ₂	= 32 = 11,77	—	—	—
	272 100,00			

Wird das Diamidodiphenetol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Röhren eingeschlossen und mehrere Stunden auf 120° erhitzt, so sind dieselben nach dem Erkalten mit Krystallen erfüllt. Auf Zusatz von Wasser lösen sich diese leicht auf, während eine Flüssigkeit sich absetzt, welche Jodäthyl ist. Die Jodwasserstoffsäure hat also die Aethylgruppen abgespalten, und die aus der wässrigen Lösung beim Eindampfen anschliessenden farblosen Krystalle sind entweder das jodwasserstoffsäure Salz des Orthodioxydiamidodiphenyls:



oder dasjenige eines Diamidodiphenyls, welches von dem Benzidin vielleicht verschieden ist. Die genauere Untersuchung wird darüber Aufschluss geben.

Salze des Orthodiamidodiphenetols.

I. Chlorwasserstoffsaurer Diamidodiphenetol.

Wird Hydrazophenetol mit concentrirter Salzsäure übergossen, so löst es sich mit rother Farbe momentan auf; die Lösung erstarrt ebenso plötzlich wieder zu einem Brei farbloser, nadelförmiger Krystalle. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure ist Unterstützung der Reaction durch Zuführen von Wärme geboten. Die Krystalle lösen sich auf Zusatz von Wasser namentlich beim Erwärmen leicht auf, doch geht dabei die schöne rothe Farbe in ein schmutziges Blau über. Durch längeres Kochen mit Thierkohle und Eindampfen der davon abfiltrirten Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom lassen sich ziemlich farblose Krystalle erzielen. Besser aber stellt man das später näher zu betrachtende Zinnchlorürdoppelsalz dar, zersetzt dasselbe mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Zinnchlorür abfiltrirte Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom ein. Eine gute Methode der Reinigung besteht auch darin, dass die gefärbten Krystalle in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt werden. Der Aether hält den Farbstoff zurück, so dass die allerdings mikroskopisch kleinen Krystalle ganz weiss erscheinen. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser führt nicht zum gewünschten Ziel, sofern nicht Sorge getragen wird, den schädlichen Einfluss des Sauerstoffs der Luft zu compensiren.

Das chlorwasserstoffsaurer Diamidodiphenetol ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und heisser concentrirter Salzsäure und unlöslich in kalter, ebenso wie in Aether. Daher wird es, aus der alkoholischen Lösung durch Aether ausgeschieden. Aus Wasser krystallisirt es in prismatischen Tafeln oder in langen, concentrisch gruppirten, dünnen Nadeln. Es ist nicht unzersetzt schmelzbar, erträgt aber eine Temperatur von 120° ohne sich zu ver-

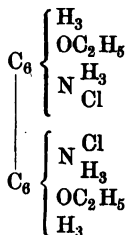
ändern. In wässriger Lösung wirkt es als kräftiges Reductionsmittel, so scheidet es aus Silbernitrat, Platinchlorid und Goldchlorid die Metalle ab.

Das reine, über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen und lieferte bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, mit welchem die Substanz innigst gemischt wurde, mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale folgende Zahlen:

I. 0,299 Grm. Substanz gaben 0,6125 Grm. CO₂ und 0,1830 Grm. H₂O, entsprechend 55,86 % C und 6,80 % H.

II. Eine Chlorbestimmung, wegen der reducirenden Wirkung des Körpers in der Weise ausgeführt, dass durch Zusatz von Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Salzes die Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt und dann erst Silbernitrat zugegeben wurde, ergab bei Anwendung von 0,3795 Grm. Substanz 0,3121 Grm. AgCl, entsprechend 20,34 % Cl.

Diese Ergebnisse bestätigen die Formel



wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₁₆	= 192 = 55,65	55,86	—
H ₂₂	= 22 = 6,38	6,80	—
N ₂	= 28 = 8,12	—	—
Cl ₂	= 71 = 20,58	—	20,34
O ₂	= 32 = 9,27	—	—
	<hr/>		
	345 100,00		

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass das chlorwasserstoffsäure Diamidodiphenetol sich der Wirkung oxydirender Einflüsse leicht zugänglich erweist. Und in der That braucht man zu der wässrigen Lösung dieses Salzes nur einen Tropfen einer Eisenchloridlösung hinzuzufügen, um momentan eine prachtvoll rothe Färbung zu erhalten,

welche bei weiterem Zusatz an Intensität zunimmt. Erwärmt man darauf die Flüssigkeit, so scheiden sich Flocken von der Form und Farbe des Eisenoxydhydrats ab. Die gleiche Wirkung bringt Kaliumpermanganat schon in der Kälte hervor. Aehnliche Erscheinungen werden mit Brom, Chlorwasser und Chlorkalksolution beobachtet.

a. Chlorwasserstoffsäures Diamidodiphenetol-
Zinnchlorür.

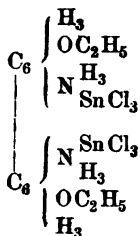
Die Verbindung von Zinnchlorür mit chlorwasserstoffsäurem Diamidodiphenetol lässt sich ohne Schwierigkeit auf mehrere Arten erhalten: von dem Hydrazophenetol ausgehend dadurch, dass man dasselbe in eine erwärmte Lösung von salzsäurehaltigem Zinnchlorür einträgt, einige Zeit kocht, wenn nöthig filtrirt und die Lösung eindampft. Wird gefärbtes chlorwasserstoffsäures Diamidodiphenetol mit der berechneten Menge Zinnsalz, 1 Thl. mit etwa 1,4 Thln. in Wasser gelöst und gekocht, so tritt vollständige Entfärbung ein. Wenn dann beim Abdampfen der Lösung dieselbe eine gewisse Concentration erreicht hat, so scheiden sich während des Erkaltens schöne, rhombische Blättchen des Doppelsalzes aus. Dieselben sind, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, leicht in Wasser löslich, schwerer in Alkohol und unlöslich in Aether. Die Verbindung eignet sich sehr gut zur Reindarstellung des Diamidodiphenetols und seines chlorwasserstoffsäuren Salzes. Sie wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen, deren Ergebniss die erwartete Zusammensetzung bestätigte.

I. 0,4285 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale 0,416 Grm. CO_2 und 0,1245 Grm. H_2O , entsprechend 26,48 % C und 3,23 % H.

II. Die Zinnbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass mittelst H_2S das Metall als braunschwarzes Zinnsulfür ausgefällt, und letzteres durch Glühen in SnO_2 verwandelt wurde. Es ergaben 0,6585 Grm. Substanz 0,2731 Grm. SnO_2 , entsprechend 0,2148 Grm. Sn oder 32,62 % Sn.

III. Bei der Chlorbestimmung lieferten 0,4735 Grm. Substanz 0,4911 Grm. AgCl + 0,0566 Grm. Ag, entsprechend 0,5663 Grm. AgCl und 29,57 % Cl.

Diese Resultate stimmen auf die aus der Formel



berechneten Werthe.

Berechnet.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
C ₁₆ = 192 = 26,56	26,48	—	—
H ₂₂ = 22 = 3,04	3,23	—	—
N ₂ = 28 = 3,87	—	—	—
Sn ₂ = 236 = 32,64	—	32,62	—
Cl ₆ = 213 = 29,46	—	—	29,57
O ₂ = 32 = 4,43	—	—	—
<hr/>			
723 100,00			

b. Chlorwasserstoffsäures Diamidodiphenetol-Platinchlorid.

Die reducirende Wirkung des chlorwasserstoffsäuren Diamidodiphenetols gegenüber den Salzen der edlen Metalle wurde an anderer Stelle schon hervorgehoben. Bringt man Platinchloridlösung mit der wässrigen Lösung dieses Salzes zusammen, so fällt allerdings im ersten Augenblick ein farbloser, gallertartiger Niederschlag aus, aber derselbe zersetzt sich bald, auch wenn Salzsäure zugegen ist, unter Abscheidung metallischen Platins.

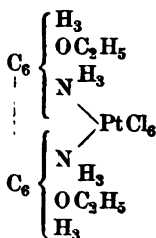
Indessen gelingt es dennoch ein Platindoppelsalz darzustellen, wenn man dafür Sorge trägt, die Gegenwart von vielem Wasser auszuschliessen. Um dies zu erreichen, wurde das chlorwasserstoffsäure Diamidodiphenetol in der Wärme in vielem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten wurde darauf in concentrirter Salzsäure gelöstes Platinchlorid hinzugefügt. Anfangs entstand kein Niederschlag; nach einiger Zeit, besonders wenn die Glaswände gerieben wurden, erfolgte eine durch die ganze Flüssigkeit sich verbreitende Ausscheidung kleiner,

schwach gelb gefärbter Kryställchen, die sich bald am Boden des Gefässes absetzten, so dass die überstehende Flüssigkeit, welche kein chlorwasserstoffsäures Diamidodiphenetol mehr enthielt, abgegossen werden konnte. Die Krystalle wurden dann auf einem Filter gesammelt und mit absolutem Alkohol, darauf mit Aether ausgewaschen. Unter dem Microscop erkennt man kleine, durchsichtige, schwach gelb gefärbte Prismen. Der Umstand, dass dieselben, längere Zeit über Schwefelsäure stehend, sich dunkler färbten, während, der Luft wiederum ausgesetzt, sie die frühere Färbung zurückerhielten, schien mir auf Krystallwassergehalt hinzudeuten und mehrere in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben bei 100° einen Gewichtsverlust, der 3 Molec. H₂O entspricht. Indessen bin ich nicht ganz sicher, ob die dunkelbraune Farbe, welche beim Erhitzen auf 100° die Krystalle annehmen, ausschliesslich einem Wasserverlust zuzuschreiben ist, denn die Analyse des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes brachte folgende Ergebnisse:

I. 0,251 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale 0,260 Grm. CO₂ und 0,083 Grm. H₂O, entsprechend 28,24 0/0 C und 3,67 0/0 H.

II. 0,4215 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0,121 Grm. Pt, entsprechend 28,70 0/0 Pt.

Auf die Formel



		Gefunden.	
		I.	II.
Berechnet.			
C ₁₆	= 192 = 28,05	28,24	—
H ₂₂	= 22 = 3,22	3,67	—
N ₂	= 28 = 4,09	—	—
Pt	= 197,4 = 28,84	—	28,70
Cl ₆	= 213 = 31,12	—	—
O ₂	= 32 = 4,68	—	—
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>			
684,4 100,00			

Sowohl das hellgelbe als dunkelbraune Salz ist unlöslich in Alkohol und Aether, desgleichen in concentrirter Salzsäure in der Kälte. In der Wärme aber tritt in letzterer vollständige Lösung ein. Während des Erkalten scheiden sich die schwachgelben prismatischen Krystalle in besser entwickelter Form aus.

Ein Goldchloriddoppelsalz war nicht darstellbar.

II. Schwefelsaures Diamidodiphenetol.

Das schwefelsaure Diamidodiphenetol wird am einfachsten dadurch erhalten, dass man die Base in Schwefelsäure löst oder das Hydrazophenetol in analoger Weise behandelt.

Beim Uebergiessen der letzteren Verbindung mit verdünnter oder concentrirter Schwefelsäure wird dieselbe Erscheinung beobachtet, welche Salzsäure hervorbringt. Unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung — das eingetauchte Thermometer giebt bei Anwendung verhältnissmässig kleiner Quantitäten eine Wärmesteigerung von circa 20° an — und unter Auftreten eines rothen Farbstoffes findet momentan Lösung statt; darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen. Mit wenig Wasser erwärmt gehen dieselben in Lösung, fallen aber beim Erkalten wieder aus. Sie sind alsdann ziemlich farblos. Ganz rein erhält man die Krystalle, indem man sie in Alkohol löst und daraus durch Aether fällt.

Das schwefelsaure Diamidodiphenetol krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche sich beim Erwärmen in Wasser lösen; es steht in dieser Beziehung also nicht in Analogie zum schwefelsauren Benzidin. Es verhält sich ähnlich zu verdünntem Alkohol, ist schwierig löslich in absolutem und unlöslich in Aether, so dass es durch letzteren aus alkoholischen Lösungen gefällt wird. Gegen die an anderer Stelle angeführten Oxydationsmittel zeigt es dem chlorwasserstoffsauren Salz im Ganzen analoges Verhalten.

Es lässt sich nicht unverändert auf 100° erhitzen und färbt sich, je höher die Temperatur steigt, immer dunkler

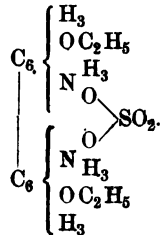
392 Möhlau: Ueber Orthodiamidodiphenetol.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes führte zu folgenden Daten:

I. 0,417 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale 0,794 Grm. CO_2 und 0,235 Grm. H_2O , entsprechend 51,92 % C und 6,26 % H.

II. 0,765 Grm. Substanz lieferten bei der Schwefelbestimmung 0,481 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,066 Grm. S oder 8,64 % S.

Die Zahlen bestätigen die Formel



	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{16}	= 192 = 51,89	51,92	—
H_{22}	= 22 = 5,95	6,26	—
N_2	= 28 = 7,57	—	—
S	= 92 = 8,65	—	8,64
O_8	= 96 = 25,94	—	—
	<hr/>		
	370 100,00		

III. Salpetersaures Diamidodiphenetol.

Bei der Darstellung des salpetersauren Diamidodiphenetols muss jede Erwärmung vermieden werden, weil die Salpetersäure in der Wärme unter Entwicklung von Untersalpetersäure zersetzend einwirkt. Das Salz lässt sich deshalb aus dem Hydrazophenetol nicht rein gewinnen. Indessen kann es erhalten werden, indem man eine mit Salpetersäure versetzte alkoholische Lösung des Diamidodiphenetols der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es krystallisirt in farblosen Nadeln.

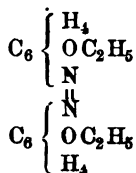
Zum Schluss erlaube ich mir, der Vollständigkeit halber noch die Analyse des Orthoazophenetols nachzutragen. Die Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

I. 0,324 Grm. gaben 0,8495 Grm. CO_2 und 0,2000 Grm. H_2O ,
entsprechend 71,50 % C und 6,85 % H.

II. 0,358 Grm. lieferten 0,9345 Grm. CO_2 und 0,2220 Grm. H_2O ,
entsprechend 71,19 % C und 6,87 % H.

III. 0,3205 Grm. lieferten bei der nach der Dumas'schea Methode ausgeführten Stickstoffbestimmung 28,5 Ce. N bei 15° und 758 Mm. Barometerstand, entsprechend 10,30 % N.

Nach der Formel



berechnet.	gefunden.		
	I.	II.	III.
$\text{C}_{16} = 192 = 71,11$	71,50	71,19	—
$\text{H}_{18} = 18 = 6,67$	6,85	6,87	—
$\text{N}_2 = 28 = 10,37$	—	—	10,30
$\text{O}_2 = 32 = 11,85$	—	—	—
270 100,00			

Diese Arbeit wurde im Laboratorium des hiesigen Polytechnicums begonnen und im Freiburger Universitätslaboratorium zu Ende geführt.

Den Herren Professoren R. Schmitt und A. Claus, welche ich die Ehre habe, meine Lehrer zu nennen, fühle ich mich für ihre gütige Unterstützung zu grösstem Danke verpflichtet.

Dresden, den 1. Mai 1879.

Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol;

von

R. Schmitt und Dr. Goldberg.

Gelegentlich eines eingehenderen Studiums des Chloroformprocesses machte der eine von uns die interessante Be-

obachtung, dass Chlorkalk auf absoluten Alkohol in der Weise einwirkt, dass je nach der Güte des Chlorkalks nach 7—10 Minuten energische Selbsterwärmung des Gemenges eintritt und neben viel Alkohol, der, ohne an der Reaction Theil genommen zu haben, durch die Reactionswärme mit übergetrieben wird, ein grünlich gelbes Oel destillirt, das sich in der Vorlage unter dem Einflusse des Lichtes oder der Wärme unter Abgabe von Salzsäure- und Unterchlorigsäuredämpfen explosionsartig zersetzt.

Das explosive Oel zu isoliren und zu bestimmen ist bis jetzt nicht gelungen. Nach Bildungsweise und Zersetzungsprodukten sind wir aber geneigt, dasselbe für den Unterchlorigsäureäthyläther zu halten.

Bei Anwendung 30—35proc. Chlorkalks wurde das Verhältniss 67 Grm. Aethylalkohol zu 300 Grm. Chlorkalk als das günstigste gefunden, und es würde ungefähr der Gleichung:

$\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$
entsprechen, die auch der einfachste Ausdruck für die Bildung des Unterchlorigsäureäthylesters ist.

Das Rohdestillat nach der Explosion bestand ungefähr zu $\frac{4}{5}$ aus Alkohol und Aldehyd, die sich durch Wasser ausschütteln liessen, und zu $\frac{1}{5}$ aus einem mit Wasser nicht mischbaren und darin untersinkenden Oel, dessen ersten Antheile zwischen 65—70° und letzten bei 190—200° übergangen. Ein genaueres Bild des Verlaufes der Reaction und der Ausbeute mögen folgende Zahlen liefern:

Von 5 Portionen zu 67 Grm. = 83 Cc. Alkohol und 300 Grm. Chlorkalk von 33 % Chlorgehalt, also bei Anwendung von 415 Cc. Alkohol wurden nach der Explosion 220 Cc. Rohdestillat erhalten. Nach dem Ausschütteln mit Wasser blieben 40 Cc. mit Wasser nicht mischbares Oel übrig; von diesen 40 Cc. destillirte aus einem gewöhnlichen Fractionskolben

bis 70°	1 Cc.
von 70—80°	4 "
" 80—100°	5 "
" 100—150°	8,5 "
" 150—160°	20,5 "
" 160—180°	1,5 "

Das Hauptprodukt der Reaction ist also der zwischen 150° — 160° übergehende Antheil und konnte daraus durch mehrmaliges Fractioniren ein zwischen 154° — 155° constant siedendes Produkt erhalten werden, das bei der Analyse auf die Formel für Monochloracetal stimmende Zahlen lieferte.

0,1463 Grm. Substanz gaben 0,1130 Grm. H_2O und 0,2548 Grm. CO_2 , entsprechend 8,57% H und 47,56% C.

0,2555 Grm. Substanz gaben 0,1959 Grm. H_2O und 0,4396 Grm. CO_2 , entsprechend 8,49% H und 46,93% C.

0,5110 Grm. Substanz gaben nach der Carius'schen Methode 0,4765 Grm. AgCl, entsprechend 23,06% Cl.

	Gefunden.		Berechnet.	
C	47,56	46,93	C =	47,21
H	8,57	8,49	H =	8,52
Cl	23,06	—	Cl =	23,28

Bestätigt wurde diese Zusammensetzung durch die Dampfdichte, welche nach der Methode von V. Meyer zu 5,19 gefunden wurde (berechnet 5,27).

Um das Monochloracetal noch weiter zu charakterisiren, wurde daraus durch Behandlung mit metallischem Natrium nach der Vorschrift von Wislicenus der Vinyläthyläther dargestellt.

Von dem höher als 160° siedenden Antheil konnte ein geringer Theil bei 185° — 190° siedend erhalten werden, und gab dieser bei der Analyse für Dichloracetal nahezu stimmende Zahlen.

Die Fraction 80— 150° liess sich durchweg spalten in niedriger und höher siedende Antheile. Ein constant siedendes Produkt wurde wieder von 77° — 78° Sdpt. erhalten. Dasselbe ergab bei der Analyse 38,16% C, 7,04% H und 36,8% Cl, welche Zahlen der Formel C_3H_7OCl am besten entsprechen würden. (Berechnet 38,10% C, 7,41% H und 37,57% Cl.) Die genauere Untersuchung dieses Körpers ist im Gange; nach dem Siedepunkte und dem bis jetzt studirten Verhalten desselben haben wir es jedenfalls mit einem Chlormethyläthyläther zu thun.

Die niedriger als 77° siedenden Antheile hatten höheren Chlorgehalt und nahm mit fallendem Siedepunkt der Chlor-

gehalt rasch zu. (Für Fraction 73—74° gefunden 56 % Cl, für Fraction 71—72° 70 % Cl) Die Fraction 60—65° gab auf die Formel für Chloroform stimmende Zahlen.

Um nun die höher chlorirten Produkte der Einwirkung des Chlorkalks auf Alkohol aus den gleichzeitig auftretenden niedriger chlorirten Produkten darzustellen, wurde reines Monochloracetal der Einwirkung des Chlorkalks unterworfen. Nach ca. 1½ stündigem Stehen trat wieder Selbsterwärmung und Selbstdestillation ein; das Destillat bestand etwa zur Hälfte aus unverändertem Monochloracetal, es fand sich darin aber auch ein niedriges, zwischen 70—80° siedendes Produkt, anscheinend derselbe Körper, der von 77—78° Sp. oben als gechlorter Methyläthyläther angesprochen ist, und ein höher zwischen 180—190° siedendes Produkt, anscheinend wieder Dichloracetal.

Wir hoffen¹⁾ nun durch genaueres Studium dieser Reactionen den für den Chloroformprocess so charakteristischen Uebergang von der Aethyl- zur Methylreihe schrittweise verfolgen zu können, vor Allem aber auch durch nach geeigneten Gesichtspunkten auszuführende Versuchsreihen uns darüber Aufklärung verschaffen zu können, welche Rolle der Wasserzusatz bei dem Chloroformprocess spielt.

Dresden, analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

Vortheilhafte Darstellung der Phenolglycolsäure und über die Pyrogallotriglycolsäure;

von

Piero Giacosa.

Werden Phenol und Monochloressigsäure in äquivalenten Mengen auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erwärmt, und hierauf (auf je ein Gewichtstheil Phenol) mit 4 Gewichts-

1) Diese Versuchsreihe wurde von mir unternommen, später aber von Dr. Goldberg allein fortgesetzt, der auch die Arbeit für sich zu Ende führen wird.

theilen Natronlauge (spec. Gewicht 1,3) allmählich unter Umrühren versetzt, so findet eine heftige Reaction statt. Die Flüssigkeit kommt in's Sieden, und vor dem Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei, welcher das Natronsalz der von Heintz entdeckten Phenolglycolsäure (Phenylloxacetsäure) $C_8H_8O_3 = C_6H_5O-CH_2-COOH$ ist. Heintz¹⁾ erhielt diese Verbindung durch längeres Erhitzen von Phenolnatrium mit Monochloressigsäure auf 150°. Das erhaltene Produkt wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und die anfangs als braune, ölarartige Flüssigkeit ausgefallte Phenolglycolsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser gereinigt. Wie man sieht, ist das umständliche Verfahren von Heintz entbehrlich. Die Phenolglycolsäure wird in reichlicher Menge gewonnen, wenn das als Krystallbrei erhaltene Natronsalz auf dem Filter mittelst des Aspirators möglichst von der Lauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst, sodann der Krystallkuchen in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wird. Die Phenolglycolsäure scheidet sich anfangs ölig ab, das Oel erstarrt aber bald krystallinisch. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser ist die Säure vollkommen rein. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung der über SO_4H_2 getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1866 Grm. der Substanz gaben 0,4352 Grm. CO_2 und 0,0941 Grm. H_2O oder 63,07% C und 5,60% H. Die Formel $C_8H_8O_3$ verlangt 63,15% C und 5,26% H.

Durch Auflösen der Säure in überschüssiger, heisser Kalilauge wurde beim Erkalten das in Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Kalisalz erhalten.

0,2568 Grm. dieses bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1171 Grm. SO_4K_2 oder 20,52% K. Die Formel $C_8H_7KO_3$ verlangt 20,58% K.

Die wässrige Lösung der Phenolglycolsäure mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher, einer Brombestimmung zufolge, die Monobromphenylglycolsäure = $C_6H_4BrO-CH_2-CO_2H$ ist.

1) Pogg. Ann. 109, 489.

0,1986 Grm. der zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirten und über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,1595 Grm. AgBr = 0,0678 Grm. Br.

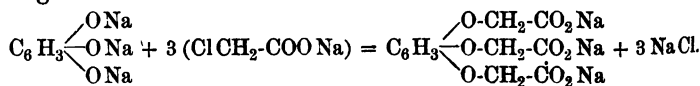
Berechnet.	Gefunden.
34,63 %	34,17 %

Ich habe gefunden, dass auf gleiche Weise, wie die Phenolglycolsäure aus Phenol und Chloressigsäure, durch Erwärmen mit Natronlauge entsteht, ebenso aus anderen Phenolen die entsprechenden Glycolsäuren erhalten werden können.

Eine vorläufige Mittheilung von Fritzsche¹⁾, welcher eine ausführliche Untersuchung der Phenolglycolsäure ankündigt, veranlasst mich, sowohl die Untersuchung dieser Säure, als auch die weitere Verfolgung der Reaction aufzugeben. Ich möchte nur hier über die mit Pyrogallol angestellten Versuche berichten, welche ich noch vor der Ankündigung Fritzsche's unternommen habe.

Werden 12 Gewichtstheile Pyrogallol mit 30 Theilen Monochloressigsäure, also im Aequivalentverhältnisse wie 1:3, in einem offenen Kolben auf dem Sandbade geschmolzen, sodann allmählich mit 200 Gewichtstheilen Natronlauge (spec. Gew. 1,3) versetzt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Kochsalz zu stossen beginnt, so erhält man eine neue krystallinische Säure, welche ich ihrer Zusammensetzung entsprechend als Pyrogallotriglycolsäure bezeichnen will. Nach dem Erkalten der alkalischen Lösung wird die neue Säure durch so langes Zusetzen von verdünnter Salzsäure erhalten, bis die Reaction stark sauer geworden ist. Es scheiden sich in reichlicher Menge Krystallnadeln aus, die abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, anfangs aus verdünnter Salzsäure, sodann aus heissem Wasser, wird die Säure aschefrei und völlig rein erhalten.

Die Elementaranalyse der freien Säure und ihrer Salze zeigten, dass ihr die empirische Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_9$ zukommt. Diese Formel zeigt, dass alle drei Hydroxylwasserstoffe des Pyrogallols durch die Glycolsäuregruppe $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ ersetzt sind. Die Reaction verläuft also nach folgendem Schema:



0,2295 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,0883 Grm. H_2O und 0,4040 Grm. CO_2 .

1) Dies. Journ. [2] 19, 33.

Versuch.	Berechnet.
C = 48,00 %	C ₁₂ = 48,0 %
H = 4,27 „	H ₁₂ = 4,0 „
	O ₉ = 48,0 „

Die Pyrogallotriglycolsäure ist in heissem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem. Bei 14,5° wird 1 Theil Säure von 75,5 Theilen Wasser gelöst. Aus heisser wässriger Lösung langsam abgekühlt, krystallisirt sie in langen, weissen, rhombischen Nadeln. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 198°. Die Pyrogallotriglycolsäure ist dreibasisch. Wird die Säure in wenig überschüssiger Kalilauge gelöst und der Lösung Alkohol zugesetzt, so krystallisirt in schönen weissen Nadeln ein basisches Salz aus, das in Wasser zerfliesslich, dagegen in absolutem Alkohol unlöslich ist. Das aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, drei Mal umkrystallisirte Salz wurde anfangs über Schwefelsäure, sodann im Luftbade bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,258 Grm. des Salzes gaben 0,1602 Grm. SO₄K₂ = 28,1% K.

Die Formel C₁₂H₉O₉K₃ verlangt 28,33% K.

Wird das basische Salz in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, so fällt krystallinisch ein in kaltem Wasser nur wenig lösliches saures Salz von der Zusammensetzung C₁₂H₁₁O₉K + H₂O aus. Das Krystallwasser entweicht erst bei 110° im Luftbade. Die Analysen des über SO₄H₂ getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

0,4476 Grm. des Salzes verloren im Luftbade bei 110° 0,0211 Grm. H₂O = 4,71%. Die obige Formel verlangt 5,05% H₂O. Sodann 0,2187 Grm. des wasserfreien Salzes mit SO₄H₂ geglüht, hinterliessen 0,0566 Grm. SO₄K₂ = 11,6% K. Die Formel C₁₂H₁₁O₉K verlangt 11,5% K.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Zur Kenntniss des Cyanamids;

vorläufige Mittheilung

von

Gustav Praetorius-Seidler.

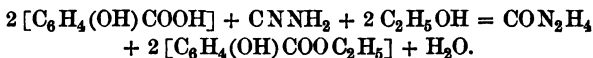
Analog der Erlenmeyer'schen Synthese¹⁾ des salzsauren Guanidins aus Cyanamid und Salmiak, habe ich das salzsaure Oxyguanidin aus salzsaurem Hydroxylamin und Cyanamid darzustellen versucht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 258.

Ich wich hierbei insofern von dem Erlenmeyer'schen Verfahren ab, als ich Cyanamid (aus Sulfoharnstoff durch Entschwefeln mit Quecksilberoxyd gewonnen) mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzte. Der Process wurde unterbrochen, sobald weder die Reaction auf Cyanamid, noch die auf Hydroxylamin nachzuweisen waren. Aus der eingeengten Lösung konnte leider das salzsaure Oxyguanidin, $\text{CN}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HCl}$, in krystallinischer Form nicht gewonnen werden. Ich setzte hierauf der Lösung alkoholisches Platinchlorid zu, das zum Theil Platinsalmiak ausschied; derselbe wurde abfiltrirt, und es resultirten, allerdings erst nach langem Stehen rubinrothe Prismen; deren Zusammensetzung: $[\text{CN}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$, durch die Analyse in der That bestätigt wurde. Dieses Platindoppelsalz ist sehr leicht zersetzlich und giebt, zumal in feuchter Luft, Untersalpetersäure aus.

Aus diesem Doppelsalz das salzsaure Oxyguanidin zu gewinnen, ist mir leider nicht gelungen. — — —

Ich habe ferner die Einwirkung von Cyanamid auf Salicylsäure untersucht. Beide wurden in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Cyanamidreaction nicht mehr nachzuweisen war. Hierbei schwärzte sich die Lösung, und es trat ein intensiver Geruch nach Salicylsäureäthyläther auf. Aus der eingeengten Lösung schied Aether einen weissen krystallinischen Körper aus, der umkrystallisirt den Schmelzpunkt 130° hatte. Nachdem der Aether abdestillirt war, hinterblieb ein Theil unveränderter Salicylsäure und ein ätherartiger Körper. Letzterer ist Salicylsäureäthyläther, der krystallinische Körper Harnstoff. Die Reaction war anscheinend im Wesentlichen folgendermassen verlaufen:



Die Einwirkung auf Milchsäure vollzieht sich wesentlich langsamer; der auch hierbei gebildete Harnstoff krystallisirt aus der concentrirten Lösung erst allmählich aus, während Milchsäureäthyläther gar nicht nachzuweisen ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich bei der Einwirkung von Cyanamid auf Phenol und auf Thiacetsäure zwei schön krystallisirende Körper erhielt, mit deren näherer Untersuchung ich eben beschäftigt bin. Ausführliche Mittheilungen über diese, sowie einige andere Reactionen des Cyanamids sollen in Kürze folgen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Mai 1879.

Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition;

von

Hercules Tornøe.

1. Ueber die im Seewasser enthaltene Luft.

Bereits in früheren Jahren sind von Seiten verschiedener Chemiker von Zeit zu Zeit Versuche angestellt worden mit dem Zweck, die Absorption der atmosphärischen Luft durch solche Flüssigkeiten, mit welchen dieselbe im Haushalt der Natur in Berührung kommt, einem genaueren Studium zu unterwerfen; umfassendere Untersuchungen über dies Verhalten des Seewassers im offenen Meere gehören indessen erst den letztverflossenen Jahren an. Freilich liegen auch aus älterer Zeit einige wenige Angaben über die Menge und Zusammensetzung der im Seewasser aufgelösten Luft vor, aber diese beschränken sich gewöhnlich auf ganz vereinzelte Punkte der Küste, und da, wo die Versuche sich auf Wasserproben aus der offenen See erstrecken, sind der Bedenken gegen die Art der Einsammlung und Aufbewahrung des Materials so mancherlei, dass man, ganz abgesehen von den Einwänden, welche gegen die Methoden der Untersuchung erhoben werden können, nicht daran denken darf, diese älteren Resultate mit den mittelst der vollkommeneren Hilfsmittel unserer Zeit gemachten Beobachtungen in gleichen Rang zu setzen.

Wenn derart unsere Bekanntschaft mit der Vertheilung der Luft in den Weltmeeren und ins Besondere in den grösseren Tiefen desselben bis auf die neueste Zeit nur als eine sehr mangelhafte bezeichnet werden kann, so muss der Grund dazu vornehmlich in den vielen Schwierigkeiten gesucht werden, welche sich überall dem Forscher entgegenstellen, wenn er sich an die Behandlung der betreffenden Fragen wagt. Bei den Untersuchungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft sichert die grosse Beweglichkeit dieses Mediums uns das Recht, von den Untersuchungen, die an wenigen Punkten angestellt wurden, auf

die ganze Atmosphäre zu schliessen. In Bezug auf die Luftvertheilung im Seewasser findet eine derartige Erleichterung nicht statt. Hier fordert vielmehr die so weit geringere Beweglichkeit eine grössere Anzahl von Beobachtungen; indem man in diesem Fall der geographischen Vertheilung ganz besonders Rechnung tragen muss. Entweder müsste man also Wasserproben aus fernen Gewässern mit heimbringen, wobei dieselben aber durch das lange Liegen unter allerlei äusseren Einwirkungen leicht ganz unbrauchbar werden; oder der Analytiker müsste seine Untersuchungen unmittelbar nach dem Schöpfen des Wassers am Bord des Schiffes auszuführen suchen, so gut sich das eben unter all' den Uebelständen, die aus der Bewegung des Schiffes entspringen, ins Werk setzen liesse. Mag aber auch bei manchem Chemiker der älteren Zeit es nicht am Interesse gefehlt haben, durch solche unterwegs ausgeführte Untersuchungen an der Lösung der Frage nach der Vertheilung der Luft im Meere mit zu arbeiten, so hat es ihnen fast immer an der Gelegenheit dazu gemangelt. Erst bei den in den letzten Jahren häufiger ausgesendeten Expeditionen, bei welchen auch Chemikern die Gelegenheit zur Theilnahme geboten war, konnten die hier besprochenen Verhältnisse in eingehender Weise dem Studium unterworfen werden. Der Zweck dieser Expeditionen war ausschliesslich die wissenschaftliche Erforschung des Meeres, und es wurde darum schon bei ihrer Ausrüstung das volle Gewicht darauf gelegt, die Erreichung dieses Zieles durch die zweckmässigsten Veranstaltungen und sorgfältigsten Vorbereitungen möglichst sicher zu stellen. Es ist deshalb auch unmittelbar einleuchtend, dass diese Expeditionen von der grössten Bedeutung für die chemische Untersuchung des Meeres sein mussten, zumal wenn es sich, wie hier bei der Bestimmung der Gasarten, um solche Beobachtungen handelte, die keinen Aufschub duldeten, sondern nothwendigerweise augenblicklich nach Schöpfen der Wasserprobe zur Ausführung kommen mussten. Naturgemäss muss darum auch den unter solchen Umständen ausgeführten Beobachtungen eine weitaus überwiegende Bedeutung zugesprochen werden in allen den Fragen, welche

über den Gasgehalt des Seewassers aufgeworfen werden können. Trotzdem dürfte es nicht unangemessen erscheinen, wenn wir an dieser Stelle eine kurze Uebersicht über die hier einschlagenden älteren Untersuchungen zu geben versuchen.

Die meines Wissens, frühesten Untersuchungen über den Luftgehalt des Seewassers, wurden 1838 von Frémy¹⁾ mit einigen Wasserproben ausgeführt, die über ein Jahr im Voraus auf der 1836 und 1837 ausgesendeten französischen Expedition der „Bonité“ geschöpft waren. Die Wasserproben bestanden theils aus Oberflächenwasser, theils aus Wasser, welches verschiedenen Tiefen — bis 450 franz. Faden — mittelst eines von Biot angegebenen Apparates²⁾ entnommen war. Bei der Analyse des ausgekochten Gases absorbirte Frémy die Kohlensäure durch Kalilauge und den Sauerstoff durch Phosphor. Die Resultate wurden bereits von Frémy selbst für unzuverlässig angesehen, und stehen mit allen neueren Angaben in so entschiedenem Widerspruch, dass man mit ziemlich grosser Sicherheit annehmen kann, dass der lange, zwischen Schöpfung und Untersuchung liegende Zeitraum sie vollständig unbrauchbar gemacht hat.

Im Jahr 1843 führte Morren³⁾ einige Untersuchungen des Oberflächenwassers bei St. Malo aus, zunächst in der Absicht, den Einfluss des Sonnenlichtes auf die relative Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft nachzuweisen. Er kam in dieser Beziehung zu dem Resultat, dass bei hellem Sonnenschein die Sauerstoffmenge am grössten und die Kohlensäuremenge am geringsten war, während umgekehrt bei dunklem überwölkten Wetter die Sauerstoffmenge geringer und die Kohlensäuremenge grösser ausfiel. Die Wasserproben wurden nicht an Ort und Stelle untersucht, sondern nach Rennes geschickt, wo sie von Morren in Kolben von 4,5 Liter ausgekocht wurden. Das

1) Compt. rend. 6, 616.

2) Pogg. Ann. 37, 416.

3) Ann. Chim. Phys. [3] 12, 5.

ausgekochte Gas wurde durch eine Kautschukleitung in eine Flasche übergeführt, in welcher die Gasarten über Wasser aufgesammelt wurden. Bei der Analyse des Gases benutzte er zur Absorption der Kohlensäure Kalilauge und verbrannte den Sauerstoff mit überschüssigem Wasserstoff. Auch hierbei benutzte er Wasser, welches im voraus mit Luft gesättigt war, als Sperrflüssigkeit; und es ist deshalb nicht zum Verwundern, dass die erhaltenen Resultate ziemlich bedeutende Abweichungen darbieten. Die Sauerstoffmenge variirt nämlich zwischen 39,5 bis 31,0% und beträgt im Mittel 34,7% der gesammten Sauerstoffstickstoffmenge, während letztere zwischen 20 und 30,5 schwankt, und im Mittel 24,5 Ccm. per Liter des ausgekochten Wassers ausmacht. Wie man hieraus ersieht, entspricht der mittlere Procentwerth des Sauerstoffs sehr genau der später von Bunsen für destillirtes Wasser angegebenen Zahl, während die Werthe, welche Morren als Ausdruck der gesammten Sauerstoffstickstoffmenge anführt, keine bestimmte Bedeutung besitzen, da derselbe nirgends den Barometerstand und die Temperatur angiebt, auf welche er jene Gasvolumina reducirt hat.

Einige Jahr später, 1846, wiederholte Lewy¹⁾ die Morren'schen Untersuchungen mit einigen Wasserproben, welche er bei Langrune, nordöstlich von St. Malo geschöpft hatte, und benutzte dabei, um seine Resultate mit denen seines Vorgängers vergleichen zu können, genau die von ihm beschriebene Arbeitsmethode. Seine Resultate zeigen ebenfalls, besonders wenn man darauf Rücksicht nimmt, dass die Wasserproben alle von demselben Punkte herrühren, nicht unbedeutende, wenngleich viel geringere Abweichungen, welche er, ebenso wie Morren, auf den Einfluss des Sonnenlichtes zurückführte. Die Sauerstoffmenge variirt bei ihm von 35,4 bis 32,4 und beträgt im Mittel 33,6% von der gesammten Sauerstoffstickstoffmenge, während letztere durchschnittlich 17,3 Ccm. per Liter ausmacht, und nie die Grenzen 18,9 und 16,3 überschreitet. Uebrigens hat auch Lewy die Bedeu-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 17. — Ann. Chem. Pharm. 58, 326.

tung der angeführten Gasvolumina nicht genauer fixirt. Da sich ausserdem sinnentstellende Rechenfehler in seine Tabelle eingeschlichen haben, ist die Bedeutung derselben vielfach missverstanden.

Im Jahre 1851 hat ferner A. Hayes¹⁾ einige Bemerkungen über die Vertheilung der Luft im Meereswasser veröffentlicht, ohne indessen seine Originalbeobachtungen mitzutheilen. Ihm zufolge enthält das Wasser aus grossen Tiefen immer beträchtlich weniger Sauerstoff, als das der Oberfläche; eine Regel, die überall, sowohl in der heissen, als in der gemässigten Zone zutreffen soll, mit alleiniger Ausnahme des Golfstromes, wo die starke Bewegung des Wassers das gewöhnliche Gleichgewicht stören dürfte. Er fand ebenso nach Stürmen eine bedeutend grössere Sauerstoffmenge im Oberflächenwasser.

Im Jahre 1855 unternahm M. F. Pisoni²⁾ einige Untersuchungen der Salze des Oberflächenwassers bei Bujuk-Déré und bestimmte gleichzeitig die im Wasser enthaltenen Gasarten. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Volume auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt und in Ccm. per Liter Wasser ausgedrückt sind.

	1.	2.
O + N per Liter	16,0	16,2
O + N = 100	O %	31,4
	N %	68,5

Im Jahre 1869 wurde von England aus die Porcupine-Expedition unternommen, bei welcher zum ersten Mal neben den übrigen wissenschaftlichen Arbeiten auch ausgedehntere chemische Untersuchungen in Vorschlag kamen. Man beschloss nämlich, diese ausgezeichnete Gelegenheit zu benutzen, um durch zahlreiche Versuche sowohl mit Oberflächenwasser, als auch mit Wasser aus grösseren Tiefen

1) Sillim. Amer. Journ. [2] 11, 241.

2) Compt. rend. 41, 532.

Einsicht in die Schwankungen zu erlangen, welche bei den im Seewasser aufgelösten Gasen sowohl in Bezug auf die absolute, wie auf die relative Menge Statt haben. Um den Fehlern auszuweichen, welche mit Nothwendigkeit sich einschleichen müssen, wenn die für die Gasanalysen bestimmten Wasserproben vor der Untersuchung eine längere Zeit aufbewahrt werden, entschloss man sich dazu, die Gasanalysen am Bord ausführen zu lassen. Zum Aufnehmen der, den grösseren Tiefen entstammenden Wasserproben wurde ein sehr einfacher Wasserholer benutzt, der aus einem hohlen Metallcylinder mit leicht beweglichen, nach oben aufschlagenden Kegelventilen bestand. Spätere Versuche geben indessen Grund, die Zuverlässigkeit dieses Apparates in Zweifel zu ziehen. Das Auskochen und Aufsammeln der Gasarten stimmte im Wesentlichen mit den früher beschriebenen Versuchen überein. Bei der Analyse wurden zur Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs Kalihydrat und pyrogallussaures Kali angewendet. Es versteht sich von selbst, dass die in solcher Weise erhaltenen Resultate mit sehr bedeutenden Beobachtungsfehlern behaftet sein mussten, wie sich dies auch auf's Deutlichste in den grossen Abweichungen ausspricht, welche zwischen den von verschiedenen Beobachtern nach diesem Verfahren ausgeführten Versuchen bestehen. Für die Zusammensetzung der aus dem Oberflächenwasser ausgekochten Luft fanden nämlich die drei Chemiker, welche nach einander bei den drei einzelnen Expeditionen, in die das ganze Unternehmen sich theilte, die chemischen Arbeiten ausführten, folgende Zahlen¹⁾:

W. L. Carpenter	31,6 % O zu 68,4 % N.
Hunter	36,4 " O " 63,6 " N.
P. Herbert Carpenter	30,5 " O " 69,5 " N.

Dies sind nur die aus den einzelnen Beobachtungen abgeleiteten Mittelwerthe, aber wie man sieht, sind bereits hier die Abweichungen sehr bedeutend. Bei den Einzelbeobachtungen, welche hier nicht angeführt sind, ist natürlich die Uebereinstimmung noch viel geringer. Als äusserste Grenzen

¹⁾ Proceedings of the Roy. Soc. 18, 397.

der Variation des Sauerstoffgehaltes im Oberflächenwasser werden so z. B. angegeben das Maximum 45,3% und das Minimum 14,0%, beides im Verhältniss zur gesammelten Gasmenge mit Einschluss der Kohlensäure.

Die Chemiker der Porcupineexpedition betrachteten selbst ihre Resultate als nicht ganz zuverlässig, doch nicht so sehr in Folge der Mängel bei der Arbeitsmethode, sondern weil der von ihnen benutzte Wasserholer das Entweichen von Gas zuließ, und sie meinten, eine solche Gasentwicklung voraussetzen zu müssen, wenn Wasser aus grösserer Tiefe den auf ihm lastenden hohen Druck plötzlich mit dem an der Oberfläche herrschenden niedrigeren vertauschte. Sie suchten übrigens auch nach anderen Ursachen, um dadurch die grossen Abweichungen in den Beobachtungen zu erklären. So wurde starken Bewegungen der Meeresoberfläche, seien dieselben nun durch Stürme oder in anderer Weise veranlasst, das Vermögen zugeschrieben, den Sauerstoffgehalt zu vermehren und den Kohlensäuregehalt zu vermindern, und ebenso dem reich entwickelten Thierleben ein sehr grosser Einfluss beigelegt, modificirend auf die Zusammensetzung der im Seewasser aufgelösten Luft einwirken zu können.

Im Jahre 1871 wurde wiederum eine neue Expedition, und zwar von Seiten Deutschlands, ausgesendet, mit dem besonderen Zweck, die Ostsee zu untersuchen. Der ihr beigegebene Chemiker war Dr. O. Jacobsen. Mit den auf den früheren Expeditionen gewonnenen Resultaten vor Augen, beschloss er, bei den Gasbestimmungen weder dem bei der Bonité-, noch dem bei der Porcupineexpedition angewendeten Verfahren zu folgen, sondern einen Mittelweg einzuschlagen, der wohl auch der einzige sein dürfte, der unter diesen Umständen zuverlässige Resultate zu liefern im Stande ist. Er theilte nämlich die Untersuchung in zwei Theile, indem er die Auskochung der Gasarten als den Theil, der keinen Aufschub leidet, unmittelbar nach dem Schöpfen ausführte, während er die genauere Untersuchung des gewonnenen Gases bis auf die Heimkehr verschob, da er die Unmöglichkeit einsah, am Bord eines Schiffes in offener See eine be-

friedigende Gasanalyse auszuführen. Leider war der Mangel eines zur Aufnahme von Tiefwasserproben geeigneten und zuverlässigen Wasserschöpfers die Veranlassung dazu, dass die Ausbeute des ersten Jahres dieser Expedition in Bezug auf die Gasanalyse sich einfach darauf beschränkte, eine Reihe von Erfahrungen einzusammeln, die bei der im folgenden Jahre in der Nordsee vorgenommenen Expedition verwerthet wurden. Die Mängel des bei der Porcupine-expedition angewendeten Wasserschöpfers hatten nämlich Jacobsen bewogen, auch bei der Schöpfung der zu den Gasanalysen bestimmten Wasserproben einen Wasserholer zu benutzen, der mit Luft gefüllt niedergelassen wurde. Wurde nun aber der Apparat in der Tiefe geöffnet, so wurde unter dem dort herrschenden grossen Druck momentan ein Theil der mitgebrachten atmosphärischen Luft absorbirt, wodurch die vermittelst dieser Wasserproben ausgeführten Gasanalysen so unzuverlässig wurden, dass dieselben nicht einmal der Veröffentlichung werth gefunden wurden.

Die auf der Ostseeexpedition 1871 gemachten Erfahrungen zeigten indessen Jacobsen den Weg, wie die Schwierigkeiten, welche die Mängel der bei der Porcupineexpedition vorgenommenen Beobachtungen veranlasst hatten, zu vermeiden oder zu umgehen seien, und durch umsichtige Vorbereitungen gelang es ihm diesmal dann auch wirklich, als Resultat seiner Arbeiten, eine Abhandlung¹⁾ veröffentlichen zu können, in welcher er eine Reihe von wichtigen Ermittlungen über die Vertheilung der Luft im Meereswasser mittheilt, welche den strengsten Anforderungen der heutigen Wissenschaft vollkommen entsprachen. Zur Aufnahme des zu den Gasanalysen bestimmten Wassers aus der Tiefe diente diesmal ein von Dr. H. A. Meyer angegebener Apparat²⁾, der aus einem schweren Metallcylinder bestand, welcher bei Auslösung in einer bestimmten Tiefe über zwei gut einge-

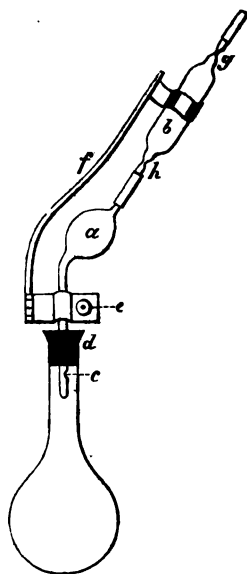
1) Ann. Chem. Pharm. 167, 1. — Jahresbericht der Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel, 1872, S. 73.

2) Jahresbericht der Commission etc. 1872, S. 5.

schliffene konische Ventile herabfiel, und dadurch die zwischen beiden liegende Wasserschicht absperrte. Die Auslösung geschah entweder durch Aufschlag des Apparates auf den Meeresgrund oder, bei intermediären Tiefen, durch ein längs der Leine des Apparates niedergelassenes Loth. Beim Austreiben der im Wasser enthaltenen Gase wandte Jacobsen Bunsen's Princip an, indem er das Wasser in einem durch Wasserdampf hervorgebrachten Vacuum kochte, und construirte zu diesem Zweck in Verbindung mit Dr. H. Behrens einen Apparat, welcher in Bezug auf Einfachheit und Zuverlässigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Der Apparat, dessen Abbildung in Fig. 1 vorliegt, wird von Jacobsen selbst wie folgt beschrieben:

„Die Siedekugel *a* läuft in ihrem unteren Theil in ein starkwandiges, genau cylindrisches Glasrohr aus, welches unten zugeschmolzen, aber bei *c* mit einer seitlichen Oeffnung versehen ist. Je nachdem diese Oeffnung bis unter den Kautschukpfropfen *d* hinabgedrückt oder bis in seine Durchbohrung heraufgezogen wird, ist die Siedekugel mit dem Innern des Wasserkolbens in Verbindung oder gegen dasselbe abgeschlossen. Das Glasrohr muss sich in der glatten Durchbohrung des Kautschukpfropfens mit Reibung auf- und niederbewegen, diese Reibung darf aber nicht so stark sein, wie die zwischen dem Pfropfen und dem cylindrischen Kolbenhals. Ist einmal ein fehlerfreier Pfropfen aus vulkanisirtem Kautschuk den Glastheilen des Apparates

Fig. 1.



aus vulkanisirtem Kautschuk den Glastheilen des Apparates

auf das Sorgfältigste angepasst, so kann diese Ventilvorrichtung unbegrenzt lange benutzt werden, ohne von ihrer völligen Zuverlässigkeit einzubüssen.

Das Gassammelrohr *b* ist durch ein kurzes Kautschukröhrchen mit der Siedekugel verbunden und zwischen die federnden Arme des messingenen Halters *f* eingeklemmt. Das untere Ende dieses Halters trägt eine weit stärkere Klammer, deren Korkfütterung durch die starke Schraube *e* sehr fest um das Rohr der Siedekugel gepresst wird, so dass man, am unteren Theil des Halters anfassend, Siedekugel und Sammelrohr in dem Kautschukpfropfen auf- und niederschieben und damit die Oeffnung *c* beliebig verlegen kann.

Der Rauminhalt der Siedekugel beträgt etwas mehr als das Doppelte von dem Volumen, um welches sich die auszukochende Wassermenge beim Erwärmen auf 100° ausdehnt.

Bei der Benutzung des Apparates füllt man zunächst die schon im Pfropfen steckende und in den Halter eingeklemmte Siedekugel zur Hälfte mit Wasser und schiebt den Pfropfen über die seitliche Oeffnung. Man füllt nun die Kochflasche durch ein bis auf ihren Boden reichendes Gummirohr direct aus dem Schöpfapparat bis zum Ueberlaufen mit dem auszukochenden Wasser und setzt, nachdem die Oeffnung *c* bis eben unter den Kautschukpfropfen verschoben ist, diesen sehr fest in den Hals der Kochflasche ein. Zieht man nun die Siedekugel bis zur Herstellung des Verschlusses in die Höhe, so entsteht dadurch in der Kochflasche ein kleines Vacuum, in welches sofort Gasbläschen aus dem Wasser aufsteigen. Es wird dadurch Raum geschafft für die Ausdehnung, welche das oft sehr kalte Wasser schon in den ersten Augenblicken durch die höhere Temperatur der umgebenden Luft erfährt. Man fügt nun das Sammelrohr an, über dessen beide Enden vorher kurze Gummiröhren gezogen sind, stellt die Kochflasche in ein Wasserbad, erhitzt das Wasser in der Siedekugel durch eine darunter angebrachte Weingeistflamme und erhält es im Sieden, bis man der vollständigen Austreibung der Luft aus dem Sammelrohr gewiss sein kann. In dem Augenblick, in welchem man mit der rechten Hand die Flamme entfernt, kneift man mit der

linken das Ende des oberen Gummirohrs zu, verschliesst es darauf durch Hineinstecken der abgerundeten Spitze eines passenden Glasstäbchens und schmilzt sofort bei *g* ab.

Nachdem nun die Oeffnung *c* bis eben unter den Pfropfen hinabgeschoben ist, wird das Wasserbad erwärmt und der Inhalt des Kolbens in heftigem Sieden erhalten. Nach einiger Zeit hat sich im oberen Theile des Kolbenhalses ein freier Raum gebildet, in welchen die Dampfblasen mit Geräusch hineinschlagen. Man bringt durch Entfernen der Wärmequelle oder durch kurzes Herausheben des Apparates aus dem Wasserbade das Wasser aus der Siedekugel in den Kolben zurück und wiederholt dieses Erwärmen und theilweise Abkühlen des Kolbenhalses noch zwei Mal, wodurch binnen verhältnissmässig kurzer Zeit eine sehr vollständige Austreibung der Luft bewirkt wird.

Es ist sehr leicht, schliesslich das Wasser bis zur vollständigen Anfüllung der Siedekugel steigen zu lassen, worauf man durch Aufziehen derselben den Verschluss herstellt und das Sammelrohr nun auch bei *h* abschmilzt.

Das Sammeln der Gase mittelst dieses Apparates machte auch bei ziemlich stark bewegter See keine Schwierigkeit.

Gewöhnlich wurden 900 Ccm. Wasser zur Auskochung verwendet.“

Vermittelst dieses Apparates wurden von Jacobsen auf der Nordseeexpedition 73 Luftproben eingeschmolzen, welche nach der Rückkehr mittelst der Bunsen'schen Methode analysirt wurden, indem man die Kohlensäure mittelst Kali entfernte und den Sauerstoff mit einem Ueberschuss von Wasserstoff verbrannte. Seine Resultate hat Jacobsen in einer Tabelle zusammengestellt, in welcher er, im Gegensatz gegen frühere Forscher die Kohlensäure und die von derselben befreite Luft jede für sich betrachtet,¹⁾ und

¹⁾ Wenn auch ich überall diese Berechnungsweise Jacobsen's angewendet, und die Angaben älterer Verfasser, welche durchgehends die einzelnen Gasmengen in Procenten der gesammten Sauerstoffstickstoffkohlensäuremenge ausdrücken, nach derselben umgerechnet habe, so werden meine Gründe hierfür aus meiner späteren Abhandlung „über die Kohlensäure im Seewasser“ sich von selbst ergeben.

also die Sauerstoff- und Stickstoffmengen in Procenten der kohlensäurefreien Luft angiebt, während letztere in Ccm. per Liter des ausgekochten Wassers auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt angeführt wird. Nach dieser Tabelle zeigt sich eine ganz auffallende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Luft, die aus solchen Wasserproben ausgetrieben wurde, welche sich unter gleichen physikalischen Verhältnissen befunden haben. So liegt der Sauerstoffgehalt in sämtlichen 24 Luftproben, welche dem Oberflächenwasser entstammen, obwohl dieselben von sehr verschiedenen Localitäten herühren, zwischen den sehr engen Gränzen 34,14% und 33,64% und wenn diese Uebereinstimmung nicht in derselben Augenfälligkeit sich in den tieferen Schichten wiederfindet, so hat dieses seinen sehr natürlichen Grund in der ungleichmässigeren Circulation. Wenn ferner die Sauerstoffmenge in der Tiefe überall nur ebenso gross oder etwas geringer sich ergibt, als an der Oberfläche, so ist dies gewiss unzweifelhaft dem Verbrauch an Sauerstoff zuzuschreiben, welcher zur Oxydation der im Meerwasser vorkommenden organischen Pflanzen und Thierreste und zum Athmungsprocess der Seethiere verwendet wird, wie dies auch Jacobsen mit folgenden Worten ausspricht: „Der Zusammenhang dieses Unterschiedes ist leicht zu deuten. In dem schwereren Wasser, welches ohne erhebliche Beimischung aus höheren Schichten sehr lange in der Tiefe verweilt, wird ohne genügenden Ersatz fortwährend Sauerstoff verbraucht zur Oxydation der im Wasser und besonders am Meeresgrund vorhandenen oxydirbaren Stoffe, — in wahrscheinlich weit untergeordneterem Grade auch durch die Athmung der Thiere.“ Die durch solche Umstände hervorgerufene Abweichung ist indessen nicht sehr gross, indem der Sauerstoffgehalt, einige wenige Ausnahmen abgerechnet, sich zwischen 30 und 34% bewegt, wobei es als Regel anzusehen ist, dass er mit der Tiefe abnimmt.

Jacobsen's Beobachtungen, die unter den möglichst verschiedenartigsten Umständen ausgeführt wurden, zeigen auch auf das bestimmteste, dass die früher aufgestellte Annahme, als ob Sonnenschein, Stürme oder überhaupt irgend

welche meteorologischen Einflüsse in besonderem Grade bestimmend auf die relative Zusammensetzung der Oberflächenluft einwirken sollten, jedes Anhaltes entbehren; aus der grossen Uebereinstimmung der Resultate. erhellt vielmehr, dass die Einwirkung dieser Factoren, wenn sie überhaupt vorhanden, jedenfalls eine sehr unbedeutende ist.

Was nun die absolute Menge der Luft betrifft, welche in den aus verschiedenen Tiefen entnommenen Wasserproben enthalten ist, so zeigt es sich, dass diese mit der Tiefe zunimmt, ein Umstand, der sich leicht aus der Abnahme der Temperatur in der Tiefe erklärt, ohne dass man auf die Grösse des Druckes zurückzugehen brauchte. Um die Unrichtigkeit dieser in früheren Zeiten häufig ausgesprochenen Vermuthung von einem Zusammenhang zwischen dem grossen Druck und grösseren Luftgehalt in den Meeres-tiefen zu widerlegen, wurden auf der Pommeraniaexpedition übrigens noch specielle Experimente mit einem von Dr. Behrens und Jacobsen aus Kautschuk construirten Wasserschöpfer ausgeführt. Durch möglichst festes Zusammen-drücken und schliesslich noch durch eingeschüttetes Quecksilber wurde aus diesem der letzte Rest von Luft entfernt, und darauf der nun vollkommen luftleere und luftdicht verschlossene Apparat in die Tiefe gesenkt, wo derselbe durch den Aufschlag auf den Boden sich öffnete, ausspannte und mit Wasser füllte, um dann wieder luftdicht verschlossen und mit Wasser angefüllt, empor gezogen zu werden. Es zeigte sich immer, dass die mit diesem Apparat aufgenommenen Wasserproben nicht mehr Luft enthielten, als dieselben bei gleicher Temperatur unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre gelöst enthalten konnten. Dass dies der Fall sein müsse, hätte man übrigens schon aus einigen Versuchen schliessen können, welche Aimé¹⁾ im Jahre 1843 ausführte. Er benutzte dazu ein Glasrohr, das am einen Ende offen war. Dasselbe wurde, mit Quecksilber gefüllt, in eine bestimmte Tiefe herabgesenkt und dort umgewendet, wodurch das Quecksilber im Glasrohre theilweise durch Wasser er-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 7, 497. — Pogg. Ann. 30, 412.

setzt wurde, während gleichzeitig das ausgeflossene Quecksilber, welches von einem zweckmässig angebrachten Behälter aufgenommen wurde, die luftdichte Absperrung der Wasserprobe vermittelte. Als Resultat der mit diesem Apparat ausgeführten Versuche stellte Aimé den Satz auf, dass die Luftmenge, welche in einem bestimmten Quantum Seewasser enthalten ist, in allen Tiefen sehr nahe dieselbe bleibt.

Im Jahre 1873 sendete England die Challengerexpedition aus, mit der Aufgabe, in einem Zeitraum von drei Jahren sowohl die äquatorialen als die antarktischen Gewässer zu untersuchen. Diese Expedition begleitete als Chemiker J. Y. Buchanan, der bei seinen Untersuchungen die bei der Pommeraniaexpedition angewendeten Methoden und Apparate ohne irgend nennenswerthe Modificationen in Anwendung brachte. Die Resultate seiner Arbeiten sind, so weit mir bekannt geworden, noch nicht in ihren Einzelheiten veröffentlicht, doch liegen einige vorläufige Mittheilungen vor, aus denen man sich einen Begriff über die Schlüsse machen kann, zu welchen seine Beobachtungen führen werden.

Er findet,¹⁾ dass die Sauerstoffmenge im Oberflächenwasser zwischen 33 und 35% der gesammten Sauerstoffstickstoffmenge variirt, so dass die grösste Menge, sowohl in relativer, als in absoluter Hinsicht, sich in den Wasserproben, die in der Nähe des südlichen Polarkreises geschöpft wurden, vorfindet, und die geringste den Regionen der Passate angehört. In Bezug auf die unter der Oberfläche liegenden Schichten wurde das beachtenswerthe Factum beobachtet, dass der Sauerstoffgehalt nach unten hin bis zu einer Tiefe von 300 Faden abnimmt, und dann, nachdem derselbe hier ein Minimum erreicht, wieder höher wird, wie sich dies aus folgender Tabelle ergibt:

Tiefe in englischen Faden.	0	25	50	100	200	300	400	800	darüber.
N + O = 100 O in Proc.	33,7	33,4	32,2	30,2	33,4	11,4	15,5	22,6	23,5

¹⁾ The Voyage of the Challenger. The Atlantic 2, 366.

Ueber die absolute Menge der aus seinen Wasserproben ausgekochten Gasarten findet sich an dieser Stelle keine Angabe, dagegen ist später folgende Tabelle veröffentlicht worden ¹⁾:

Tiefe in Fussen.	Cc. O per Liter.	Mittlere Temperat. t in ° C.	Cc. N per Liter N ₁ .	Cc. N per Liter destillirten Wassers Temperatur t Bunsen N ₂ .	N ₂ — N ₁ .
600	4,24	14,6	11,26	11,75	0,49
1200	3,59	13,0	11,71	11,92	0,21
1800	1,67	6,9	13,00	13,45	0,45
2400	2,41	5,1	13,10	14,00	0,90
4800	4,06	2,5	13,82	15,00	1,14
darüber	—	1,5	14,37	15,40	1,03

Hiermit ist in Kürze das Wichtigste der bis jetzt bekannt gewordenen Beiträge zur Lösung der Frage: „über die Luft im Meerwasser“ wiedergegeben.

Im Frühjahr 1876, als man in Norwegen mit der Ausrüstung einer Expedition beschäftigt war, welche in den Sommermonaten der Jahre 1876, 1877 und 1878 das zwischen Norwegen, den Färöern, Island, Jan Mayen und Spitzbergen liegende Meer untersuchen sollte, waren die auf der englischen Challengerexpedition ausgeführten Beobachtungen der Oeffentlichkeit noch nicht vorgelegt, so dass die bekannten Thatsachen damals und zwar in nicht unwesentlichen Stücken, noch enger umgrenzt waren, als dies jetzt der Fall ist. Besonders in Bezug auf die geographische Vertheilung der Gasgehalte waren die aus den Beobachtungen abzuleitenden Schlüsse noch sehr unsicher, da die Nordsee, das einzigste Meer, welches bis dahin gründlich untersucht war, in Bezug auf Tiefe und sonstige physikalische Verhältnisse in hohem Grade von den grossen Weltmeeren abweicht, soweit man letztere bisher erforscht hat. Als daher zum ersten Mal der Entschluss gefasst war, auch auf dieser

¹⁾ Ber. Berl. chem Ges. 11, 410.

norwegischen Expedition chemische Untersuchungen von gleicher Art, wie auf den früheren Expeditionen ausführen zu lassen, musste Hr. S. Svendsen, dem diese Arbeiten ursprünglich übertragen wurden, sich sagen, dass eine wichtige, und man darf wohl sagen, die allerwichtigste Seite seiner Aufgabe darin bestehen werde, die nothwendigen Ermittlungen über den Gasgehalt des Seewassers in dem Theile des Weltmeeres zu Wege zubringen, den Norwegen sich zum Gegenstand seiner wissenschaftlichen Untersuchung gewählt.

In Bezug auf die Mittel, die zur Lösung dieser Aufgabe zu benutzen waren, konnte die Wahl nicht schwierig werden, da die von Dr. Jacobsen benutzten Methoden und Apparate sich alsbald durch ihre Zweckmässigkeit vor allen sonst angewendeten empfehlen mussten, hätte auch nicht die Rücksicht auf die Vergleichbarkeit der Resultate zu ihren Gunsten gesprochen. Svendsen beschloss daher, die auf der Pommeraniaexpedition benutzte Arbeitsmethode ohne Modification anzunehmen. Es kam ausserdem noch der Ausrüstung der Expedition sehr zu statten, dass Professor Dr. Jacobsen sich auf das Zuvorkommendste erbot, die zur chemischen Untersuchung nothwendigen Apparate zu beschaffen.

Es kamen indessen bei der norwegischen Expedition nicht ausschliesslich die auf der Pommerania benutzten Apparate zur Anwendung, insofern man einem vom Chef der Expedition, Capitain Wille, construirten Wasserschöpfer vor dem von Dr. H. A. Meyer angegebenen Schöpfapparate den Vorzug gab, wobei besonders folgender Grund maassgebend war. Bei dem deutschen Apparate musste, so oft eine Wasserprobe einer intermediären Tiefe entnommen werden sollte, der Cylinder durch ein längs der Leine herabgesenktes Loth ausgelöst werden, wodurch die Möglichkeit abgeschnitten wurde, gleichzeitig Thermometer oder ähnliche Instrumente an der Leine anzubringen, während dies beim Gebrauch des Wille'schen Wasserschöpfers nicht die mindeste Schwierigkeit bietet.

Wille's Wasserschöpfer, dessen Abbildung auf Tafel II

gegeben ist, wird vom Erfinder in folgender Weise beschrieben:

„Die Wasserprobe wird bei diesem Instrument von einem, der Raumersparniss wegen spiralförmig gebogenen Rohre aufgenommen. Während des Herabsenkens des Apparates werden beide Enden der Röhre offen gehalten, so dass das Wasser frei hindurchströmen kann; sobald aber das Instrument ein kurzes Stück aufwärts gezogen wird, schliessen sich die beiden Enden durch zwei Ventile, wodurch das im Rohre enthaltene Wasser abgesperrt wird und so unvermischt an die Oberfläche gebracht werden kann.

Die Zeichnung stellt das Instrument dar, als zum Herablassen fertig. Das Unterende der Lothleine wird an den oberen Ringbolzen (*a*) befestigt, das Loth selbst am unteren (*b*). Während des Herabsinkens hebt der Wasserdruck die beiden Propellschrauben auf, so dass die Zahnzacken an der unteren Kante der Schraubenbüchse (*c*) aus dem Bereich der Zahnzacken des Muffes kommen, der die Ventilstange (*d*) umgiebt, und sollte dies auch nicht ganz erreicht werden, so wird Muff und Ventilstange doch in Ruhe verbleiben, da die Drehung der Schrauben in solcher Richtung vor sich geht, dass die Zähne übereinander hingleiten. Wenn das Instrument dagegen beim Aufwinden sich nach oben bewegt, so treibt nun der Wasserdruck die Propellschrauben nach unten, und gleichzeitig geht ihre Bewegung jetzt in entgegengesetzter Richtung, so dass die Zähne in einander greifen und die Muffe sich mitdrehen müssen. Die Ventilstangen, welche durch die Querstücke (*e*) gesteuert werden und sich darum nicht mitdrehen können, werden in Folge davon, sammt den mit Kautschuck übergezogenen Ventilen, gegen die an den Enden der Röhre liegenden Ventilöffnungen hingeschraubt und, wenn letztere in solcher Weise schon beinahe geschlossen sind, tritt zugleich der letzte Schraubengang auf der Ventilstange aus der Schraubenmutter des Muffes aus, und die Contraction der Spiralfedern (*f*) bewirkt dann den völligen Verschluss der Ventile, während fortan die Propellschrauben und die Muffe frei um den

glatten Theil der Ventilstange sich drehen können, und in solcher Weise auf dem weiteren Einhalten des Apparates nur wenig Widerstand entgegensetzen. Das Instrument schliesst sich in dieser Weise von selbst, sobald es ungefähr 7 Faden emporgestiegen. Der Ring um die Mitte und die, die Propellschrauben umgebenden Schirme beschützen das Instrument, so dass dasselbe ohne Schaden auf dem Meeresboden liegen kann.“

„Zur Entscheidung der Frage, ob in den tieferen Wasserschichten ein Ueberschuss von Luft vorhanden sei, wurde über der Spundöffnung ein durchbohrter Dekel aufgeschraubt (*g*), an welchem vermittelt eines kurzen Kautschukrohres eine am anderen Ende geschlossene Glasröhre befestigt wurde. Wenn das Wasser beim Herablassen des Apparates die Spirale durchströmte, floss dasselbe natürlich auch in diese Glasröhre und vertrieb die Luft aus derselben. War das Instrument nun wieder an Bord gebracht, so wurde dasselbe umgestürzt, so dass der Hahn (*h*) nach unten und die Spundöffnung nach oben lag, und das obere Ende des Wasserschöpfers ein wenig hin und her bewegt. Wäre nun im Wasser ein Ueberschuss an Luft vorhanden gewesen, so hätte diese nach oben steigen und in der Glasröhre sich sammeln müssen. Letztere zeigte sich stets bis zur äussersten Spitze mit Wasser angefüllt, und wurde deshalb in der späteren Zeit gar nicht mehr aufgesetzt.“

„Das Instrument kann durch den Ausflusshahn (*h*) entleert werden und liefert eine Wasserprobe von circa 5 Litre.“

Die Ausführung der chemischen Arbeiten am Bord der norwegischen Expedition wurde, wie bereits erwähnt, nach dem ursprünglichen Plan zuerst Herren S. Svendsen übertragen, welcher auch die Fahrt im Jahre 1876 mitmachte, ging aber später, da Herr Svendsen aus Gesundheitsrücksichten zurücktrat, an den Verfasser dieser Abhandlung über, der somit die auf den beiden letzten Fahrten gemachten Beobachtungen ausgeführt hat, theilweise jedoch unter Assistenz des Herren L. Schmelck, welcher im letzten Sommer die Expedition begleitete, und gegenwärtig mit der Bearbeitung

eines anderen Theils des auf den verschiedenen Reisen der Expedition für chemische Untersuchung gesammelten Materials beschäftigt ist.

Als ich im Frühjahr 1877 die Aufforderung erhielt, diese Arbeiten zu übernehmen, ward mir nur eine Vorbereitungsfrist von wenigen Tagen gelassen, so dass es mir die grössten Schwierigkeiten verursachte, auch nur die aller-nothdürftigsten Vorarbeiten auszuführen, und wenn es dennoch möglich wurde, Alles vor der Abreise in befriedigender Weise zu ordnen, so ist dies der Bereitwilligkeit zu verdanken, mit welcher Herr Professor Waage mir seinen Beistand gewährte; besonders bei der Einrichtung des chemischen Laboratoriums am Bord.

Das während der ersten Ausfahrt der Expedition im Jahr 1876 herrschende ungewöhnlich stürmische Wetter machte es im höchsten Grade schwierig oder eigentlich geradezu unmöglich, am Bord chemische Beobachtungen auszuführen, und die von Hrn. Svendsen von dieser ersten Reise mit heimgebrachte Ausbeute beschränkte sich darum in der uns hier interessirende Branche auf 17 Luftproben, von welchen ausserdem noch 3 später durch unglückliche Umstände verloren gingen. Das ruhigere Wetter, welches in den beiden letzten Jahren die Arbeiten der Expedition begünstigte, erlaubte mir dagegen, auf den Reisen, auf welchen ich mitfolgen durfte, eine grössere Anzahl Luftproben einzuschmelzen, welche nach der Rückkehr das Material zu 80 Luftbestimmungen gegeben haben. 9 der dabei verwendeten Luftproben waren von Herrn Schmelck eingeschmolzen. Dass das Ergebniss kein reicheres geworden, hat seinen Grund darin, dass leider zahlreiche Beobachtungen verloren gingen, einige weniger durch Missgeschick bei der Analyse, der grössere Theil aber durch Uebelstände beim Einschmelzen. So war mir zum Gebrauch auf der letzten Fahrt von Kähler & Söhne in Ilmenau eine Partie Luftsammlungs-röhren übersendet, von welchen mehr als 75%, trotz der vorsichtigsten Behandlung theils während des Einschmelzens, theils nach demselben sprangen. Die Luftproben wurden

sämmtlich mittelst des von Frankland und Ward¹⁾ angegebenen Apparates für Gasanalyse bestimmt, indem die Kohlensäure durch Kalilauge entfernt, und der Sauerstoffgehalt durch Verbrennung mit Wasserstoff ermittelt wurde. Die erst erwähnten 14 Proben sind von Hr. Svendsen, die übrigen 80 vom Verfasser analysirt. Die erhaltenen Resultate findet man in Tabelle I, S. 422 und 423, zusammengestellt, wozu folgende Bemerkungen zu machen sind:

Bei der Angabe der Tiefen, denen die Wasserproben entnommen sind, ist darauf nicht Rücksicht genommen, dass sich der Wasserchöpfer erst nach circa 7 Faden Aufwindens von selbst verschliesst. Bei den mit einem Sternchen (*) bezeichneten 10 Nummern fanden sich an den zur Aufbewahrung der Luftproben benutzten Glasröhren kleine Fehler, ohne dass ich indessen mich veranlasst gefunden habe, diesen Beobachtungen weniger Gewicht beizulegen, als den übrigen, da man sich nicht wohl die Möglichkeit einer Undichtheit denken kann, ohne dass dieselbe in diesem Fall, wo die Glasröhren mehrere Monate lang unter einer Druckdifferenz von ungefähr 300 bis 400 Mm. zwischen äusserem und innerem Gasdruck aufbewahrt worden waren, zugleich einen merkbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft hätte ausüben müssen. Ich kann dieselben um so ruhiger da, wo es sich um allgemeine Schlüsse handelt, mit in Betracht ziehen, da sie die schliesslichen Resultate in irgend wesentlichem Grade kaum modificiren können. Alle Gasvolumen sind in der Tabelle in Ccm. per Liter des ausgekochten Seewassers ausgedrückt und auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt.

Die Wasserproben sind überall, wo das Entgegengesetzte nicht ausdrücklich bemerkt ist, unmittelbar nach dem Schöpfen ausgekocht.

Wie man sehen wird, gleicht diese Tabelle der von Dr. Jacobsen gegebenen in mannigfacher Beziehung, wie man dies ja auch von vornherein erwarten konnte, da die untersuchten Districte vollständig in einander übergehen, und

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 22, 313 (1869).

wenn die Differenzen innerhalb der von Hr. Svendsen und mir ermittelten Zahlen sich etwas grösser herausstellen, als die auf der Pommerania gefundenen, so findet dies seine ungesuchte Erklärung in der grösseren Ausdehnung des von uns bearbeiteten Feldes und der daraus sich ergebenden grösseren Verschiedenheit der physikalischen Verhältnisse.

Was am meisten ins Auge fällt, ist das eigenthümliche Phänomen, dass der Sauerstoffgehalt der im Oberflächenwasser enthaltenen Luft auf der norwegischen Expedition bedeutend höher gefunden wurde, als dies nach den Jacobsen'schen Beobachtungen in der Nordsee der Fall ist. So ist z. B. die relative Sauerstoffmenge an der Oberfläche der Nordsee im Mittel zu 33,93 % der gesammten Luftmenge bestimmt, während das Mittel für die von der norwegischen Expedition in den Jahren 1876 und 1877 untersuchten Regionen, südlich vom 70. Breitengrad 34,96 % beträgt und in den im Jahr 1878 erforschten, zwischen den 70. und 80. Breitengrad gelegenen Gegenden sogar auf 35,64 % steigt. Dem entspricht indessen vollständig das von Buchanan auf der südlichen Halbkugel gefundene Resultat, insofern der Sauerstoffgehalt im Oberflächenwasser dort zwischen ungefähr 33 % in den Aequatorialgegenden und ca. 35 % in der Breite des südlichen Polarkreises variirt.

Es liess sich mit ziemlich grosser Gewissheit vermuthen, dass die von Bunsen für destillirtes Wasser ermittelten Absorptionscoefficienten in Bezug auf Seewasser keine Gültigkeit würden beanspruchen können, da ja, die natürlichste Ursache, der man diese mit der Breite wechselnde Zusammensetzung der Oberflächenluft zuschreiben muss, in den Temperaturunterschieden zu suchen sein wird. Es würde indessen kein befriedigendes Resultat ergeben, wenn, indem man die Temperatur als Urvariable betrachtete, den Versuch machen wollte, ein Gesetz für die Variationen der Absorptionscoefficienten aus den vorliegenden Beobachtungen abzuleiten. Man würde in solchem Falle bald finden, dass die einzelnen Beobachtungen nicht unbedeutende Widersprüche aufweisen würden, insofern sich in Bezug auf den Sauerstoffgehalt überall viel zu grosse Abweichungen zeigen würden,

422 Tornøe: Resultate d. norweg. Nordmeerespedition.

Tabelle I.

No.	Sta- tion No.	Breite.	Länge von Greenwich.	Tiefe, der die Probe entnom- men. Engl. Fd.	O + N Cc. per Liter.	N Cc. per Liter.	O + N = 100 O%	Temperat. ° C.
1	—		Husö	0	17,4	11,3	35,1	10,5
2	14	62° 4'	20° 44',5 Ö	226	20,1	13,8	31,1	6,1
3	32	63 10	4 51,3 „	430	19,0	13,0	31,7	— 0,8
4	33	63 5	3 0 „	0	18,9	12,4	34,4	11,8
5	33	63 5	3 0 „	525	17,3	11,7	32,6	— 1,1
6	35	63 7	1 26 W	0	17,0	11,1	35,0	10,4
7	35	63 7	1 26 „	721	18,4	12,4	32,6	— 0,9
8	37	62 28,3	2 29 „	309	18,5	12,4	32,8	0,1
9	37	62 28,3	2 29 „	690	18,3	12,3	32,7	— 1,1
10	40	63 22,5	5 29 „	0	17,1	11,1	35,2	9,7
11	40	63 22,5	5 29 „	515	20,5	13,9	32,4	— 0,4
12	51	65 53	7 18 „	515	20,6	13,9	32,3	— 0,6
13	51	65 53	7 18 „	1163	20,9	14,1	32,7	— 1,1
14	52	65 47,5	3 7 „	1861	—	—	32,2	— 1,2
15	95	60 42	4 13,7 Ö	175	—	—	32,4	5,8
16	96	66 8,5	3 0 „	805	—	—	32,3	— 1,1
17	125	67 53	5 12 „	700	20,5	13,7	33,0	— 1,1
18	125	67 53	5 12 „	700	20,0	13,3	33,6	— 1,1
19	152	67 18	12 46 „	125	—	—	31,0	4,1
20	162	68 23	10 20 „	795	20,6	13,9	32,6	— 1,2
21 ¹⁾	162	68 23	10 20 „	795	19,4	12,9	33,7	— 1,2
22	171	69 18	14 29 „	642	19,6	13,0	33,5	— 1,0
23	179	69 32	11 10 „	1607	—	—	32,1	— 1,2
24	183	69 59,5	6 15 „	0	20,2	12,9	36,1	8,6
25	183	69 59,5	6 15 „	0	—	—	36,1	8,6
26	184	70 4	9 50 „	1547	21,5	14,6	32,0	— 1,3
27	184	70 4	9 50 „	600	20,7	14,1	32,1	0,0
28	189	69 41	15 42 „	0	18,4	12,0	35,0	9,6
29	189	69 41	15 42 „	860	21,5	14,6	32,0	— 1,1
30 ²⁾	200	71 25	15 40,5 „	620	19,9	12,8	35,8	— 1,0
31	Einlauf d. Malangenfjords			0	—	—	35,5	8,5 (?)
32	213	70 23	2 30 Ö	0	18,6	12,1	34,9	8,2
33	213	70 23	2 30 „	1760	19,6	12,9	34,0	— 1,2
34	213	70 23	2 30 „	1760	—	—	33,8	— 1,2
35	215	70 53	2 0 W	0	—	—	34,8	8,0
36	215	70 53	2 0 „	700	20,1	13,6	32,4	— 0,6
37	215	70 53	2 0 „	1665	19,2	12,9	32,8	— 1,2
38	226	71 0	7 55 „	0	—	—	33,7	3,0
39	226	71 0	7 55 „	340	—	—	32,7	— 0,6
40	—	69 20	11 18 „	0	20,7	13,3	35,8	4,3
41	—	69 20	11 18 „	0	—	—	35,4	4,3
42	243	68 32,5	6 26,5 „	0	20,0	13,1	34,7	7,8
43	243	68 32,5	6 26,5 „	600	22,1	15,0	32,2	— 0,8
44	243	68 32,5	6 26,5 „	1385	22,6	15,3	32,5	— 1,3

1) Erst nach Verlauf einiger Zeit ausgekocht.

2) Erst nach 5—6 Stunden ausgekocht.

Tornøe: Resultate d. norweg. Nordmeerexpedition. 423

No.	Sta- tion No.	Breite.	Länge von Greenwich.	Tiefe, der die Probe entnom- men. Engl. Fd.	O + N Ccm. per Liter.	N Ccm. per Liter.	O + N = 100 0 %	Temperat. ° C.
45	247	68° 5,5'	20° 24' Ö	0	19,3	—	—	9,4
46	247	68 5,5	2 24	500	—	—	32,3	— 0,4
47	249	68 12	6 35 "	1063	21,4	14,5	32,3	— 1,3
48	252	Südlich von Skraaven		0	18,2	11,9	34,7	14 (?)
49	253	Skjærstadfjord		263	20,9	13,8	34,2	3,2
50	254	Westl. v. Landegode		0	18,2	11,9	34,8	10,0
51	254	do.		70	21,3	14,2	33,2	4,8
52	254	do.		140	19,5	13,2	32,4	5,8
53	264	70 56	35° 37' Ö	0	20,6	13,3	35,5	5,2
54	264	70 56	35 37 "	86	20,7	13,8	33,1	1,9
55	275	74 8	31 12 "	0	20,5	13,3	34,9	2,9
56	275	74 8	31 12 "	147	21,9	14,6	33,4	— 0,4
57	278	74 1,5	22 15 "	0	20,4	13,3	35,0	4,2
58	278	74 1,5	22 15 "	230	20,7	13,8	33,3	0,9
59	283	73 47,5	14 21 "	0	19,8	12,8	35,4	7,2
60	283	73 47,5	14 21 "	0	19,5	12,6	35,3	7,2
61	286	72 57	14 32 "	0	20,6	13,2	35,8	7,2
62	286	72 57	14 32 "	447	21,8	14,8	31,9	— 0,8
63*	293	71 7	21 11 "	95	19,6	13,0	33,5	5,1
64	295	71 59	11 40 "	0	20,2	12,8	36,7	7,0
65	295	71 59	11 40 "	600	21,4	14,6	31,7	— 0,8
66	295	71 59	11 40 "	1110	21,5	14,6	32,1	— 1,3
67	296	72 16	8 9 "	100	20,4	13,4	34,2	3,1
68	297	72 36,5	5 12 "	1280	21,3	13,8	35,1	— 1,4
69*	301	74 1	1 20 W	0	21,9	14,1	35,6	2,2
70*	303	75 12	3 2 Ö	150	22,0	14,7	33,1	— 1,1
71*	304	75 3	4 51 "	300	21,7	14,7	32,2	— 0,8
72	304	75 3	4 51 "	1735	21,6	14,6	32,2	— 1,5
73*	321	74 57	19 30 "	0	23,8	15,4	35,2	0,5
74	321	74 57	19 30 "	25	23,7	15,3	35,4	0,2
75	323	72 54	21 51 "	0	19,3	12,3	36,5	7,8
76	323	72 54	21 51 "	0	—	—	35,8	7,8
77	332	75 56	11 36 "	1149	21,9	14,8	32,2	— 1,5
78	332	75 56	11 36 "	1149	22,0	15,0	31,8	— 1,5
79	335	76 17	14 39 "	0	20,8	13,3	36,2	5,4
80	335	76 17	14 39 "	179	21,0	14,0	33,1	1,0
81	339	76 30	15 29 "	37	21,6	14,2	34,1	0,9
82	342	76 33	13 18 "	0	21,8	14,1	35,3	6,2
83	342	76 33	13 18 "	523	20,8	13,8	33,8	— 1,0
84	345	76 43	10 9 "	300	20,9	13,7	34,4	1,0
85	345	76 43	10 9 "	300	21,5	14,2	33,9	1,0
86	347	76 41	7 47 "	0	20,9	13,4	35,7	4,4
87	347	76 41	7 47 "	1429	21,4	13,9	35,1	— 1,3
88*	349	76 30	2 57 "	1487	21,7	14,6	32,5	— 1,5
89	350	76 26	0 29 W	300	21,9	14,7	32,7	— 1,1
90	350	76 26	0 29 "	1686	22,9	15,3	33,3	— 1,5
91*	352	77 56	3 29 "	300	21,9	14,8	32,5	— 0,8
92*	352	77 56	3 29 "	1686	22,4	15,1	32,8	— 1,5
93	359	78 2	9 25 Ö	0	—	—	35,7	4,3
94	362	79 59	5 40 "	0	20,3	13,0	35,8	5,2

als dass man dieselben auf Rechnung der Beobachtungsfehler setzen könnte. Es schien mir indessen höchst unbefriedigend, es bei diesem negativen Resultat beruhen zu lassen und auf die Discussion der vorliegenden Beobachtungen einzugehen, ohne eine genauere Kenntniss über die Abhängigkeit der Absorptionscoëfficienten von der Temperatur zu haben, und ich beschloss desshalb, sowohl die Zusammensetzung als die Menge der bei verschiedener Temperatur im Seewasser aufgelösten Luft durch directe Versuche zu bestimmen.

Zuerst wurde eine Reihe Experimente angestellt, bei welchen das Seewasser in einem Bad von constanter Temperatur mehrere Stunden lang der Einwirkung eines durchgeleiteten Luftstromes ausgesetzt wurde, in gleicher Weise, wie Bunsen bei seinen Bestimmungen zu Werke gegangen war¹⁾, worauf die aufgelöste Luft dann wieder in der oben beschriebenen Weise ausgetrieben und analysirt wurde. Die auf diese Weise gesättigten Wasserproben geben beständig Luftmengen ab, welche ohne Rücksicht auf die Temperatur, bei welcher das Wasser gesättigt war, ziemlich genau die gleiche Zusammensetzung zeigten; sie bestehen aus 34,9% Sauerstoff und 65,1% Stickstoff, während die oft ziemlich stark abweichenden Zahlen, welche die absolute Menge der aufgelösten Gase ausdrückten, deutlich verriethen, dass in dieser Weise keine vollständige Sättigung erreicht war.

Professor Waage rieth mir deshalb, diese Versuche mit einigen Modificationen in der Art und Weise, wie die Sättigung bewerkstelligt wurde, zu wiederholen, und in Folge davon habe ich bei meinen weiteren Versuchen folgendes Verfahren benutzt. Eine passende Portion Seewasser von einigermaassen hohem Eigengewicht²⁾ wurde in einem ziemlich geräumigen Kolben während eines Zeitraums von 1 bis 2 Stunden hindurch mit Luft geschüttelt, wobei man für stetigen Wechsel der im Kolben befindlichen Luft Sorge trug, und

1) Bunsen: Gasom. Methoden, S. 165.

2) Es wurden Wasserproben von verschiedenem spec. Gewicht — zwischen 1,025 und 1,027 — in Anwendung gebracht.

dann einige Stunden lang ganz ruhig hingestellt, wobei die Temperatur sowohl während des Schüttelns, als nachher ganz constant gehalten wurde. Um mich zu überzeugen, dass ich vollständige Sättigung erreicht hätte, habe ich mich dem Sättigungspunkt von beiden Seiten genähert, indem ich einerseits ein Wasser, welches noch nicht genügend gesättigt war, mit Luft von der bezüglichen Temperatur behandelt habe, andererseits aber Wasser bei bedeutend niedrigerer Temperatur gesättigt habe, und es dann erst wie oben beschrieben, unter der Temperatur, für welche die Absorption bestimmt werden sollte, mit Luft schüttelte. Der Barometerstand, unter welchem die Wasserproben gesättigt wurden, ist immer beobachtet, und die ausgetriebenen Gasmengen sind auf Sättigung bei 760 Mm. reducirt worden, wobei die absorbirten Volume dem Drucke proportional gesetzt wurden. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, in welcher die Gasmengen als Ccm. per Liter ausgekochten Wassers, auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt, ausgedrückt sind. Die mit fetten Typen gedruckten Zahlen, gehören den Wasserproben an, welche im Voraus bei niedrigerer Temperatur mit Luft gesättigt worden waren. Bei den durch Klammern verbundenen Zahlen, sind beide Luftproben aus derselben Wasserprobe ausgekocht.

0° C.		5° C.		10° C.		15° C.	
O	N	O	N	O	N	O	N
7,76	14,36	6,83	13,20	6,31	12,14	5,60	10,79
7,85	14,56	6,90	13,30	6,30	12,06	5,79	11,20
7,71	14,31	6,97	13,16	6,25	12,01	5,70	11,04
—	—	7,01	13,20	—	—	—	—

Als Mittelwerthe erhält man hieraus:

° C.	0	5	10	15
O	7,77	6,93	6,29	5,70
N	14,41	13,22	12,08	11,01
O+N=100	35,03	34,39	34,24	34,11
O%				

Zur weiteren Controle der Richtigkeit obiger Tabelle wurde eine Wasserprobe im unverschlossenen Kolben bei 0° 7 Tage lang hingestellt, worauf die darin aufgelöste Luft ausgekocht und analysirt wurde. Das ausgetriebene Gas zeigte ungefähr dieselbe Zusammensetzung, wie oben angegeben, nämlich 35,18% O und 64,82% N. Die gesammte Luftmenge konnte in diesem Falle leider nicht gemessen werden, da bei der Ueberfüllung in's Eudiometer eine kleine Blase verloren ging. Der restirende Theil betrug 21,71 Ccm. Wie man aus der Tabelle ersehen wird, steht die Stickstoffmenge, welche 1 Liter Seewasser aus der atmosphärischen Luft absorbirt, in einem sehr einfachen Verhältniss zur Temperatur, und lässt sich, in Ccm. ausgedrückt, sehr genau wiedergeben durch die Formel:

$$N = 14,4 - 0,23 \cdot t.$$

Es entsprechen nämlich

den beobachteten Werthen:	14,41	13,22	12,08	11,01
die berechneten Werthe:	14,40	13,25	12,10	10,95.

Was nun aber die absorbirte Sauerstoffmenge betrifft, so ist hier das Verhältniss nicht mehr so einfach, insofern die Curve, welche die Variationen mit der Temperatur darstellt, sich nicht mehr als eine gerade, sondern als eine schwach gekrümmte Linie zeigt.

In dem Zwischenraum zwischen 0° und 10°, der hier am meisten in Betracht kommt, lässt sich dieselbe wiedergeben durch den Ausdruck:

$$O = 7,79 - 0,2 \cdot t + 0,005 \cdot t^2.$$

Es entsprechen dann:

den beobachteten Werthen:	7,77	6,93	6,29
die berechneten Werthe:	7,79	6,92	6,29.

Die relative Zusammensetzung der absorbirten Luft ist somit nicht, wie Bunsen dies beim destillirten Wasser gefunden, unabhängig von der Temperatur, sondern variirt mit dieser in der Art, dass der Sauerstoffgehalt auf der Strecke von 0° bis 15° sich um ein ganzes Procent ändert.

Betrachtet man die Resultate dieser Versuche als Norm, so zeigt es sich, dass die in Bezug auf die gesammelte Luft-

menge relativ sehr hohen Sauerstoffgehalte, welche in der Oberfläche der nördlichen Hälfte des von uns untersuchten Meeres beobachtet wurden, in Wirklichkeit einer Uebersättigung mit Sauerstoff, und nicht, wie man ja vermuthen könnte, einer unvollkommenen Sättigung mit Stickstoff zuzuschreiben sind, insofern sich hier, bemerkenswerth genug, ein Sauerstoffgehalt findet, der sehr häufig den nach obigen Versuchen berechneten mit 0,5 Ccm. und mehr überschreitet. Abweichungen von solcher Grösse können unmöglich den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden, und man ist darum zu dem Schlusse genöthigt, dass der Sauerstoffgehalt der Oberfläche nicht allein von Druck und Temperatur, sondern auch noch von einer oder mehreren anderen, uns bisher noch unbekanntem Ursachen abhängig ist.

Wenn es darauf ankommt, die Veränderung der Sauerstoffmenge mit der Tiefe genauer zu studiren, so legt es sich von selbst nahe, diese Quantität in Procenten der gesammten Luftmenge anzugeben, da die absolute Luftmenge in viel stärkerem Grade mit der Temperatur variirt, als die relative Zusammensetzung der Luft, und man also bei Benutzung der angedeuteten Ausdrucksweise sich in bedeutend weiterem Umfange von der Temperatur unabhängig machen kann, als sonst der Fall wäre.

Ordnet man nun die in solcher Weise ausgedrückten Zahlen nach der Tiefe, so giebt sich eine ziemlich ausgeprägte Gesetzmässigkeit in Bezug auf die Grösse des Sauerstoffgehaltes in den verschiedenen Tiefen zu erkennen. Dieselbe charakterisirt sich genauer durch folgende Tabelle, welche einen Auszug aus sämmtlichen Beobachtungen darstellt, mit Ausnahme der beiden, welche nicht gleich, sondern erst nach Verlauf einiger Zeit ausgekocht werden konnten.

Tiefenintervall engl. Faden.	Zahl d. Beob- achtungen.	Mittlere Tiefe engl. Faden.	Mittl. Sauer- stoffgehalte.
0	28	0	35,31
0—100	6	69	33,93
100—300	14	210	32,84
300—600	16	420	32,50
600—1000	11	684	32,58
1000—1400	6	1192	32,78
1400—1760	10	1646	32,89

Die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen von der durch diese Tabelle zum Ausdruck gebrachten Regel sind, wenn man die grosse Ausdehnung des untersuchten Feldes in Betracht zieht, weder zahlreich, noch von bedeutender Grösse, insofern bloss 10, nämlich No. 2, 19, 38, 49, 64, 68, 83, 84, 85 und 87, sich über ein Procent vom allgemeinen Resultat entfernen, während man aus sämtlichen Beobachtungen die wahrscheinliche Abweichung der einzelnen Beobachtung von der nach dieser Tabelle construirten Curve auf $\pm 0,52\%$ bestimmen kann, eine Abweichung von so geringer Bedeutung, dass ein nicht geringer Theil derselben auf Rechnung der Beobachtungsfehler gesetzt werden kann.

Die grössten und zahlreichsten Unregelmässigkeiten treten in der Schicht zwischen 300—600 Faden auf, einzelne jedoch auch in grösseren Tiefen.

Vom Meeresboden stammen, unter den grösseren Tiefen, nur 2 Luftproben mit erheblich überschüssendem Sauerstoffgehalt, nämlich No. 68 und 87, welche von zwei Punkten herrühren, die, beachtenswerth genug, beide auf einer Linie liegen, welche der Grenze des nach Norden streichenden warmen Stromes und des südwärts an Jan-Mayen vorbeifiessenden Polarstromes parallel liegt und derselben sehr nahe gerückt ist. Sieht man indessen von diesen beiden Hauptabweichungen ab, denen es zuzuschreiben ist, dass die Curve in einer Tiefe von 300 bis 400 Faden ein freilich schwaches Minimum aufweist, so wird man die Regel über die Abnahme des Sauerstoffgehaltes mit der Tiefe in der Kürze so aussprechen können: Der Sauerstoffgehalt des Meerwassers ist an der Oberfläche durchschnittlich $35,3\%$, und nimmt dann zuerst schnell und danach langsamer ab, bis derselbe in einer Tiefe von 300 Faden auf $32,5\%$ sinkt, und danach in grösseren Tiefen wesentlich constant bleibt. Es verdient bemerkt zu werden, dass von den hier untersuchten Wasserproben 40 direct vom Meeresgrund geschöpft sind. Man würde sich indessen vergeblich anstrengen, einigen Unterschied in Eigenschaften zwischen diesen und den aus entsprechenden intermediären Tiefen entnommenen Proben aufzufinden.

Handelt es sich endlich um das Studium der Variationen in der absoluten Luftmenge, so dürfte es sich von selbst empfehlen, als Maass für diese den aufgelösten Stickstoff anzuwenden, da die beobachtete Luftmenge in Folge des fortgehenden Verbrauchs an Sauerstoff in den tiefer liegenden Schichten immer kleinere oder grössere Abweichungen von derjenigen Menge darbieten wird, welche an der Oberfläche unter directer Einwirkung der Atmosphäre absorbirt werden würde. Die Stickstoffmenge dagegen darf, bei der stark ausgeprägten Indifferenz dieser Gasart anderen Stoffen gegenüber, ohne beträchtlichen Irrthum als von derartigen localen Zufälligkeiten unabhängig angesehen werden.

Wird nun also die Stickstoffmenge als das Maass der im Seewasser aufgelösten Luft angenommen, so zeigt sich auch hier eine ausgeprägte Gesetzmässigkeit, wovon nur dadurch eine Ausnahme entsteht, dass bei den von Svendsen auf der ersten Ausfahrt angestellten Beobachtungen überall eine geringere Stickstoffmenge gefunden wurde, als man nach allen übrigen vorliegenden Beobachtungen erwarten musste. Sieht man indessen von diesen, auf der ersten Reise ausgeführten 14 Beobachtungen ab, so wird man finden, dass sämtliche übrigen, bis auf ganz vereinzelt Ausnahmen, sehr gut mit den Werthen übereinstimmen, welche man nach der, aus den oben angeführten Versuchen bestimmten Formel: $N = 14,4 - 0,23 \cdot t$ berechnen kann.

Man erhält nämlich aus den Beobachtungen folgende Mittelwerthe:

Tiefenintervalle engl. Faden.	Mittl. Tem- peratur °C.	Stickstoff- gehalt beob.	Stickstoff- gehalt berchn.	Differenz.
0	6,4	13,07	12,93	— 0,14
0—100	2,7	13,98	13,78	— 0,20
100—300	1,0	14,15	14,17	0,02
300—600	— 0,6	14,54	14,54	0,00
600—1000	— 0,8	14,04	14,58	0,54
1000—1900	— 1,4	14,38	14,72	0,34

Wenn die mittlere Stickstoffmenge hier in den tieferen Schichten etwas niedriger gefunden wird, als man erwarten würde, so hat dies seinen Grund darin, dass bei den fünf

430 Tornøe: Resultate d. norweg. Nordmeerexpedition.

Beobachtungen No. 17, 22, 33, 36 und 37, welche alle von Wasserproben aus dem im Jahre 1877 untersuchten Gebiet herrühren, ein ca. 1,5 Ccm. niedrigerer Gehalt gefunden ist, als der, welchen dieselben bei entsprechender Temperatur unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke hätten aufnehmen können. Dagegen deuten alle übrigen Beobachtungen darauf hin, dass die Stickstoffmengen auch in den grösseren Tiefen durchaus mit dem in der Formel ausgesprochenen Gesetze übereinstimmen.

Eine ähnliche Vergleichung¹⁾ ist von Buchanan zwischen den von ihm für die südlichen Meere gefundenen Werthen und den von Bunsen für destillirtes Wasser ermittelten, angestellt worden. Bei dieser Vergleichung treten aber, besonders bei den niederen Temperaturen, nicht unbedeutende Differenzen auf, die sogar bis auf mehr als 1 Ccm. per Liter steigen können, während diese Differenzen so gut wie vollständig wegfallen, wenn man die nach der Formel des Verfassers berechneten Werthe anwendet. Man erhält nämlich:

Tiefe in Fuss.	Mittlere Temperatur ° C.	Stickstoffmenge nach Buchanan.	Stickstoffmenge nach d. Formel ber.	Differenz.
600	14,6	11,26	11,04	— 0,22
1200	13,0	11,71	11,41	— 0,30
1800	6,9	13,00	12,81	— 0,19
2400	5,1	13,10	13,23	0,13
4800	2,5	13,82	13,82	0,00
darüber	1,5	14,37	14,05	— 0,32

Es ergibt sich hieraus, dass die Stickstoffmenge, wie dies bereits von Dr. Jacobsen und Anderen angenommen ist, sich nicht im Mindesten nach dem in den grossen Tiefen herrschenden Drucke richtet, sondern allein von der Temperatur abhängig ist. Die allein wahrscheinliche Deutung dieser Beobachtungen schliesst die Möglichkeit dafür aus, dass Temperatur und Druckdifferenzen innerhalb der unter der Oberfläche liegenden Schichten eine andere Vertheilung

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 11, 410.

der Luft sollten herbeiführen können, als die, welche schon seit der Zeit bestand, wo das Wasser zum letzten Male sich an der Oberfläche befand und der freien Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt war. Die Luft wird demgemäss nur durch die Circulation des Wassers in die Tiefe herabgelangen, und eine Ausgleichung der Luftmengen wird nur durch Mischung der verschiedenartigen Wassermassen eintreten können. Eine solche Mischung wird aber, wenn nicht ausserdem noch Erwärmung oder Erkältung eintritt, nicht im Stande sein, das gesetzmässige Verhältniss zwischen der Temperatur und der Stickstoffmenge zu stören, da die Variationen der Stickstoffmenge mit der Temperatur durch eine gerade Linie dargestellt werden.

Man wird also, wenn die gemachten Voraussetzungen stichhaltig sind, durch eine Stickstoffbestimmung in den tieferen Meeresschichten, wenn auch nur in sehr roher Weise, entscheiden können, ob dieselben seit ihrem letzten Aufenthalt an der Oberfläche eine Erwärmung oder Erkältung erlitten haben, vorausgesetzt, dass man dabei die Wirkungen des wechselnden atmosphärischen Druckes und der anderen Zufälligkeiten vernachlässigen darf, welche während der Absorption an der Oberfläche ihren Einfluss geltend machen.

Gruppirt man die hier veröffentlichten Beobachtungen nach der Temperatur der Wasserproben, so zeigt es sich, dass die Stickstoffmengen sehr genau den für diese Temperatur nach der Formel berechneten Werthen entsprechen, woraus folgen würde, dass die Temperatur der Wasserproben sich nicht in irgend nennenswerthem Grade verändert haben kann seit dem letzten Male, wo dieselben sich an der Oberfläche befanden.

Man erhält nämlich:

Temperaturintervall.	Mittlere Temperatur °C.	Stickstoffmenge beob.	Stickstoffmenge berechnet.	Differenz.
Unter 0°	— 1,1	14,32	14,65	0,33
0—3	1,2	14,19	14,12	— 0,07
3—6	4,6	13,38	13,34	— 0,04
6—9	7,5	12,90	12,67	— 0,13
Ueber 9	11,2	11,93	11,82	— 0,11

Dass die Uebereinstimmung bei den Temperaturen unter 0° nicht so vollständig ist, wie sonst, fällt auch hier den oben besprochenen fünf Beobachtungen zur Last, die alle im Jahre 1877 ausgeführt wurden. Berechnet man dagegen die mittlere Temperatur und Stickstoffmenge für dieses Intervall aus den während der Reise des letzten Jahres gemachten Beobachtungen, so erhält man zu einer Mitteltemperatur $-1,2^{\circ}$ die Stickstoffmenge 14,59 Ccm., also nur 0,99 Ccm. weniger als berechnet.

Benutzt man in gleicher Weise die von Dr. Jacobsen veröffentlichten Beobachtungen zu einem Ueberschlag über die Stickstoffmengen in der Nordsee, so erhält man in runden Zahlen:

Temperaturintervall.	Mittlere Temperatur $^{\circ}$ C.	Stickstoffmenge beob.	Stickstoffmenge berechnet.	Differenz.
10°	6,5	13,2	12,9	- 0,3
10—15	12,1	12,0	11,6	- 0,4
15—20	16,9	11,0	10,5 ¹⁾	- 0,5

Hier findet man also überall einen Stickstoffgehalt, der einer etwas niedrigeren Temperatur, als der beobachteten, entspricht, und dies im stärksten Maassstabe bei den höheren Temperaturen, oder, da die Temperaturen mit der Tiefe abnehmen, für die obersten Wasserschichten. Wenn man sich daran erinnert, dass Jacobsen's Beobachtungen im Spätsommer ausgeführt wurden, und in den meisten Fällen so kleine Tiefen betreffen, dass die jährliche Periode der Luft- und Wassertemperatur sich wohl bis in dieselben hinab erstreckt haben könnte, so würde es ziemlich nahe liegen, diese Erscheinung durch die Erwärmung des Wassers in den Sommermonaten zu erklären, während man annehmen muss, dass die für die Stickstoffmenge bestimmende Temperatur jedenfalls nicht über die jährliche Mitteltemperatur hinausgehen darf.

Dass ähnliche Erscheinungen nicht auch in den oberen

¹⁾ Die für das Intervall $0-15^{\circ}$ berechnete Formel ist hier auch als von $15-20^{\circ}$ geltend vorausgesetzt.

Schichten des von der norwegischen Nordmeerexpedition untersuchten Meeres beobachtet sind, hat seinen einfachen Erklärungsgrund darin, dass die Lufttemperatur in diesen Gegenden auch im Sommer gewiss nicht höher, leicht aber niedriger ist, als die Temperatur der Meeresoberfläche.

Christiania, Mai 1879.

Ueber die antiseptische Wirkung der Säuren;

von

Nadina Sieber.

Es ist eine längst bekannte und schon von den Chemikern, die sich zuerst mit der Untersuchung der Milch- und Buttersäuregährung beschäftigten, beobachtete Thatsache, dass die saure Reaction der gährenden Lösung eine ungünstige Wirkung auf den Verlauf der Gährung ausübt; wesshalb auch, z. B. bei der Bereitung der Gährungsmilchsäure und Buttersäure in den Vorschriften besonders hervorgehoben wird, dass der Zuckerlösung von vornherein kohlen-saurer Kalk oder kohlen-saures Zink zugesetzt werden müsse, um die gebildete Säure zu neutralisiren.

Da nach unserer jetzigen Kenntniss die Gährungs- und Fäulnisprocesses durch bestimmte Formen der Spross- resp. Spaltpilze bewirkt werden, so ist die Annahme berechtigt, dass das Vorhandensein freier Säure der Entwicklung und dem Leben dieser Organismen nachtheilig ist. Dass ferner nicht auf alle Pilzformen die Gegenwart freier Säure gleich schädliche Wirkung ausübt, beweist die bekannte Beobachtung, dass die Alkoholgährung auch in schwach saurer Lösung verlaufen kann und die tägliche Erfahrung zeigt, dass saure Fruchtsäfte, Essig u. s. w. beim Stehen an der Luft sich mit Schimmelvegetationen bedecken.

Meines Wissens sind bis jetzt keine Versuche darüber ausgeführt worden, ein wie hoher Säuregehalt einer, sonst für das Leben der Fermentorganismen günstigen Nährlösung,

nachtheilig werden kann; und doch dürften die hierüber in Zahlen ermittelten Verhältnisse als schätzenswerther Beitrag für die Biologie dieser Organismen betrachtet werden. Auch in anderer Hinsicht waren genauere quantitative Bestimmungen hierüber wünschenswerth. Es ist Thatsache, dass namentlich im Dickdarm des Menschen und der höheren Thiere die Fäulnisorganismen an der Zersetzung des Speisebreies einen nicht gering anzuschlagenden Antheil haben. Im Magen dagegen, unter normalen Verhältnissen, findet durchaus kein Fäulnisprocess statt. Man konnte vermuthen, dass die Ursache hiervon in der sauren Reaction des Magensaftes zu suchen ist. C. Schmidt fand den Gehalt an freier Salzsäure im Magensaft des Hundes = 0,3 pCt. M. Richet¹⁾ bestimmte bei einem Menschen mit Magen fistel den Gehalt an freier Salzsäure = 1,3 pro Liter und in dem mit Nahrungsmitteln vermischten Magensaft 1,7 pro Liter. Neuerdings erhielt R. Heidenhain²⁾ als Mittel aus 36 Bestimmungen für das Secret des Hundes aus dem Fundus des Magens 0,52 pCt. Salzsäure. Die genauere Kenntniss des Säuregrades einer Nährlösung, bei welchem das Leben der Fäulnisorganismen unmöglich ist, dürfte demnach nur Aufklärung verschaffen, ob das Fehlen aller Fäulnisprocesse bei gesunder Magenverdauung bloss durch den Säuregehalt des Magensaftes bedingt wird.

Ich habe nun die obigen Fragen durch Versuche zu beantworten, sowie auch zu entscheiden gesucht, in wie fern die Eigenschaft der Säuren, antiseptisch zu wirken, eine allgemeine ist, oder ob sie nur bestimmten Säuren und von welchem Gehalte zukommt.

Die Säuren, mit welchen ich experimentirte, waren Mineral- und organische Säuren. Der Säuregehalt der Lösungen wurde bei Salz-, Schwefel-, Essig-, Butter- und Milchsäure durch Titriren mit normaler Barytlösung bestimmt. Der Gehalt an Phosphorsäure wurde durch Fällung mit Magnesiamixtur und Wägen des Niederschlages als pyrophos-

1) Journal de l'anatomie et de la physiologie 1879. No. 2.

2) Pflüger's Archiv 18, 169. 1879.

phorsäure Magnesia ermittelt. Die Lösungen von Phenol und Borsäure wurden durch Abwägung bestimmter Quantitäten der betreffenden Substanz und Auflösen in bestimmten Mengen Wassers bereitet. Die Versuche wurden immer mit gleichen Mengen, unter sonst gleichen Verhältnissen und zwar auf folgende Weise ausgeführt. In offenen Kolben von einem halben Liter Inhalt wurden je 300 Cc. einer Säurelösung in einem Falle mit 50 Grm. fein zerhacktem Ochsenpankreas, und in einem anderen mit ebensoviel feinerhacktem Fleische versetzt.

Ich habe deshalb diese Gewebe gewählt, weil von den sämtlichen thierischen Geweben das Pankreas die meisten Keime der Mikroorganismen enthält; ausserdem konnte hier die verdauende Wirkung des löslichen pankreatischen Fermentes zur Geltung kommen. Das Fleisch dagegen konnte als fäulnissfähiges, aber nur wenig Mikroorganismen enthaltendes Gewebe, wie es uns in der Nahrung geboten wird, angesehen werden. Die Kolben befanden sich in einem grossen Wasserbade, dessen Temperatur ununterbrochen auf 40—45° unterhalten wurde. Die Dauer eines jeden Versuches war eine Woche, nur einige Lösungen wurden noch längere Zeit digerirt. Die Flüssigkeiten wurden täglich mikroskopisch (bei einer tausendfachen Vergrösserung) untersucht. Wo von beweglichen Bacterien die Rede ist, ist stets die Eigenbewegung unabhängig vom Flüssigkeitsströme und auch nicht die sogenannte Molecularbewegung gemeint.

Ich gehe nun zur Beschreibung der einzelnen Versuche über.

Salzsäure und Pankreas.

Es waren 5 Proben mit folgendem Procentgehalt an Säure aufgestellt: 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%.

Die Probe von 0,1% zeigt nach 24 Stunden ziemlich lebhaft bewegliche Bacterien und einen intensiv üblen Geruch; nach 48 Stunden sind die Organismen lebhaft beweglich und die Reaction ist neutral.

Die Probe von 0,25% zeigt nach 24 Stunden einige bewegliche Organismen, und schwachen fauligen Geruch; am

6. Tage sind die Bewegungen lebhafter, aber die Menge der Organismen hat nicht bedeutend zugenommen.

Die Proben von 0,5^o/_o, 1,0^o/_o, 2,0^o/_o Gehalt an Säure haben bis zum 8. Tage keine Spuren von Fäulniss gezeigt.

Salzsäure und Fleisch.

0,1^o/_o, 0,25^o/_o, 0,5^o/_o, 1,0^o/_o, 2,0^o/_o, 3,0^o/_o.

Die Probe 0,1^o/_o Gehalt an Säure zeigt nach 24 Stunden nur spärliche Coccen und Stäbchen; nach 48 Stunden sind die Organismen etwas vermehrt; am 3. Tage zeigt die Flüssigkeit schwach üblen Geruch und schwach saure Reaction.

Die Probe 0,25^o/_o zeigt erst am 7. Tage einzelne unbewegliche Organismen; am 9. Tage starke Schimmelvegetationen.

Die Proben 0,5^o/_o, 1,0^o/_o, 2,0^o/_o, 3,0^o/_o haben bis zu dem 7. Tage keine Spuren von Fäulniss gezeigt.

Schwefelsäure und Pankreas.

In diesem Falle waren die Versuche mit folgenden Concentrationen aufgestellt: 0,05^o/_o, 0,075^o/_o, 0,1^o/_o, 0,25^o/_o, 0,5^o/_o, 1,0^o/_o, 2,0^o/_o.

Die Proben 0,05^o/_o, 0,075^o/_o, 0,1^o/_o zeigen am folgenden Tage starke Fäulniss: sehr lebhaft bewegliche Organismen und intensiv fauligen Geruch, daneben neutrale Reaction.

In der Probe 0,25% lassen sich am dritten Tage einige unbewegliche Stäbchen und Coccen nachweisen; am 5. Tage das gleiche wie vorher, nur Schimmelvegetationen sind eingetreten, welche bis zum 8. Tage zunehmen.

Die Probe 0,5% hat bis zum 12. Tage keine Veränderungen gezeigt; erst dann sind Schimmelvegetationen eingetreten.

Die Proben 1,0% und 2,0% haben bis zum 12. Tage keine Fäulniss gezeigt.

Schwefelsäure und Fleisch.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%.

In der Probe 0,1% lassen sich nach 24 Stunden unbewegliche Stäbchen und Coccen nachweisen; am 4. Tage

sind noch Bacillen eingetreten, und der Geruch ist schwach faulig; am 5. Tage einige bewegliche Stäbchen; am 6. Tage sind noch Schimmelvegetationen dazu gekommen; am achten Tage stark ausgesprochene Fäulniss.

In der Probe 0,25 % fand man am 3. Tage nur nach langem Suchen einige Bacillen und Stäbchen, am 4. Tage waren sehr reichliche Schimmelvegetationen eingetreten, die anhaltend zunahmen und am 10. Tage einen dem alten Käse ähnlichen Geruch verursachten; am 8. Tage wurden die vorhandenen Bacterien beweglich.

In der Probe 0,5 % können erst am 8. Tage Schimmelvegetationen nachgewiesen werden, aber keine Bacterien; am 10. Tage bilden einige Bacterien und Schimmelvegetationen eine Haut auf der Oberfläche; übler Geruch.

In den Proben 1,0 % und 2,0 % trat keine Fäulniss ein.

Phosphorsäure und Pankreas.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %.

Die Probe von 0,1 % zeigt schon nach 24 Stunden Mikroorganismen; am zweiten Tage ist starker fauliger Geruch vorhanden und die Organismen haben sich vermehrt; am meisten sind Stäbchen vorhanden, dann einige Bacillen, Coccen und Strepto-Coccen. Die Reaction ist neutral.

Die Probe 0,25 % zeigt am zweiten Tage im Ganzen nicht viel Organismen, unter denen einige bewegliche Stäbchen, Coccen und Bacillen; am 5. Tage haben sich die Bacillen etwas vermehrt. Dasgleiche bleibt bis zum 7. Tage.

Die Probe 0,5 % hat am zweiten Tage einen Geruch nach ranzigem Fett. Von Organismen sieht man nur einige Coccen und Stäbchen, am 4. Tage haben sich Schimmelvegetationen auf der Oberfläche der Flüssigkeit entwickelt. Am 7. Tage mehr Schimmelpilze und der Geruch ist fauliger.

Die Probe 1,0 % zeigt am zweiten Tage einige Strepto-Coccen und Coccen, dazu ranzigen Geruch. Am 5. Tage sind Schimmelvegetationen eingetreten, die sich mit jedem Tage vermehren.

Phosphorsäure und Fleisch.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%.

Die Probe 0,1% zeigt am 2. Tage Bacterien, Coccen und Strepto-Coccen, am 4. Tage haben sich die Organismen vermehrt, einige unter ihnen sind beweglich, aber die meisten sind in Zoogloeamassen gruppirt; am 6. Tage sind die Bewegungen lebhafter, am 7. Tage sind zu den vorhandenen noch Schimmelvegetationen und fauliger Geruch hinzuge treten; neutrale Reaction.

Die Probe 0,25% zeigt am 2. Tage einzelne Bacterien und Strepto-Coccen, am 6. Tage sind Schimmelvegetationen entwickelt, am 9. Tage gleicher Befund.

Die Probe 0,5% zeigt am vierten Tage Schimmelvegetationen; am 12. haben sie sich vermehrt, von Spaltpilzen ist nichts zu sehen; fauliger Geruch.

Die Proben 1,0% und 2,0% sind bis zum 12. Tage unverändert geblieben.

Essigsäure und Pankreas.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 4,0%.

Die Probe 0,1% zeigt schon nach 24 Stunden stark ausgesprochene Fäulniß; die vorhandenen Mikroorganismen, Mikrobacterien und Bacillen sind lebhaft beweglich; daneben stark fauliger Geruch und neutrale Reaction.

Die Probe 0,25% zeigt nach 24 Stunden bewegliche Stäbchen und Bacillen; am zweiten Tage den Geruch und die lebhaften Bewegungen der Organismen wie in ausgesprochener Fäulniß. Ebenfalls neutrale Reaction.

Die Probe 0,5% zeigt nach 24 Stunden nur wenige Bacillen und bewegliche Stäbchen; am 2. Tage sind die Bewegungen lebhafter, am dritten Tage ausgesprochene Fäulniß.

Die Probe 1,0% zeigt nach 24 Stunden nur wenige unbewegliche Organismen; am 6. Tage sieht man bewegliche Stäbchen und Bacillen; am 12. Tage findet man nur abgestorbene Organismen.

Die Proben 2,0% und 4,0% sind bis zum 12. Tage unverändert geblieben.

Essigsäure und Fleisch.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%.

Die Probe 0,1% zeigt nach 24 Stunden einzelne unbewegliche Mikroorganismen: Stäbchen und Bacillen; am 4. Tage sind die vorhandenen Organismen beweglich geworden; an Zahl haben sie aber nicht zugenommen; am 10. Tage haben sich Schimmelvegetationen entwickelt.

Die Probe 0,25% verhält sich ganz gleich wie die vorige, nur mit dem Unterschiede, dass bis zum 12. Tage keine Schimmelvegetationen eingetreten sind.

Die Probe 0,5% zeigt nur am 5. Tage einige Mikroorganismen, die am 6. beweglich geworden sind, aber am 10. Tage die Bewegungen wieder verloren haben.

Die Proben 1,0% und 2,0% sind bis zum 12. Tage unverändert geblieben.

Buttersäure und Pankreas.

Concentrationen von 0,1% bis 2,0%.

Die Probe 0,1% zeigt nach 24 Stunden ausgesprochene Fäulnis; die Reaction ist neutral, übler Geruch der Lösung.

Die Probe 0,25% verhält sich nach 24 Stunden gleichwie die vorige.

Die Probe 0,5% zeigt nach 24 Stunden bewegliche Stäbchen und einzelne Bacillen. Geruch nach Buttersäure ist noch nicht verschwunden, am 2. Tage sind die Organismen vermehrt und lebhaft beweglich.

Die Probe 1,0% zeigt nach 24 Stunden die Mikroorganismen in genügender Zahl, von denen einzelne erst am 2. Tage beweglich geworden sind, am 3. Tage haben sie sich vermehrt und sind lebhaft beweglich geworden. Geruch nach Buttersäure ist noch vorhanden.

Die Probe 2,0% zeigt keine Veränderung bis zum 12. Tage.

Buttersäure und Fleisch.

0,1 % bis 2,0 %.

Die Probe 0,1 % zeigt nach 24 Stunden ausgesprochene Fäulniss und neutrale Reaction.

Die Probe 0,25 % zeigt nach 24 Stunden viele in Haufen zusammengeordnete Mikroorganismen. Geruch nach Buttersäure ist noch vorhanden; am 6. Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 0,5 % zeigt am 4. Tage spärliche Bacillen; am 6. Tage sind Schimmelpilze in Form von baumartigen Verzweigungen eingetreten und die Bacillen sind in der Entwicklung stehen geblieben.

Die Probe 1,0 % zeigt am 4. Tage die gleichen baumartigen Verzweigungen wie in der vorigen Probe. Von Bacterien sieht man nichts. Der gleiche Zustand bleibt bis zum 10. Tage.

Die Probe 2,0 % zeigt keine Veränderung bis zum 12. Tage.

Gährungsmilchsäure und Pankreas.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %, 4,0 %.

Die Proben 0,1 %, und 0,25 % zeigen schon am folgenden Tage sehr ausgesprochene Fäulniss mit neutraler Reaction.

Die Probe 0,5 % zeigt am 2. Tage nur unbewegliche Organismen; am 4. Tage sind dieselben beweglich und vermehrt; auch sind Schimmelvegetationen aufgetreten. Die Ersten, sowie die Letzten sind am 7. Tage bedeutend vermehrt.

Die Probe 1,0 % zeigt am 2. Tage keine Bacterien, nur Schimmelvegetationen; am 4. Tage sehr spärliche Bacterien; am 7. Tage sind die Letzten etwas vermehrt, aber die Schimmelvegetationen vorwiegend vorhanden.

Die Probe 2,0 % zeigt erst am 4. Tage einzelne Bacterien, am 7. Tage sind neben beweglichen Bacterien Schimmelvegetationen vorhanden.

In der Probe 4,0 % lassen sich am 7. Tage einige

bewegliche Bacterien und wenig Schimmel nachweisen. Das gleiche bis zum 10. Tage.

Milchsäure und Fleisch.

0,1% bis 3,0%.

Die Probe 0,1% zeigt am 2. Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 0,25% zeigt am 2. Tage unbewegliche Stäbchen, daneben Schimmelvegetationen. Intensiver übler Geruch.

In der Probe 0,5% lassen sich am 3. Tage Schimmelvegetationen und unbewegliche Stäbchen nachweisen; am 7. Tage sind die Schimmelvegetationen vermehrt und bilden eine dicke Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

In den Proben 1,0%, 2,0% lassen sich am 7. Tage Schimmelvegetationen nachweisen und einige unbewegliche Bacterien.

Die Probe 3,0% ist bis zum 7. Tage ohne Veränderung geblieben.

Endlich wurde noch Phenol und Borsäure in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen.

Phenol und Pankreas.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%.

Die Probe 0,1% zeigt nach 24 Stunden ausgesprochene Fäulniss: von Mikroorganismen sind Stäbchen, Strepto-Coccen und Bacillen vorhanden. Fauliger Geruch.

Die Probe 0,25% verhält sich ganz gleich wie die vorige.

Die Probe 0,5% zeigt am 2. Tage bewegliche Mikroorganismen: Stäbchen und Bacillen. Der charakteristische Phenolgeruch ist noch vorhanden.

In den Proben 1,0%, 2% keine Fäulniss und sind auch keine Mikroorganismen zu finden.

Phenol und Fleisch.

0,1% bis 2,0%.

Die Probe 0,1% zeigt nach 24 Stunden Strepto-Coccen, Bacillen und bewegliche kurze Stäbchen; am zweiten Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 0,25% zeigt nach 24 Stunden nur unbewegliche kurze Stäbchen, Bacillen und Strepto-Coccen; am 3. Tage sind die Stäbchen beweglich geworden; am 4. Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 0,5% zeigt am 3. Tage einige schwach bewegliche Stäbchen, dann Schimmelvegetationen; am 4. Tage ist die Zahl der Mikroorganismen vermehrt, aber bis zum 12. Tage bleibt der Zustand unverändert.

Die Proben 1,0%, 2,0% zeigen nichts von Mikroorganismen und keinen Fäulnissgeruch.

Borsäure und Pankreas.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 4,0%.

Die Proben 0,1%, 0,25% zeigen nach 24 Stunden stark fauligen Geruch, der nach 48 Stunden noch intensiver wird. Die Organismen sind sehr lebhaft beweglich und in grosser Anzahl vorhanden.

Die Probe 0,5% zeigt am nächsten Tage bewegliche Stäbchen, Coccen und einzelne Bacillen, am 3. Tage sind die Organismen in noch grösserer Menge vorhanden. Sehr ausgesprochener fauliger Geruch.

Die Probe 1,0% zeigt am nächsten Tage einige unbewegliche Mikro-Bakterien und Coccen, am 3. Tage sind die Organismen vermehrt und lebhaft beweglich.

Die Probe 2,0% zeigt am 3. Tage unbewegliche Organismen, die bis zum 7. Tage sich vermehrt haben und beweglich geworden sind.

Die Probe 4,0% zeigt am 7. Tage bewegliche Organismen.

Borsäure und Fleisch.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%.

Die Probe 0,1% zeigt am folgenden Tage bewegliche Bakterien, Coccen, Strepto-Coccen und Bacillen, am 3. Tage ausgesprochene Fäulniss. Mikroorganismen massenhaft vorhanden und sehr lebhaft beweglich. Starker übler Geruch.

Die Probe 0,25% und 0,5% zeigen am folgenden Tage unbewegliche Organismen, am 3. Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 1,0% zeigt nach 24 Stunden unbewegliche Organismen, am 3. Tage einzelne bewegliche Stäbchen und Coccen, daneben übler Geruch.

Die Probe 2,0% zeigt am 5. Tage einzelne bewegliche Mikrobakterien, am 4. Tage ist die Oberfläche der Flüssigkeit mit Schimmelvegetationen bedeckt.

Die Resultate dieser Versuche sind in mancher Hinsicht bemerkenswerth. Es ergibt sich zunächst, dass schon ein relativ sehr niedriger Säuregehalt — 0,5% — die Fäulniss vollkommen zu verhindern im Stande ist. So verhalten sich die Mineralsäuren und von den organischen Säuren die Essig-, schon weniger die Buttersäure. Die Milchsäure steht in ihrer antiseptischen Wirkung bedeutend hinter den obigen Säuren zurück, ebenso die Borsäure. Die letztere aber röthet Lakmus nicht. Wie der Versuch mit 4% Borsäure mit Pankreas zeigt, wurde auch dadurch die Fäulniss nicht gänzlich verhindert. Das Phenol, obgleich in seiner Fäulniss hemmenden Wirkung ein wenig schwächer als die Mineralsäuren, zeigt doch bei einem Gehalte von 0,5% ausgesprochen antiseptische Eigenschaften. Ausnahmslos stellte sich die Fäulniss früher ein in denjenigen Säurelösungen, wo Pankreas, als in denen, wo Fleisch zugesetzt wurde.

Interessant ist der Unterschied in dem Verhalten der Spalt- und Schimmelpilze gegenüber den Säuren. In 0,5% Schwefelsäure, 1,0% Phosphorsäure, 2,0% ja sogar 4,0% Milchsäure, in denen keine Bacterien zu sehen waren, stellten sich Schimmelvegetationen ein.

Ist nun der Säuregehalt des Magensaftes hinreichend genug, um dadurch allein das Ausbleiben aller Fäulnissprocesse bei gesunder Magenverdauung zu erklären? Wenn wir uns an die letzten Bestimmungen Heidenhain's für den Fundus des Magens mit 0,52% freie HCl halten wollten, so wäre die Frage unbedingt mit „Ja“ zu beantworten. Aus meinen Versuchen mit Fleisch und Pankreas ergibt sich, dass diese Gewebe in 0,25% Salzsäure tagelang der Fäulniss widerstehen können. Im Mittel aus den Bestimmungen C. Schmidt's, Rabuteau's und Richet's würde

der Gehalt an freier Salzsäure im Magensaft ebenfalls 0,25 % betragen. Ich glaube jedoch hervorheben zu müssen, dass namentlich bei Menschen, wo der Säuregehalt geringer, als beim Hunde ist, für das Ausbleiben der Fäulnis bei normaler Magenverdauung auch noch andere Momente von Einfluss sind; so namentlich der Umstand, dass die Säure des Magensaftes immer wieder neu nachgebildet wird, wodurch nicht allein die Alkalinität des Speisebreies neutralisirt wird, sondern derselbe auch stets sauer bleibt. In meinen Versuchen, wo in 0,1 % und auch in 0,25 % Säurelösung Fäulnis eingetreten ist, fand ich die Reaction nicht mehr sauer, sondern neutral.

Fäulniswidrig wirkt ferner die peristaltische Bewegung, wodurch eben der Speisebrei in allen seinen Theilen mit der Magenschleimhaut in Berührung kommt und mit Säure benetzt wird. Schliesslich muss die Entfernung des Mageninhaltes, sei es durch Resorption oder Entleerung in den Dünndarm, auch als eine von den mitwirkenden Ursachen für das Ausbleiben der Fäulnis im Magen angesehen werden.

Alle diese Thatsachen zusammengehalten geben uns genügende Erklärung, weshalb bei gesunder Verdauung im Magen keine Fäulnis stattfindet. — Andererseits ist es allgemein bekannt, dass der Magen bei theilweiser oder gänzlich unterdrückter Secretion des Saftes, sowie aus verschiedenen anderen pathologischen Gründen zum Sitz sogar intensiver Fäulnisprocesse werden kann.

Die mit verdünnten Salzsäurelösungen erhaltenen Resultate berechtigen zu der Annahme, dass auch die Lösungen saurer Salze schon in verdünnter Lösung antiseptisch wirken werden.¹⁾ Auch lässt sich hoffen, dass die fäulniswidrige Eigenschaft der Säuren genauer gekannt in praktischer Hinsicht und namentlich für die Chirurgie von Nutzen sein wird
Nencki's Laboratorium in Bern.

¹⁾ Nach einer Publication von Dr. G. Glaser in Bern (Beitrag zur Kenntniss der antiseptischen Substanzen im Correspondenzblatt für schweizerische Aerzte 1878) hat die essigsäure Thonerde ganz die gleichen antiseptischen Eigenschaften und in gleicher Verdünnung, wie die Essigsäure.

Ueber die antiseptischen Eigenschaften der Pyrogallussäure;

von

Dr. V. Bovet.¹⁾

Bei Besprechung der Fäulniss in geschlossenen Gefässen erklärt Pasteur²⁾ die Erscheinungen, welche durch organisirte Fermente hervorgebracht werden, folgendermaassen:

Unter den günstigsten Verhältnissen vergehen mindestens 24 Stunden, bis die Erscheinung durch äussere Zeichen angedeutet wird. Während dieser Periode vollzieht sich innerlich eine Bewegung, deren Zweck es ist, allen in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff zu verzehren und durch Kohlensäure zu ersetzen. Das gänzliche Verschwinden des Sauerstoffs, sobald die Flüssigkeit neutral oder leicht alkalisch ist, wird der Entwicklung der kleinsten Infusorien zugeschrieben, namentlich dem *Monas crepusculum* und dem *Bacterium Termo*. Sobald der Sauerstoff aufgezehrt ist, sterben sie und fallen als Niederschlag zu Boden. Sehr häufig, wenn der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff verzehrt ist, fangen die Fibrionenfermente, welche des Sauerstoffs zu ihrem Leben nicht bedürfen, sich zu zeigen an, und die Fäulniss wird deutlich.

Ferner erwähnt Pasteur, indem er von der Fäulniss in offenen Gefässen spricht, dass auf der Oberfläche der Flüssigkeit zuerst eine Schicht entsteht, aus Bacterien gebildet, welche ebenfalls den Zweck haben, den Sauerstoff der Luft zu verzehren, und zu verhindern, dass derselbe in die unteren Schichten der Flüssigkeit eindringe. Die faulende Flüssigkeit wird also der Sitz zweier, deutlich von einander verschiedener Vorgänge, welche in directer Beziehung zu der physiologischen Thätigkeit der zwei Arten darin sich ernährenden organisirter Wesen stehen.

Einestheils bewirken die Vibrionen, welche ohne die

¹⁾ Vom Verf. zur Veröffentlichung mitgetheilt aus dem „Lyon médical, Janvier 1879.“

²⁾ Pasteur, Compt. rend. 56, 1189.

Mitwirkung von Sauerstoff leben, im Innern der Flüssigkeit Fermentationsvorgänge, d. h. sie zerlegen die stickstoffhaltige Substanz in einfachere, aber noch complexe Producte. Andererseits verbrennen die Bacterien (oder Mucedineen) diese Producte und führen sie in die einfachsten Verbindungen: Wasser, Ammoniak und Kohlensäure über.

Die Untersuchungen von Nencki¹⁾ und Kauffmann haben bewiesen, dass in der That (und ich habe mich selbst oft genug davon überzeugen können) in den ersten Perioden der Zersetzung durch Fäulniss bei Luftzutritt ein deutlicher Unterschied zwischen den obersten Schichten der Flüssigkeit besteht, wo die Microbacterien und Bacillen sich befinden und den tieferen Schichten, wo hauptsächlich die Coccen als Diplococcen und Ketten sich vorfinden. Später (nach 8—10 Tagen bei 40° und viel später bei gewöhnlicher Temperatur) bricht die Kruste, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gebildet hat, und fällt zu Boden, so dass in den späteren Stadien der Fäulniss man in allen Schichten Coccen und Bacillen vorfindet.

Es ist sicher, dass der Anfang der Fäulniss sich durch das Verschwinden des in der Flüssigkeit enthaltenen Sauerstoffs anzeigt.

Man kann sich leicht von den reducirenden Eigenschaften der organisirten Fermente überzeugen, wie es auch Hoppe-Seyler²⁾ gezeigt hat, indem man Blut faulen lässt; das Oxyhämoglobin verwandelt sich sofort in Hämoglobin.

Die Arbeiten von Jeanneret³⁾ haben gezeigt, dass die Bacterien Anaërobien sind, d. h. sie bewirken die Zersetzung der albuminoiden Stoffe in Flüssigkeiten bei vollkommenem Luftabschluss; bei Luftzutritt geht der Process allerdings bedeutend rascher vor sich.

1) Nencki, über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses. Bern 1876.

2) Hoppe-Seyler, Weitere Mittheilungen über d. Eigenschaften des Blutfarbstoffes. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Strassburg.

3) Jeanneret, Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Fermente bei Luftabschluss. Bern 1877.

Um die Oxydationserscheinungen bei Ausschluss des atmosphärischen Sauerstoffs zu erklären, nimmt Nencki an, gestützt auf seine Erfahrungen (Zersetzung des Albumins durch schmelzendes Kali), dass die Fermente in der faulenden Flüssigkeit in diesem Falle das Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl zersetzen, wodurch der nascirende Wasserstoff die Reductionen, das Hydroxyl aber die Oxydationen bewirkt. Nencki bezeichnet diejenigen Formen der Bacterien, welche ohne Sauerstoff leben können, nicht gemäss ihres negativen Merkmales, als Anaërobien, sondern als Hydrobien. Folgende Gleichung veranschaulicht diese Zersetzung des Wassers: $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH}$, oder wenn man diese Zersetzung an zwei Molekülen Wasser sich vollziehen lässt, $2(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Das so entstandene Wasserstoffsuroxyd würde dann in H_2O und O zerfallen.

Die organisirten Fermente brauchen also zu den Oxydationen des Sauerstoffs, den sie theils der Luft, theils dem Wasser, indem sie es zersetzen, entziehen.

Wäre es daher nicht geboten, solchen Substanzen, welche dieses Gas absorbiren, die antiseptischen Eigenschaften zuzuschreiben, welche man bisher den oxydirenden Körpern zugeschrieben hat; mit anderen Worten: sollte man nicht annehmen, dass die den Sauerstoff begierig absorbirenden Substanzen, die Vibrionen so zu sagen durch Asphyxie tödten, indem sie ihnen die Mittel entziehen, organische Substanzen zu oxydiren?

Diese Frage veranlasste mich zu der nachfolgenden Untersuchung.

Das Pyrogallol gehört zu den sehr leicht verbrennbaren, Sauerstoff anziehenden Substanzen. Die Oxydation des Pyrogallols vollzieht sich in alkalischer Lösung viel zu rasch, um erwarten zu können, dass es in einer faulenden Flüssigkeit für längere Zeit seine sauerstoffanziehenden Eigenschaften bewahren werde. Nicht so aber in rein wässriger Lösung. Ich habe daher zu meinen Versuchen nur Lösungen von Pyrogallol in reinem Wasser benutzt.

Jüdel¹⁾, Personne²⁾, Baumann und Herter³⁾ haben seine physiologischen Eigenschaften geprüft. Vom Darne aus resorbirt, können 2—4 Grm. einen Hund tödten, 0,1 Grm. einen Frosch.

Personne, welcher das Pyrogallol mit Phosphor vergleicht, schreibt die giftigen Wirkungen dieser Substanz dem Umstande zu, dass sie Sauerstoff dem Blute entzieht, während die anderen Beobachter, auf Grund der von ihnen an Hunden und Fröschen gemachten Erfahrungen, die tödtliche Wirkung der Bildung von Thrombose zuschreiben.

Das dem Organismus zugeführte Pyrogallol erscheint als solches zum Theil unverändert, zum anderen Theil als ätherschwefelsaures Salz im Harn wieder⁴⁾; ebenso kann man sein Vorkommen im Blut und in der Galle nachweisen.

So viel ich weiss, sind bis heute Untersuchungen über die antiseptischen Eigenschaften dieser Substanz nicht gemacht worden.⁵⁾

Das Pankreas enthält grosse Mengen von Vibrionenkernen, wovon ich mich selbst überzeugt habe, indem ich Theile dieser Drüse (einem 5 Minuten vorher geschlachteten Ochsen entnommen) unter das Mikroskop brachte. Unter allen thierischen Substanzen ist sicherlich das Pankreas diejenige, welche am schnellsten in Fäulniss übergeht, da sich auch in ihr eine grosse Menge von Bacterien der verschiedensten Formen entwickelt. Ich habe also das Ochsenpankreas zu meinen Versuchen entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 35—40° benutzt, welche Temperatur dem Leben der organisirten Fermente sehr günstig ist.

Meine Versuche sind folgende:

1) Med.-chem. Untersuchungen, Tübingen 1868, Heft 3.

2) Personne, Compt. rend. 69, 749.

3) Baumann u. Herter, über die Synthese von ätherschwefelsauren und das Verhalten aromatischer Substanzen im Thierkörper. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Strassburg 1877.

4) Claude-Bernard, Leçons sur les propriétés physiologiques des liquides de l'organisme, Bd. 2, 144. 1859.

5) Vergl. Note auf S. 455.

I. Versuche mit frischem Pankreas.

Verhindert das Pyrogallol die Entwicklung der Vibrionenkeime und bei welcher Concentration?

Versuch No. 1.

Frisches Ochsenpankreas wird mit 3% Pyrogalluslösung vermischt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sich nach vier Tagen oder später weder Geruch noch Gasentwicklung; unter dem Mikroskop entdeckt man keine Bacterien.

Versuch No. 2.

Pankreas in 2% Pyrogallussäurelösung zeigt bei gewöhnlicher Temperatur, einige Tage später untersucht, weder Gasentwicklung noch Geruch; unter dem Mikroskop keine lebenden Bacterien. Diese Lösung wurde aufbewahrt und von Zeit zu Zeit untersucht; niemals zeigte sie Geruch oder konnte man unter dem Mikroskop Vibrionen entdecken. Seitdem ist mehr wie ein Jahr vergangen, die Lösung ist immer im gleichen Zustande, nur ist die Farbe etwas dunkler geworden.

Versuch No. 3.

24 Stunden vor dem Versuche dem Thiere entnommenes Pankreas wird in die beiden folgenden Lösungen gethan und bei 40° auf dem Wasserbade erhalten.

2% Pyrogalluslösung.

2 Tage später. Unter dem Mikroskop keine Bacterien, kein Geruch.

3 Tage später. Dasselbe.

5 Tage später. Keine lebenden Bacterien, kein Geruch, die Flüssigkeit ist klar und zeigt keine Gasentwicklung.

6 Tage später. Dasselbe.

1% Pyrogalluslösung.

Einige wenige Bacterien, die man nur bei sorgfältigem Suchen entdeckt.

Dasselbe.

Kein Geruch, unter dem Mikroskop einige Coccen.

Dasselbe.

450 Bovet: Ueber die antiseptischen Eigenschaften

2% Pyrogalluslösung.

20 Tage später. Kein Geruch, die Flüssigkeit ist klar, obgleich ein wenig dunkler; unter dem Mikroskop absolut keine Bacterien, weder lebende, noch todt.

1% Pyrogalluslösung.

Kein Geruch, die Flüssigkeit ist klar und ohne Gasentwicklung; unter dem Mikroskop kein Bacillus, aber hin und wieder ein einzelner Coccus.

Versuch No. 4.

Drei offene Gefässe werden in's Wasserbad gestellt. Im ersten ist destillirtes Wasser, im zweiten eine 2 $\frac{1}{2}$ proc. Phenollösung, im dritten eine 2 $\frac{1}{2}$ proc. Pyrogalluslösung. Den drei Lösungen fügt man eine bestimmte Menge frisches Ochsenpankreas zu. Am folgenden Tage enthält das erste Gefäss Bacterien; drei Tage später enthält es deren eine grosse Menge; in der Flüssigkeit der beiden anderen Gefässe sind keine zu entdecken.

Versuch No. 5.

Man bringt Pankreas, welches einem vor 5 Minuten geschlachteten Ochsen entnommen ist, in eine $\frac{1}{2}$ proc. Pyrogalluslösung. Des Vergleiches halber bringt man davon auch in destillirtes Wasser und erhält die beiden Flüssigkeiten bei 35°. Zwei Tage später sind in der ersten Flüssigkeit nur ganz wenige Coccen zu sehen und wenige lebende Bacillen, während das zweite eine grosse Anzahl Vibrionen enthält und viel stärkeren Geruch verbreitet.

Versuch No. 6.

Frisches Ochsenpankreas wird in den folgenden Lösungen in's Wasserbad gestellt:

$\frac{1}{2}$ proc. Pyrogalluslösung.

2. Tag. Fast keine Vibrionen.

Destillirtes Wasser.

Einige Bacterien.

3. Tag. Einige Coccen und einige lebende Bacillen.

Lebende Bacterien der verschiedensten Formen und in grösserer Anzahl.

$\frac{1}{2}$ proc. Pyrogalluslösung.

Destillirtes Wasser.

4. Tag. Die Vibrionen sind viel weniger zahlreich, als in der anderen Flüssigkeit. Viele Bacillen sind sehr lebhaft.

II. Versuche mit schon riechendem, mehrere Tage altem Pankreas.

• Versuch No. 7.

2 Tage altes und schon riechendes Pankreas wird in offenen Gefässen in's Wasserbad bei 35° gesetzt in den folgenden Flüssigkeiten.

$\frac{1}{2}$ proc. Pyrogalluslösung.

Destillirtes Wasser.

2. Tag. Lebende Bacterien. Lebende Bacterien.

3. Tag. Ebenso; die Mikroorganismen scheinen weniger zahlreich zu sein, als in der anderen Flüssigkeit. Bacterien verschiedenster Formen in grösserer Zahl als am Tage vorher, alle sind lebend.

4. Tag. Ebenso wie am Tage vorher. Bacterien in grosser Zahl.

5. Tag. Die Bacterien sind weniger zahlreich, die Bacillen erscheinen weniger lebhaft, als in der anderen Flüssigkeit. Viele Bacterien, die Bacillen sind sehr lebhaft.

Da das Pyrogallol einigen Einfluss auf die Entwicklung der Bacterien zu haben schien, ohne sie absolut tödten zu können, so machte ich gleichzeitig die folgenden vier Versuche, um die nöthige Dosis zu bestimmen, welche die Organismen zu tödten im Stande ist.

Mehrere Tage altes Pankreas, schon faulend und von starkem Geruch, voll von Bacterien der verschiedensten Formen und hauptsächlich von lebhaften, nach allen Richtungen hin sich bewegendem Bacillen, wurde während vier Tagen in den folgenden Lösungen bei 35° im Wasserbade erhalten.

452 Bovet: Ueber die antiseptischen Eigenschaften

	5proc. Pyro- galluslösung.	3proc. Pyro- galluslösung.	2proc. Pyro- galluslösung.	1proc. Pyro- galluslösung.
2. Tag.	Kein Ge- ruch.	Kein Ge- ruch.	Wenig Ge- ruch.	Geruch.
3. Tag.	Kein Ge- ruch.	Kein Ge- ruch.	Kaummerk- barer Ge- ruch.	Sehr wenig Geruch.
8. Tag.	Kein Ge- ruch, wenig lebende Bakterien.	Kein Ge- ruch, keine lebenden Bakterien.	Kein Ge- ruch, keine lebenden Bakterien.	Ein wenig Geruch, ei- nige leben- de Bacte- rien.
9. Tag.	Ebenso.	Ebenso.	Ebenso.	Ebenso.

11. Tag. Beim Ausschütteln des Inhalts der vier Gefässe kann man nur bei der 1proc. Pyrogalluslösung Geruch wahrnehmen, und ist derselbe noch sehr schwach, verglichen mit dem, den dasselbe Pankreas in destillirtem Wasser verbreitet.

III. Versuche mit Flüssigkeiten, in welchen thierische faulende Substanzen enthalten waren.

Versuch No. 9.

Eine gewisse Menge Pankreas wurde in destillirtes Wasser gebracht und bei 35° erhalten. Sobald sich darin eine grosse Menge Vibrionen entwickelt hatte, wurde die Flüssigkeit in zwei Hälften getheilt. Dem ersteren fügte ich das gleiche Volum einer 1proc. Pyrogalluslösung zu, der anderen die gleiche Menge destillirtes Wasser. 2 Tage später bemerkt man in der mit Wasser versetzten Flüssigkeit eine viel grössere Menge Mikroorganismen als in der, welcher Pyrogallol zugesetzt wurde. Am 4. Tage ist der Unterschied noch viel merklicher, aber die Bakterien verschwinden nicht vollständig in dieser Substanz, weil die Lösung zu verdünnt war.

Versuch No. 10.

In einer Flüssigkeit, in welcher acht Tage lang Ochsenfleisch und Pankreas sich befand, sieht man eine ungeheure Anzahl Bacterien sich bewegen.

Weil ich hauptsächlich in den oberen Schichten den sich charakteristisch bewegendenden *Bacillus subtilis* sah, so habe ich davon für die künftigen Versuche genommen. Alle Bacillen sind in Bewegung und bei tausendfacher Vergrößerung sieht man etwa 150 unter dem mikroskopischen Gesichtsfelde. Nachdem ich in zwei Gefässe die gleiche Menge dieser Flüssigkeit (100 Grm.) gebracht habe, füge ich der ersten 30 Grm. einer 10% Pyrogalluslösung zu und der zweiten 30 Grm. destillirten Wassers. 5 Stunden später, unter dem Mikroskop untersucht, zeigt die erste Flüssigkeit nicht einen lebenden Mikroorganismus, alle Bacillen sind unbeweglich, während im Gegentheil in der zweiten sich nichts verändert hat; alle Vibrionen leben. Vier Tage später sind die Bacillen in der mit Pyrogallol versetzten Flüssigkeit als Detritus zu Boden gesunken und haben sich mit einer Schicht einer bräunlichen, humusartigen Masse umgeben, wie sie sich gewöhnlich auf Körpern, die in einer Pyrogalluslösung sich befinden, ablagert. Kein Vibrion zeigt eigene Bewegungen. In der zweiten Flüssigkeit sind die Bacterien lebend, die Bacillen zeigen alle die ihnen charakteristischen Bewegungen.

Versuch No. 11.

In einer Flüssigkeit, in der mehrere Tage Pankreas sich befunden hat, finden sich Bacterien von verschiedener Form, in grosser Anzahl, während sich gleichzeitig ein widerlicher Geruch entwickelt. Ich fügte zu 100 Grm. dieser Flüssigkeit 100 Grm. 5% Pyrogallussäure zu. Am folgenden Tage ist der Geruch fast gänzlich verschwunden; drei Tage später ist keine Spur von Geruch wahrnehmbar, und alle Bacterien sind todt.

IV. Directe Versuche mit Bacterien.

Ich kam auf den Gedanken, direct unter dem Mikroskop die Wirkung der Pyrogallussäure auf die Bacterien zu beobachten.

Versuch No. 12.

Ich nahm für diese Beobachtungen von derselben Flüssigkeit, die zum Versuch Nr. 10 gedient hatte. Bacillen sind in grosser Anzahl darin enthalten, schöner und lebhafter, als ich sie nur jemals Gelegenheit hatte zu beobachten. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit ist unter ein Mikroskop mit tausendfacher Vergrösserung gebracht. Während ich beobachte füge ich mit einem Glasstäbchen einen Tropfen 10% Pyrogalluslösung zu. Es vollzieht sich augenblicklich in dem Gesichtsfelde eine grosse Bewegung, verursacht durch die Vermischung der beiden Flüssigkeiten. Sobald die Bewegung sich gelegt hat ist es leicht zu erkennen, dass alle Bacillen unbeweglich sind.

Dieser Versuch mehrere Male wiederholt hatte stets denselben Erfolg.

Ebenso wurde mit einem Tropfen 5% Pyrogallussäure verfahren; da der Tropfen der der Flüssigkeit zugeführten Lösung etwas stärker war als der Tropfen der auf dem Objectträger sich befindlichen faulenden Flüssigkeit, so folgt daraus, dass die Mikroorganismen sich also in einer ungefähr 3% Pyrogalluslösung befanden. Die Bacterien hörten eine Minute später auf sich zu bewegen. Dieser Versuch wurde oft nacheinander wiederholt, immer mit demselben Erfolge. Eine weniger starke Lösung bewirkte augenblicklich, dass sich die Bacillen zu bewegen aufhörten. Um mich sicher zu überzeugen, dass es das Pyrogallol sei und nicht der Einfluss einer kälteren Flüssigkeit oder die Verdünnung der die Vibrionen enthaltenden Flüssigkeit, welches diese Wirkung ausübte, machte ich dieselben Versuche indem ich statt der Pyrogallolösung einen Tropfen destillirten Wassers hinzufügte; die Bacillen hörten nicht einen Augenblick auf sich zu bewegen.

Es war nöthig sich zu überzeugen, ob die auf die Bacterien hervorgerufene Einwirkung dauernd sei, oder ob diese einige Minuten später aufs Neue anfangen würden sich zu beleben. Ich beobachtete während 30 Minuten unter dem Mikroskop ein Präparat, in welchem die Bacillen durch 5% Pyrogalluslösung unbeweglich gemacht worden waren. Sie blieben unbeweglich, obgleich das Präparat nicht eingetrocknet war. Es ist also sicher, dass diese Organismen, sobald sie in eine 3 proc. Pyrogalluslösung kommen, augenblicklich getödtet werden.

V. Einfluss des Pyrogallols auf die Alkoholgährung.

Es war nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob diese Substanz, welche die Fäulnissvibrionen tödtet, auch die Entwicklung der alkoholischen Hefe verhindern würde.¹⁾

Versuch No. 13.

5 Grm. Traubenzucker werden zur einen Hälfte in 1% Pyrogalluslösung, zur andern Hälfte in 100 Grm. destillirten Wassers aufgelöst. In jedes Gefäss bringt man 1 Grm. Bierhefe; die beiden Gefässe bleiben offen stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Pyrogalluslösung.

Gefäss mit Wasser.

1 Tag später. Die Flüssigkeit ist klar, keine Gasentwicklung, kein Geruch nach alkoholischer Gährung.

Gasentwicklung, die Flüssigkeit ist trübe und verbreitet einen Geruch nach Alkohol.

¹⁾ Wir haben vor 4 Jahren (dies. Journ. [2] 12, 151) bei Gelegenheit unserer Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure auch den Einfluss von Pyrogallussäure auf die alkoholische Gährung geprüft, und dieselbe in $\frac{3}{10}$ procentiger Lösung ohne Erfolg angewandt. Erwägt man, dass die Salicylsäure in $\frac{1}{20}$ procentiger Lösung die Gährung, selbst bei Anwesenheit ihrer 30fachen Hefenmenge zu verhindern im Stande ist, so gelangt man zu dem Resultate, dass die gährungshemmenden Wirkungen des Pyrogallols, verglichen mit denen der Salicylsäure, gering sind.

456 Bovet: Ueber die antiseptischen Eigenschaften

Pyrogalluslösung.

Gefäss mit Wasser.

2 Tage später. Ebenso.

Ebenso.

3. Tag. Die Flüssigkeit ist noch immer durchaus klar und ohne Gasentwicklung.

Die Gasentwicklung ist fast zu Ende, der Alkoholgeruch sehr deutlich.

20 Tage später. Die Flüssigkeit ist dunkler geworden, wie alle Pyrogalluslösungen; aber sie ist klar geblieben. Kein Geruch und ihre Oberfläche ist nicht mit Schimmel bedeckt.

Die Flüssigkeit ist trübe und hat ziemlich starken fauligen Geruch. Auf ihrer Oberfläche hat sich eine dicke Schicht Schimmel gebildet.

Derselbe Versuch zum zweiten Male mit 1 proc. sechs Wochen alter Lösung angestellt, hatte als Resultat eine weniger starke und um einen Tag verzögerte Gährung in der Flüssigkeit, welche das Pyrogallol enthielt.

Andre Versuche liessen mich wahrnehmen, dass 1 proc. selbst frische Lösung nicht nothwendig die Gährung des Traubenzuckers verhinderte; dagegen sah ich niemals dieselbe sich in 2% Pyrogalluslösung vollziehen. Folgenden Versuch habe ich darüber angestellt.

Versuch No. 14.

10 Grm. Traubenzucker, 300 Grm. 2% Pyrogalluslösung, 2 Grm. Hefe.

10 Grm. Traubenzucker, 300 Grm. dest. Wasser, 2 Grm. Hefe.

1 Tag später Flüssigkeit klar, kein Gas.

Die Flüssigkeit ist trüb und entwickelt Gas.

2 Tage später. Ebenso, kein Geruch.

Ebenso, alkoholischer Geruch.

3 Tage später. Ebenso.

Deutlich Alkoholgeruch.

4 Tage später. Ebenso.

Die Gasentwicklung hat aufgehört.

5 Tage später. Kein Schimmel.

Es bilden sich Schimmelpilze auf der Oberfläche.

6 Tage später. Kein Alkohol bei der Destillation.

Alkohol lässt sich bei der Destillation nachweisen.

VI. Verhindert Pyrogallol die Bildung von Schimmel?

Vorweg will ich bemerken, dass sich niemals Organismen auf der Oberfläche von Zuckerlösung mit Pyrogallol zeigten, während dies stets bei denen ohne Pyrogallol der Fall war. Oefters versuchte ich diese Schimmelkruste auf die Oberfläche einer Pyrogalluslösung zu bringen und jedesmal verschwand sie nach 2 oder 3 Tagen, nachdem sie sich anfangs gelb, später braun färbte. Dasselbe geschieht mit Schimmel, der sich auf mit Wasser übergossenem Brot gebildet hat, sobald man diesem Wasser etwas Pyrogallol hinzufügt. Ich will beiläufig noch bemerken, dass man Milch bei gewöhnlicher Temperatur, ohne dass sie gerinnt oder Geruch verbreitet, erhalten kann, wenn man etwas von dieser Substanz hinzufügt.

Ich machte auch einige Versuche um zu bestimmen, ob das Pyrogallol die Zersetzung des Harns verhindern könnte.

Versuch No. 15.

	Derselbe Harn, dem man 1% Pyrogallol zufügt.	Derselbe Harn, dem man 2% Pyrogallol zufügt.
Reiner frischer Harn.		
2 Tage später.		
Der Harn fängt an sich zu trüben und verbreitet etwas Geruch.	Der Harn ist etwas dunkler geworden, aber er bleibt durchaus klar.	Dunkler, ohne jeden Geruch.
3 Tage später.		
Mehr Trübung und stärkerer Geruch.	Ebenso, kein Geruch.	Der Harn ist klar, kein Geruch.
15 Tages später.		
Es hat sich ein Bodensatz gebildet, welcher einen starken Geruch nach Ammoniak verbreitet.	Leichtes Wölkchen auf der Oberfläche, kein Geruch, im übrigen ist die Flüssigkeit klar.	Kein Bodensatz, kein Häutchen auf der Oberfläche, die Flüssigkeit durchaus klar und durchsichtig, kein Geruch.

Reiner frischer Harn.

Derselbe Harn, dem man 2%
Pyrogallol zufügt.

20 Tage später.

Unter dem Mikroskop lassen sich kleine Vibrionen der verschiedensten Formen constatiren; alkalische Reaction.

Keine Vibrionen unter dem Mikroskop. Saure Reaction.

Aus diesen Versuchen können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

1) Das Pyrogallol verhindert die Zersetzung der thierischen Gewebe. Diese, in eine Lösung dieser Substanz getaucht, können monatelang darin bleiben, ohne dass sich darin Mikroorganismen oder Geruch entwickelt. Dazu bedarf es einer 1—1½ proc. Lösung.

2) Das Pyrogallol mit einer in Zersetzung sich befindenden, schon stark riechenden und mit Bacterien erfüllten Substanz in Berührung gebracht, benimmt ihm seinen Geruch und tödtet die Bacterien in kurzer Zeit. Um diesen Erfolg sicher zu erzielen, bedarf es einer mindestens 2—2½% Lösung von Pyrogallussäure.

3) Man kann unter dem Mikroskop die Einwirkung des Pyrogallols auf den Bacillus subtilis beobachten, welcher sofort aufhört sich zu bewegen, sobald er in Berührung mit einer 3% Lösung kommt.

4) Die Pyrogallussäure verhindert die Alkoholgährung. In Gegenwart von alkoholischer Hefe spaltet sich der Traubenzucker nicht, sobald er in eine 2% Pyrogalluslösung getaucht wird.

5) Das Pyrogallol verhindert die Schimmelbildung. — Die oben beschriebenen Versuche bestätigen, (wenigstens was das Pyrogallol betrifft) meine theoretischen Voraussetzungen. Es ist eine sehr sauerstoffgierige Substanz, welche zweifellos antiseptische Eigenschaften besitzt.

Man könnte sich indessen noch fragen, ob das Pyrogallol diese antiseptischen Eigenschaften seiner Neigung, Sauerstoff zu absorbiren, verdankt, oder ob vielleicht die fäulnisswidrige Wirkung eine allgemeine Eigenschaft aller aromatischen

Phenole wäre, wie des Phenols par excellence. Diese Frage ist noch nicht spruchreif. Nachdem ich diese Resultate, die, wie ich glaube, nicht ohne theoretisches Interesse sind, erhalten habe, lag die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, dieselben praktisch zu verwerthen; mit andern Worten, ob nicht das Pyrogallol (als antiseptisches Mittel) in die Therapie eingeführt werden könnte. Die toxischen Eigenschaften dieser Substanz hätten einige Furcht einflößen können, Versuche an Kranken damit anzustellen, wenn ich nicht gewusst hätte, dass das Pyrogallol nicht durch das Zellengewebe der Cutis absorbiert werde¹⁾ und wie geringe Mengen der Substanz nöthig sind, um die Desinfection zu verhindern. Ausserdem haben die oben angeführten Versuche anderer Autoren gezeigt, dass man in das Blut eines Hundes eine Dosis von 0,5 Grm. Pyrogallol in verdünnter Lösung spritzen konnte, ohne dass der Tod erfolgt wäre. Ich habe also einige Versuche an Kranken angestellt, ohne jedoch grosses Gewicht darauf zu legen, da der Zweck dieser Arbeit mehr ein theoretischer, als ein praktischer war. Die folgenden Beispiele mögen genügen:

Versuch No. 16.

Bei einem jungen Mädchen mit Ozaena behaftet, floss aus der Nase ein sehr übelriechender Eiter. Unter dem Mikroskop bemerkte man darin Diplococcen und Mikroccoccen. Es würden mittelst des Irrigators mehrere Male am Tage Waschungen mit 2% Pyrogalluslösung vorgenommen. Zwei Tage später hatte sich die Absonderung bedeutend vermindert, und der Geruch war weniger sark. Vier Tage später war der Geruch ganz verschwunden, die Nase, deren Schleimhaut eine dunkelerdige Farbe angenommen hatte, war fast trocken.

Ich wendete ebenfalls Gurgelwasser von 1—2% Lösung bei einem Kranken an, der an alcerirendem Krebs der Zunge litt und der einen üblen Geruch verbreitete. Ob-

¹⁾ Husemann, Pflanzenstoffe, Berlin 1871.

gleich ich glaube, dass sich diese Unannehmlichkeit durch mein Medicament wesentlich vermindert hat, kann ich diesem Versuch, der nur wenige Tage dauerte, doch keine grosse Wichtigkeit beilegen, da der Kranke später operirt wurde.

Versuch No. 17.

Ich verdanke der Freundlichkeit des Herrn Professor Kocher die Ausführung eines Versuches, wobei das Phenol vollständig durch das Pyrogallol ersetzt wurde, sowohl während der Operation, als auch für die Verbände. Es handelte sich um eine ziemlich bedeutende Rückenwunde; dieselbe wurde gereinigt und genäht. Man konnte bemerken, dass das abfliessende Blut augenblicklich venös wurde unter dem Einfluss des mit dem Stäubungsapparat zugeführten Strahles von Pyrogallussäure.

Die Wunde schloss sich sogleich und der Lauf der Heilung war so günstig wie man es bei Anwendung von Phenol nur hätte verlangen können.

Ungeachtet dieser zufriedenstellenden Resultate kann ich das Pyrogallol nicht zu solchen Operationen empfehlen, zu denen eine grosse Anzahl Instrumente erforderlich sind; da unter dem Einfluss dieser Substanz das Stahl schwarz wird, und die auf den Instrumenten sich absetzende Schicht die Hände schwarz färbt. Man kann diese Flecke durch Reiben mit einer Lösung von Oxalsäure oder oxalsauren Salzen entfernen und den Instrumenten ihre natürliche Farbe wiedergeben, indem man sie in einer concentrirten Sodaauslösung wäscht. Andererseits muss man aber um gerecht zu sein, bemerken, dass das Pyrogallol selbst in sehr conc. Lösungen, obgleich es ein wenig die Haut färbt, dieselbe doch niemals angreift und dass es niemals das unangenehme Jucken verursacht, wie die Carbonsäure. Ein anderer Vortheil besteht noch darin, dass das Pyrogallol durchaus ohne Geruch ist.

Da das Pyrogallol die Zersetzung des Harns verhindert und ihn sauer erhält, so ist wohl hauptsächlich bei den Krankheiten der Harnblase diese Substanz berufen, von

Nutzen zu sein, indem sie sowohl antiseptisch, als adstringirend wirkt.

Da man allgemein annimmt, dass die Blase nicht absorbiert¹⁾, hat man keinen Einfluss des Pyrogallols auf den übrigen Organismus zu befürchten und man kann Waschungen der Blase mit 2½—3% Lösungen vornehmen, wie es auch Herr Professor Müller in der gynäkologischen Abtheilung unserer Gebäranstalt angeordnet hat.

Die Thatsache, dass das Pyrogallol augenblicklich den putriden Flüssigkeiten den Geruch benimmt, lässt mich annehmen, dass seine Anwendung besonders dann angezeigt wäre, wenn es sich darum handelt, den bedeutenden Gestank einer pathologischen Absonderung zu unterdrücken. In Anbetracht dass das Pyrogallol in ähnlichem Verhältniss zur Gallussäure, wie das Phenol zu Salicylsäure steht, erwartete ich, dass vielleicht die Gallussäure auch antiseptische Eigenschaften besitzen würde.

Die Versuche jedoch, die ich hierüber sowohl mit der in kaltem Wasser nur wenig löslichen Gallussäure, als deren Salzen ausgeführt habe, haben meiner Erwartung nicht entsprochen. Auf alle Fälle sind die antiseptischen Eigenschaften dieses Körpers, wenn er überhaupt solche besitzt, sehr gering und können nicht mit denen des Pyrogallols verglichen werden.

Bern, Laboratorium von Professor Nencki.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl;

von

R. Kade.

Früher²⁾ habe ich Mittheilungen über die Derivate des Dibenzyls gemacht, wobei ich vornehmlich über die Disulfon-

¹⁾ Henri Thompson, Leçons sur les maladies des voies urinaires, trad. franç. 1874.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 953; 7, 239.

säure (mit gleichzeitig entstehender Tetrasulfonsäure) und deren Verbindungen, sowie über die Producte der Kalischmelze berichtete. Gegenwärtig habe ich durch Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl neue Derivate dieses Kohlenwasserstoffes gewonnen und näher untersucht.

Schmilzt man Dibenzyl mit etwas Jod zusammen (ungefähr 0,2 Thle. Jod auf 30 Thle. Dibenzyl), und lässt man auf den festen Krystallkuchen Chlorgas einwirken, so findet sehr bald eine lebhaftere Reaction statt, so dass sich das Dibenzyl unter Entweichen von Salzsäure erwärmt und zerfließt. Unterbricht man, sobald dieser Moment eingetreten ist, die Operation, so erhält man eine ölige, dicke Flüssigkeit von dunkel kirschrother Farbe. Durch Destillation dieses Productes, wobei man das anfänglich mit Jod übergehende Destillat absondert, entsteht ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches durch sich darin ausscheidende Krystallblättchen bald zu einem Brei verwandelt wird. Derselbe wird mit Alkohol bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Beim Erkalten entstehen anfänglich Krystallblättchen, bei weiterem Verdunsten ein gelblich gefärbtes Oel. Die durch anhaftendes Oel gelblich gefärbten Krystallblättchen werden auf einem Filter gesammelt, durch Abwaschen mit Alkohol und nochmalige Krystallisation vollkommen rein erhalten.

0,100 Grm. Substanz mit Marmor geglüht etc. und später mit Silberlösung gefällt, gaben 0,1151 Grm. AgCl oder 28,47 % Cl.

0,4585 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten $\text{CO}_2 = 1,1257$ und $\text{H}_2\text{O} = 0,189$ oder $\text{C} = 66,95 \%$, $\text{H} = 4,59 \%$.

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	= 28,47 %	28,28 %
C	= 66,95 „	66,94 „
H	= 4,59 „	4,77 „

Die Substanz ist somit als Dichlordibenzyl $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ zu bezeichnen. Dasselbe bildet schöne glänzende Blättchen, welche sich fettig anfühlen und viel Aehnlichkeit mit dem Naphtalin besitzen; es schmilzt bei 112° . In Alkohol, Aether, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln ist das Dichlordibenzyl, besonders in der Wärme, leicht löslich. Für sich erwärmt, schmilzt es, indem es unter Entwicklung eines bit-

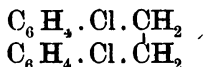
termandelölartigen Geruches sublimirt; vorsichtig stärker erhitzt, lässt es sich ohne Zersetzung destilliren.

Um diejenigen Atomcomplexe des Dibenzyls festzustellen, in welchen bei der Bildung des Dichlordibenzyls eine Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor erfolgt, versuchte ich die Chlorverbindung zu oxydiren. Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt nur langsam und erst beim Erwärmen ein. Die Flüssigkeit wird nach beendeter Reaction mit Aether geschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben und verdunstet, wobei ein Rückstand hinterbleibt, welcher bei der Sublimation farblose Krystallschuppen liefert. Dieselben sind das alleinige, einheitliche Oxydationsproduct und erweisen sich durch ihr chemisches Verhalten, den Schmelzpunkt von 230° , sowie durch die Analyse als Parachlorbenzoësäure $C_6H_4Cl.COOH$.

0,2415 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten $CO_2 = 0,47495$ und $H_2O = 0,079$ oder $C = 53,63\%$, $H = 3,63\%$.

Gefunden.	Berechnet.
C = 53,63 %	53,67 %
H = 3,63 „	3,17 „

Aus der Bildung der Parachlorbenzoësäure, als alleinigen Oxydationsproductes, geht zugleich hervor, dass die Chloratome in beide Benzolkerne eingetreten sind, dass sie die Parastellung eingenommen haben, und dass die Verbindung somit als Para-Dichlordibenzyl zu bezeichnen ist:



Die mit dem Dichlordibenzyl gleichzeitig entstehende ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, ist der Analyse nach gleichfalls Dichlordibenzyl.

0,165 Grm. Substanz mit Marmor geblüht etc. gaben, als Chlorsilber gefällt, = 0,1875 Grm. AgCl.

Gefunden.	Berechnet.
28,109 %	28,28 %

Ich glaubte daher zwei isomere Verbindungen erhalten zu haben, in welcher Annahme ich auch durch den Umstand bestärkt wurde, dass das Oxydationsproduct der letzteren

den Schmelzpunkt 140° , den der Metachlorbenzoësäure be-
sass. Die Verbrennung lieferte dem widersprechende Resul-
tate und Werthe, welche auf ein Gemisch von Benzoësäure
und Chlorbenzoësäure schliessen liessen. Als ich auf das
Krystallgemisch Wasserdämpfe einwirken liess, schieden sich
aus dem anfänglich übergehenden Destillate Krystalle vom
Schmelzpunkt 118° , aus dem später übergehenden solche
vom Schmelzpunkt 228° aus. Beide Schmelzpunkte liegen
denen der Benzoësäure und Parachlorbenzoësäure sehr nahe.

Ich versuchte nun, die ölige Dibenzylverbindung durch
Destillation zu reinigen, wobei ein gelblich gefärbtes Oel ent-
stand, welches durch sich ausscheidende Krystalle sehr bald
krystallinisch erstarrte. In heissem Alkohol gelöst, bildeten
sich beim Erkalten Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt
 112° , und sonstige Eigenschaften dieselben als Paradichlor-
dibenzyl erkennen liessen. Der ölige Körper war fast gänz-
lich verschwunden. Die gleichen Resultate erhielt ich, als
ich das Oel in eine Kältemischung stellte. Vermuthlich ist
dieser ölartige Körper, ähnlich dem bei Einwirkung von
Brom gleichzeitig entstehenden Monobromdibenzyl, Mono-
chlordibenzyl, worauf die Analyse und das Oxydationsproduct
schliessen lassen.

Der Versuch, das Paradichlordibenzyl durch Schmelzen
mit Aetzkali in das Paradioxydibenzyl überzuführen, um es
mit dem früher von mir aus der Dibenzylsulfonsäure ge-
wonnenen Product zu vergleichen, ist bisher erfolglos ge-
wesen. Der Grund liegt wohl in den Eigenschaften des Di-
chlordibenzyls selbst, erst nach langem Schmelzen und bei
einer über seinem Verflüchtigungspunkt liegenden Temperatur
vom Aetzkali angegriffen zu werden.

Als ich später den Versuch der Einwirkung von
Chlor auf Dibenzyl in der anfänglich beschriebenen Weise
wiederholte, nur mit der Abänderung, dass ich das Di-
benzyl pulverte, in der Hoffnung, dadurch vielleicht ein
höheres Chlorproduct zu gewinnen, erhielt ich ein ganz
anderes Resultat. Es entwich Salzsäure und binnen kurzer
Zeit war das Dibenzyl geschmolzen. Beim Erkalten schie-
den sich aus der Flüssigkeit Krystalle in sechsseitigen Säulen

oder Tafeln aus. Dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, und die nun nicht mehr krystallisirende Mutterlauge destillirt, wobei das anfänglich mit Jod übergehende Product abgesondert wurde. Es destillirte alsdann ein gelblich gefärbtes Oel über, aus welchem sich schöne glänzende Blättchen ausschieden. Beim Erkalten entstand ein fester Krystallkuchen, welcher in Alkohol gelöst wurde. Aus der Lösung schieden sich, je nach Concentration derselben, glänzende, undurchsichtige, rhombische Tafeln oder federartig gezackte Gebilde aus vom Schmelzpunkt 115° .

Die Substanz, welche nur Spuren von Chlor enthielt, lieferte aus 0,2610 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, $\text{CO}_2 = 0,8840$ Grm. und $\text{H}_2\text{O} = 0,1727$ Grm.

	Gefunden.	Berechnet.
C	= 92,37 %	99,33 %
H	= 7,34 „	6,66 „

Durch Wasserstoffentziehung, ohne Substitution durch Chlor, war das Dibenzyl somit in Toluylen $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ übergegangen. Zur genaueren Bestimmung dieses mit etwas Chlorproducten verunreinigten Toluylens (daher zu wenig Kohlenstoff gefunden) führte ich dasselbe in die in Alkohol und Aether schwer lösliche Dibromverbindung. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$, über. H. Limpricht und Schwanert, welche diese Verbindung zuerst genauer untersuchten, geben den Schmelzpunkt derselben $230-235^{\circ}$ an, mit dem Bemerkten, dass sich dieselbe bei höherer Temperatur zersetze. Ich habe dieses Bromtoluylen vom Schmelzpunkt 235° mehrfach dargestellt, doch trat stets bei diesem Schmelzpunkt auch eine vollständige Zersetzung ein.

0,2381 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten $\text{CO}_2 = 0,433$ Grm. und $\text{H}_2\text{O} = 0,0885$ Grm.

	Gefunden.	Berechnet.
C	= 49,53 %	49,41 %
H	= 4,10 „	3,529 „

Die mit dem Toluylen entstehenden Säulen oder Tafeln wurden aus Alkohol umkrystallisirt und bildeten, je nach der Concentration der Lösung, schöne weisse Nadeln, ähnlich dem

schwefelsauren Zink, oder sechsseitige Säulen vom Schmelzpunkt 52° . Es war unverändertes Dibenzyl, welches durch kleine Mengen einer Chlorverbindung ein so abweichendes Krystallisationsverhalten zeigte.

Als ich auf Dibenzyl Dampf Chlorgas wirken liess, fand ebenfalls Bildung von Toluylen statt, während der grösste Theil des Dibenzyls unverändert überdestillirte und aus Alkohol in Würfeln krystallisirte. Wird Chlorgas in geschmolzenes Dibenzyl so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit anfängt sich braun zu färben, dann weiter unter Destillation der Flüssigkeit, so findet ebenfalls eine Einwirkung auf die CH_2 -Gruppen statt, und das gesammte Dibenzyl wird in vollkommen reines Toluylen verwandelt. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich dasselbe in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 120° aus. Lässt man Chlor weiter einwirken, so entweicht abermals Salzsäure, indem eine Substitution in den Benzolgruppen stattfindet, unter Bildung von Dichlortoluylen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$.

Dasselbe ist in Alkohol und Aether, besonders beim Erwärmen, leicht löslich und scheidet sich, je nach der Concentration der Lösung, in weissen, seideglänzenden Nadeln oder dem Toluylen selbst ganz ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 170° aus.

0,211 Grm. Substanz mit Marmor geglüht etc. lieferten 0,2425 Grm. AgCl.

0,1251 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben $\text{CO}_2 = 0,3892$ Grm. und $\text{H}_2\text{O} \doteq 0,050$ Grm.

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	= 28,431 %	28,518 %
C	= 67,43 „	67,46 „
H	= 4,44 „	4,03 „

Mit diesem Toluylendichlorid entsteht ein ölartiger Körper, welcher der Analyse nach gleichfalls als Dichlortoluylen aufzufassen ist. Wird das Oel abermals destillirt, so geht es in eine feste krystallinische Verbindung über, welche mit der vorher erwähnten vom Schmelzpunkt 170° identisch ist.

Schliesslich habe ich ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Dibenzyl wirken lassen, in der Voraus-

setzung, dadurch eine Perchlorbenzoësäure zu erlangen. Anfänglich erhielt ich unverändertes Dibenzyl. Als ich später den Versuch in der Weise ausführte, dass ich 30 Thle. Dibenzyl im aufrecht stehenden Kolben mit einer grossen Menge, etwa 700 Thle., Salzsäure erhitze, und allmählich 150 Thle. chloresures Kali in kleinen Portionen eintrug, entstand ein schweres braunes Oel, welches nach dem Abwaschen nicht krystallinisch zu erhalten war. Dasselbe durch Wasserdämpfe zu reinigen war ohne Erfolg. Als ich das Oel destillirte, ging anfänglich Salzsäure fort, dann trat ein entschiedener Geruch nach Benzoësäure auf, indem gleichzeitig ein krystallisirendes Oel überging. Durch Lösen in Alkohol schieden sich schöne, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 120° beim Erkalten aus, welchen stets Oeltropfen anhafteten. Durch Absaugen auf Thonplatten und abermaliges Lösen in Alkohol erhielt ich endlich die Krystalle rein. Dieselben waren frei von Chlor und bildeten vollkommen reines Toluylen.

0,1086 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung $\text{CO}_2 = 0,3542$ Grm. und $\text{H}_2\text{O} = 0,0650$ Grm.

	Gefunden.	Berechnet.
C	= 93,26 %	93,33 %
H	= 6,96 „	6,66 „

Ich möchte noch bemerken, dass sich das Toluylen, ähnlich der Benzoësäure, mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt, dass es für sich in einer Schale erwärmt sublimirt, und dass eine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid versetzt, beim Erwärmen eine rothe Färbung liefert.

Ich beabsichtige, diese Arbeit über die Derivate des Dibenzyls fortzusetzen und gedenke, in Betreff der Chlorproducte höhere Substitution, dadurch zu bewirken, dass ich auf in Chlorkohlenstoff gelöstes Dibenzyl, bei Gegenwart von Jod, Chlor einwirken lasse.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Mai 1879.

Chemische Affinitätsbestimmungen;

von

Dr. W. Ostwald,

Privatdocent und Assistent am physikalischen Cabinet zu Dorpat.

Erste Abhandlung.

Neue Methoden zur Bestimmung von Affinitätsgrößen werden bei dem heutigen unbefriedigenden Zustande der Lehre von der chemischen Verwandtschaft um so willkommener sein, je unmittelbarer sie die gesuchten Werthe ergeben und je leichter sie somit die Durchforschung dieser unbekanntem Gebiete gestatten. Denn ein gedeihlicher Fortschritt ist hier nicht eher zu hoffen, als bis die Bestimmung der Affinitätszahl ebenso zu den Aufgaben des Chemikers gehört, wie die der Dampfdichte oder des Siedepunktes.

Aus diesem Grunde ist es denn auch gegenwärtig die erste und wichtigste Aufgabe, Methoden der Affinitätsbestimmung aufzufinden und auszubilden. Im Begriff, ein neues Verfahren mitzuthemen, halte ich es für zweckmässig, mit einigen allgemeinen Erörterungen zu beginnen.

Man kann die fraglichen Methoden in zwei grosse Gruppen theilen, die man als physikalische und chemische unterscheidet. Die physikalischen Methoden beruhen darauf, dass irgend eine physikalische Eigenschaft, die einer chemischen Verbindung eigen ist, oder ein physikalischer Vorgang, welcher einen chemischen begleitet, gemessen und zur Quantitätsbestimmung der fraglichen Verbindung verwerthet wird. Die allgemeine Theorie dieser Methoden ist zuerst, soviel mir bekannt, von Steinheil¹⁾ bei Gelegenheit eines praktischen Falles gegeben worden. Es gehören hierher J. Thomsen's thermochemische, G. Wiedemann's magnetische, A. Müller's chromometrische Untersuchungen, sowie meine volumchemischen und optisch-chemischen Stu-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 48, 153 (1849). Früher habe ich irrtümlich K. Hofmann (1868) angegeben.

dien.¹⁾ Für denselben Zweck anwendbar und theilweise schon angewandt sind noch das optische Drehungsvermögen, die galvanische Leitungsfähigkeit, die elektromotorischen Kräfte, die Capillaritäts- und Transpirationsconstanten, die Diathermansie u. s. w.

Die physikalischen Methoden sind principiell die zuverlässigsten, weil sie die Quantitätsmessungen ohne chemische Eingriffe gestatten. Sie sind sehr allgemeiner Natur; kein Stoff und kein Vorgang scheint ausgeschlossen. Insbesondere sind sie in dem theoretisch einfachsten Falle am Platze, wo es sich um Reactionen zwischen Flüssigkeiten ohne Auftreten fester Körper handelt. Dagegen haben diese Methoden den Nachtheil, dass sie die gesuchten Werthe meist erst als Differenzen oder gar Differenzen von Differenzen der Versuchszahlen ergeben und so die Versuchsfehler in bedenklich verstärktem Maasse auf das Endresultat häufen.

Die chemischen Methoden benutzen die Hilfsmittel der chemischen Analyse, die in letzter Linie, wenigstens bei der Gewichtsanalyse, auf eine mechanische Trennung des Festen vom Flüssigen (durch Filtriren, Decantiren u. s. w.) hinausläuft. Es wird also bei diesen Arten des Verfahrens wenigstens einer der in Wechselwirkung tretenden Stoffe fest sein müssen.

Hierdurch wird freilich das Spiel der in Frage kommenden Affinitäten ein viel verwickelteres. Während nämlich in dem Falle, wo Alles flüssig bleibt, jeder Stoff mit der Masse wirkt, in der er vorhanden ist, weil er eben gleichmässig durch das gesammte Gemenge vertheilt ist, ist dies nicht mehr der Fall, wenn einer der Stoffe fest ist. Chemische Einwirkungen, die ja unmittelbare Berührung erfordern, können nur an der Trennungsstelle zwischen fester und flüssiger Substanz vor sich gehen, und es scheint zunächst, als ob ein etwaiges chemisches Gleichgewicht zwischen einem festen und flüssigen Körper von der Grösse der Berührungsfläche abhängt. Dem ist nun nicht so. Schon

¹⁾ Dies. Journ. [2] 16, 385, wo auch die übrigen Literaturnachweise S. 386 u. 389 zu finden sind, und daselbst Bd. 18, 328.

die erste hierher gehörige Thatsache, dass der Sättigungszustand einer Salzlösung nicht von der Menge und Zertheilung des Ungelösten abhängt, zeigt, dass wir es hier mit einer Erscheinung zu thun haben, welche etwa der Dampfbildung in einem geschlossenen Raume analog ist, wo die Grösse der Spannung in keiner Weise durch die Menge und Vertheilung der Flüssigkeit bedingt ist, sondern nur durch ihre Natur und ihre Temperatur. Auch sind von Guldberg und Waage über die Frage, ob die Menge eines festen Körpers einen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht habe, das sich zwischen ihm und einer Flüssigkeit herstellt, directe Versuche angestellt worden, die entschieden im verneinenden Sinne ausfielen.¹⁾ Endlich habe auch ich mich überzeugt, dass das chemische Gleichgewicht von der Menge des festen Körpers unabhängig ist, wenn dieser nur im Ueberschuss vorhanden ist.

Haben wir so eine Beruhigung über die Anwendbarkeit der chemischen Methoden gewonnen, so bleibt doch noch die Bedeutung der Versuchszahlen zu erwägen. Ist nämlich die Grösse der gegenseitigen Einwirkung zweier Stoffe bestimmt, so lässt sich hieraus ein Schluss auf das Verhältniss der in's Spiel tretenden Affinitäten nur dann ziehen, wenn die wirksamen Massen bekannt sind, also bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nur dann, wenn Alles flüssig (oder gasförmig) ist und bleibt. Hat dagegen einer der Stoffe die feste Form, so tritt der Widerstand gegen die Wirkung des Lösungsmittels, der schon von Berthollet in seiner Wichtigkeit erkannt und unter dem Namen „cohésion“ in die Affinitätstheorie aufgenommen wurde, als neuer Factor auf, über dessen Natur und Grösse wir nichts wissen. Wir sind gezwungen, hier Annahmen zu machen, und dieselben womöglich der experimentellen Prüfung zu unterwerfen, um diese Unbekannte zu eliminiren.

Dies sind bei chemischen Methoden die Nachtheile, die hauptsächlich in der Schwierigkeit liegen, die experimentellen Ergebnisse zu interpretiren. Auf der entgegengesetzten Seite

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 89.

liegen die Vortheile: das experimentelle Verfahren ist meist bequem und die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen, die im Allgemeinen den gesuchten Affinitätswerten nahezu proportional sind, kann bis zu der Grenze geführt werden, welche die analytischen Methoden überhaupt gestatten.

Bisher haben sich die physikalischen Methoden der Affinitätsbestimmung einer beinahe ausschliesslichen Berücksichtigung zu erfreuen gehabt. Die eben angeführten Vortheile veranlassten mich, chemische Methoden aufzusuchen und auszubilden; ich will in Folgendem zunächst das Allgemeine über Reactionen zwischen festen und flüssigen Körpern, sowie über die leitenden Gesichtspunkte bei der Wahl des Versuchsmaterials geben, und dann zu meinen Versuchen übergehen.

Die Theorie der Reactionen zwischen flüssigen und festen Körpern ist von Guldberg und Waage¹⁾ als Specialfall ihrer allgemeinen Affinitätstheorie gegeben worden, und ich könnte hier auf ihre Schriften verweisen. Indessen bietet sich mir hier erwünschte Gelegenheit, einen Punkt allgemeiner Natur zu erwähnen, welchen ich bereits früher²⁾ angedeutet habe, und der mir etwas zur Vereinfachung und somit zur Klärung dieser schönen Theorie beizutragen scheint.

An dem angeführten Orte habe ich darauf hingewiesen, dass Guldberg und Waage's „Affinitätscoefficient“ in der allgemeinen Gleichung des chemischen Gleichgewichts

$$k \cdot p \cdot q = k' \cdot p' \cdot q',$$

wo p , q und p' , q' die wirksamen Massen der auf einander einwirkenden Stoffe, k und k' die Intensität dieser Einwirkung oder den Affinitätscoefficienten bedeuten, eine sehr einfache Bedeutung gewinnt, wenn man $k = \frac{1}{k'}$ setzt. Hierdurch wird keine specielle Annahme gemacht, denn die Gleichung enthält ihrer Form nach nur das Verhältniss

1) Etudes sur les affinités chimiques (1867) und dies. Journ. [2] 19, 69.

2) Dies. Journ. [2] 16, 391.

beider Affinitätscoëfficienten und nicht ihre absoluten Werthe.

Setzt man $k = \frac{1}{k'}$, so wird der Affinitätscoëfficient gleich dem Theilungsverhältniss der auf einander wirkenden Stoffe, wenn diese in äquivalenten Mengen vorhanden sind.

Dass die Affinitätscoëfficienten chemisch reciproker Reactionen auch arithmetisch reciprok sein müssen, lässt sich überdies auch beweisen. Wir betrachten die Stoffe $(A + B)$ und $(A' + B')$, die durch doppelten Austausch die Stoffe $(A + B')$ und $(A' + B)$ geben. Nehmen wir an, dass chemisches Gleichgewicht eingetreten ist, so wird, wenn wir unter $(A + B)$ u. s. w. die relativen Mengen der bezeichneten Stoffe verstehen, aus der obigen Gleichgewichtsgleichung

$$k(A + B)(A' + B') = k'(A + B')(A' + B).$$

Nun ist die Intensität der Kraft, mit welcher $(A + B)$ und $(A' + B')$ auf einander wirken, oder der Affinitätscoëfficient der Reaction dieser beiden Stoffe auf einander, proportional den Verwandtschaften, welche dabei getrennt werden müssen. Schreiben wir die Intensität der Verwandtschaft zwischen A und B $f(A, B)$, so ist k direct proportional $f(A, B')$ und $f(A', B)$ und umgekehrt proportional $f(A, B)$ und $f(A', B')$, also

$$k = \frac{f(A, B')f(A', B)}{f(A, B)f(A', B')}.$$

Bei der umgekehrten Reaction werden $(A + B')$ und $(A' + B)$ getrennt, und es bilden sich $(A + B)$ und $(A' + B')$. Der Affinitätscoëfficient hat folglich den Werth

$$k' = \frac{f(A, B)f(A', B')}{f(A, B')f(A', B)}.$$

Hieraus ergibt sich aber

$$k = \frac{1}{k'}.$$

Wir gehen von dieser, die allgemeine Theorie betreffenden Erörterung auf unseren besonderen Fall über, wo einer

der Stoffe fest ist.¹⁾ Wie schon oben erwähnt, wirkt ein in einer Flüssigkeit suspendirter fester Körper in einer von seiner Menge unabhängigen Weise. Wir haben somit seine wirksame Masse als constant zu betrachten. In der Gleichgewichtsgleichung

$$k p q = k' p' q',$$

die zufolge des eben Gesagten

$$k p q = \frac{1}{k} p' q'$$

oder

$$k^2 p q = p' q'$$

zu schreiben ist, wird eine der vier Variablen constant; wir setzen $q = c$. Dann wird

$$k^2 p c = p' q'.$$

Seien nun P, Q, P', Q' die Mengen der vier Stoffe, die ursprünglich vorhanden waren, und sei die umgesetzte Menge nach Eintritt des chemischen Gleichgewichts = x , so heisst die Gleichung:

$$k^2 (P - x) c = (P' + x) (Q' + x),$$

wo c unverändert bleibt, da es die constant wirksame Masse des festen Stoffes ausdrückt.

Bei praktischer Ausführung von Affinitätsbestimmungen wird sich die obige Gleichung meist beträchtlich vereinfachen. Handelt es sich z. B. um die Affinität einer Säure, so wird man sie auf das unlösliche Salz einer anderen Säure einwirken lassen, mit dessen Basis die erstere ein lösliches Salz bildet. Dann ist P die Säure, Q das unlösliche Salz, P' die Säure dieses letzteren, die durch die Einwirkung frei wird, und Q' das hierbei gleichfalls entstehende lösliche Salz. Da die beiden letzteren beim Beginn des Versuches noch gar nicht vorhanden sind, so ist $P' = Q' = 0$ zu setzen. Die wirksame Masse von Q ist = c , und die einzige übrige unabhängige Veränderliche P kann = 1 gesetzt werden. Die Gleichung erlangt die Form:

$$k^2 (1 - x) c = x^2,$$

¹⁾ Vgl. Guldberg and Waage, dies. Journ. [2] 19, 88.

und der Affinitätscoefficient wird:

$$k = \frac{x}{\sqrt{c(1-x)}}.$$

Je kleiner x ist, um so näher werden k und x proportional sein.

Stellt man Versuche mit verschiedenen Säuren und demselben unlöslichen Salze an, so erhält man Affinitätscoefficienten von der Form:

$$k_1 = \frac{x_1}{\sqrt{c(1-x_1)}}, \quad k_2 = \frac{x_2}{\sqrt{c(1-x_2)}} \text{ u. s. w.,}$$

woraus

$$\frac{k_1}{k} = \frac{x_1}{x} \frac{\sqrt{1-x}}{\sqrt{1-x_1}}, \quad \frac{k_2}{k} = \frac{x_2}{x} \frac{\sqrt{1-x}}{\sqrt{1-x_2}}.$$

Hier ist die Unbekannte c verschwunden und die Quotienten $\frac{k_1}{k}$, $\frac{k_2}{k}$... sind relative Affinitäten der verschiedenen Säuren in Bezug auf die erste.

Die vorstehende Entwicklung ist nichts als ein Specialfall der Guldberg-Waage'schen Affinitätstheorie und stützt sich insbesondere auf das von diesen Forschern aufgestellte Gesetz der Massenwirkung. Sie wird also mit dieser stehen und fallen. Die fragliche Theorie hat sich indessen bisher so ausnahmslos bewährt, dass sie wohl als Grundlage weiterer Untersuchungen benutzt werden darf.

Die vorstehende Rechnung gilt ferner nur unter der Annahme, dass der chemische Vorgang durch eine einzige Reaction bestimmt wird, eine Annahme, die niemals zutrifft. Es ist daher Sache des Experimentators, durch geeignete Wahl des Versuchsmaterials die Nebenwirkungen so klein zu machen, dass die Hauptsächlichungen klar hervortreten und in ihrer Natur erkannt werden können. Sache späterer Forscher wird es dann sein, nach Feststellung der Grundgesetze das ganze Phänomen, wie es sich uns darstellt, in seinen Einzelheiten zu erkennen.

Als ersten Gegenstand meiner Versuche habe ich im Anschluss an frühere Untersuchungen die relative Affinität der Säuren gewählt. Die Nebenwirkungen, welche hier zu

befürchten sind, bestehen in erster Linie in der Bildung saurer Salze und lassen sich am sichersten vermeiden, wenn man nur mit einbasischen Säuren operirt. Nun tritt aber der Umstand ein, dass die Salze einbasischer Säuren entweder in Wasser löslich oder in verdünnten Säuren unlöslich sind, während die zu den beabsichtigten Versuchen geeigneten Salze gerade in Wasser unlöslich und in Säuren löslich sein müssen. Ich habe mich deshalb zu den zwei-basischen Säuren wenden müssen. Hier bot sich als die beste die Schwefelwasserstoffsäure dar. Dieselbe bildet allerdings mit den Alkalien saure Salze, ebenso mit den Erdalkalien. Letztere werden aber schon vom Wasser nahezu völlig zersetzt, und bei den Schwefelverbindungen des Zinks, Eisens und Mangans, die bei meinen Versuchen allein in Frage kamen, ist keine Thatsache bekannt, die auf die Bildung von Sulfhydraten deutete. Ich habe deshalb die meisten Versuche mit Schwefelzink angestellt. Als sehr bequemes Material, dessen Brauchbarkeit indess erst noch erwiesen werden muss, boten sich mir ferner die Oxalate der Erdalkalien und der Schwermetalle und endlich der chromsaure Baryt dar. Die angeführten Verbindungen empfehlen sich besonders dadurch, dass ihre Säuren sich noch in sehr geringen Mengen maassanalytisch bestimmen lassen: Schwefelwasserstoff und Chromsäure auf jodometrischem Wege, Oxalsäure durch übermangansaures Kali.

So einfach indessen die Methode auf den ersten Blick erscheint, so verwickelt wird sie in der Ausführung. Bei meinen ersten Versuchen mit Schwefelzink verfuhr ich so, dass ich gemessene Mengen titrirten Schwefelwasserstoffwassers mit äquivalenten Mengen neutraler Zinksalzlösungen versetzte. Es fiel dann der grösste Theil des Zinks als Schwefelzink heraus, und in der Flüssigkeit bestand ein chemisches Gleichgewicht zwischen der Wirkung der freigebliebenen Säure auf Schwefelzink und der des übrigen freien Schwefelwasserstoffs auf das gelöste Zinksalz. Die Resultate dieses Verfahrens waren indessen in hohem Grade inconstant, obschon das Schwefelwasserstoffwasser bis zum Moment des Gebrauches von der atmosphärischen Luft abgeschlossen

und nur mit Wasserstoff in Berührung war; denn ist es schon schwierig, den Gehalt eines H_2S -Wassers genau zu bestimmen und constant zu erhalten, so erlangt noch dazu jeder hierbei begangene Fehler einen 20- bis 50fachen Einfluss auf das Endresultat. Der Antheil Zink, welcher bei der Einwirkung einer äquivalenten Schwefelwasserstoffmenge gelöst bleibt, beträgt nämlich nicht mehr als 2 bis 4% der ursprünglichen Menge. Ebenso gross ist der Antheil des nachbleibenden Schwefelwasserstoffs, der das Maass der Affinität der Säure bildet; auf diese 2 bis 4 Proc. häufen sich also alle bei der Abmessung des Schwefelwasserstoffwassers begangenen Fehler mit entsprechender Vervielfachung.

Der Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man, statt freie Schwefelwasserstoffsäure auf die Zinksalze wirken zu lassen, freie Säuren und Schwefelzink zusammenbringt. Es wird dann so viel Schwefelzink gelöst werden, dass der freie Schwefelwasserstoff der Säure das Gleichgewicht hält; die Menge desselben, bezogen auf ein Aequivalent der ursprünglichen freien Säure, ist die Grösse x unserer Gleichung auf Seite 473.

Das Verfahren bei den Versuchen war folgendes. Die Versuchsfüssigkeiten wurden in Gläschen von 20 Ccm. Inhalt gebracht, in welchen sich eine genügende Menge Schwefelzink befand, mit einigen Tropfen Benzol überschichtet und dann längere Zeit, 8 bis 24 Stunden, geschüttelt. Die Gläschen waren hierbei mit paraffinetränkten Korkstopfen verschlossen. Das Schütteln wurde mittelst einer kleinen Maschine bewerkstelligt, die wesentlich aus einem horizontal rotirenden Wellbaum bestand, auf welchem die Flaschen in senkrecht abstehender Stellung mit Gummiringen und Drahtklammern befestigt wurde. Den Wellbaum trieb ich durch ein Gewicht an einer Schnur, und die Geschwindigkeit der Umdrehung regulirte ich mittelst einer kleinen Vorrichtung, die ich beschreiben will, weil sie vielleicht weiterer Anwendung fähig ist. Unter einem Vorrath von Probirröhren findet man leicht zwei, die sehr genau in einander passen, ohne im Mindesten zu klemmen. Das dünnere von beiden zieht man 2 bis 3 Cm. über dem Boden in einen starkwandigen Hals

aus, schneidet diesen durch und kittet in die Oeffnung einen starken Draht. Man erhält so einen Stempel, der sehr genau in das andere Röhrchen, das als Stiefel dient, hineinpasst. Der Stempel wird an eine Kurbel gesetzt, die sich am Ende des Wellbaumes befindet; der Stiefel erhält am unteren Ende eine Fassung, die ihm eine oscillirende Bewegung um eine der Axe des Wellbaumes parallele Axe gestattet, und wird mit verdünntem Glycerin gefüllt. Dreht sich nun der Wellbaum, so führt die Kurbel den Stempel auf und ab, wobei sich der Stiefel nach rechts und links bewegt. Dabei muss das Glycerin den engen Raum zwischen dem Stempel und der Cylinderwand passiren und verlangsamt die gesammte Bewegung in einer von der Grösse der treibenden Kraft, der Zähigkeit des Glycerins und der Enge des Zwischenraumes abhängigen Weise, so dass die Dauer einer Umdrehung zwischen einer Secunde und einer Stunde festgestellt werden kann.

Hat sich das chemische Gleichgewicht hergestellt, so lasse ich das suspendirte Schwefelzink absitzen und pipettire 10 Cc. der Flüssigkeit ab. Hierbei darf an der Pipette natürlich nicht gesaugt werden, da man beträchtlichen Schwefelwasserstoffverlusten ausgesetzt wäre; ich führe die Pipette luftdicht durch einen Kork, der noch ein zweites nach Art der Spritzflaschen im stumpfen Winkel gebogenes Blaserohr trägt, und setze diese Vorrichtung auf das Glas mit der Versuchsflüssigkeit. Durch gelindes Blasen bewirkt man das Aufsteigen der Flüssigkeit in der Pipette. Um gute Resultate zu erhalten, ist es hierbei unbedingt nöthig, in die Pipette vorher einen Tropfen Benzol zu bringen. Diese Flüssigkeit bildet über der schwefelwasserstoffhaltigen Lösung eine schützende Decke, welche die Diffusion des H_2S in die atmosphärische Luft verhindert; ihre Adhäsion zum Glase ist dabei so klein, dass die nachdringende wässrige Flüssigkeit sie vollständig von den Wandungen abstreift.

Zuweilen ist es nöthig, die Zusammensetzung einer Flüssigkeit zu einer gegebenen Zeit kennen zu lernen, wobei man das 4 bis 6 Stunden dauernde Absitzen des Schwefelzinks nicht abwarten kann. Dann muss die Flüssigkeit filtrirt

werden, was wiederum auf die gewohnte Weise der Schwefelwasserstoffverluste wegen nicht geschehen darf. In diesem Falle befestige ich am unteren Ende der Pipette luftdicht ein beiderseits offenes, etwa 5 Mm. weites und 30 Mm. langes Glasröhrchen, das am freien Ende etwas trichterförmig ausgeweitet ist. Ueber dieses Ende wird das Filter, ein Blättchen Filtrirpapier zwischen zwei Blättchen Musselin gelegt; die überstehenden Ränder werden an die Röhre gestreift und mittelst eines kleinen Gummiringes befestigt. Die Filtration geschieht so direct in die Pipette hinein. Den nöthigen Druck erzeuge ich mittelst zweier, durch einen Gummischlauch verbundener Quecksilbergefäße, von denen eins hoch und niedrig gestellt werden kann; das feste Gefäß ist durch einen Gummischlauch mit dem Blaserohr der Pipettenvorrichtung verbunden. Auch beim Filtriren darf selbstverständlich der Benzoltropfen nicht vergessen werden.

Neben den durch die Flüchtigkeit des Schwefelwasserstoffs bedingten technischen Schwierigkeiten stellten sich der Anwendung des Schwefelzinks noch andere chemischer Natur entgegen, welche in der molecularen Beschaffenheit des Schwefelzinks liegen. Das chemische Gleichgewicht zwischen dem letzteren und einer Säure ist nämlich in hohem Grade abhängig von der Darstellungsweise des Schwefelzinks; Salzsäure, die im Liter ein halbes Aequivalent (= 18,18 Grm.) enthielt, löste von verschiedenen Präparaten 0,012 bis 0,038 Aequivalente. Dazu kommt noch, dass das ZnS in Berührung mit der Versuchsflüssigkeit allmählich moleculare Aenderungen erleidet, die den Gleichgewichtszustand ändern. Das Studium dieser Aenderungen wäre einer eingehenden Arbeit werth; ich habe, um nicht zu weit von meinem Thema abgeführt zu werden, mich darauf beschränkt, die Umstände aufzusuchen, unter welchen ein unveränderliches Schwefelzink erhalten werden kann, und will auch hier nur in den Hauptzügen die Erscheinungen schildern, die mir dabei entgegentraten.

Meine erste Sorge war, das Schwefelzink in möglichst feiner Zertheilung zu erhalten. Ich fällte deshalb eine verdünnte Zinkvitriollösung kalt mit Schwefelammon und wusch kalt aus. Der Niederschlag hatte eine schleimige Beschaffen-

heit und filtrirte sehr schlecht. Mit diesem Präparate erhielt ich um so kleinere Zahlen, je länger das Gemenge gestanden hatte; halbnormale Salzsäure (18,18 Grm. im Liter) gab 3,2 bis 2,5 Aequivalentprocente freien Schwefelwasserstoff. Als ich das Material, das ich bislang in feuchtem Zustande verwendet hatte, bei 100° trocknete, wodurch es ein opalähnliches Aussehen annahm, wurde auffallender Weise mehr zersetzt; der H_2S -Gehalt stieg auf 3,6. Als ich dieses getrocknete Schwefelzink schwach im Schwefelwasserstoffstrom glühte, erhielt ich viel geringere Zahlen, 2,4, die mit der Zeit zunahmen, bis 2,8. Schärfer geglüht gab das Präparat noch kleinere Zahlen, 1,28, die ziemlich constant blieben.

Diese Unregelmässigkeiten fallen zum grossen Theil fort, wenn man heiss gefälltes und heiss ausgewaschenes Schwefelzink benutzt. Das constanteste Präparat habe ich auf folgende Weise erhalten.

Eine siedende Lösung von Zinkvitriol wurde mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammon unvollständig gefällt, so dass das Gemenge sauer blieb, und noch längere Zeit (4 bis 6 Stunden) im Sieden erhalten. Der heiss ausgewaschene Niederschlag wurde völlig getrocknet, fein gepulvert, mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure noch einige Tage bei 100° digerirt, darauf wiederum sehr gut ausgewaschen, getrocknet und höchst fein zerrieben.

Ehe ich nun zur Darstellung meiner Versuche übergehe, habe ich noch eine Bemerkung über meine Bezeichnungsweise zu machen. Meine Versuchsflüssigkeiten enthalten sämtlich Moleculargewichte in Grammen in einem Multiplum oder Submultiplum eines Liters; die Zahl der Liter nun, die das in Grammen ausgedrückte Moleculargewicht enthalten, setze ich in Klammern der Formel des Stoffes nach. Die oben erwähnte Salzsäure mit 18,18 Grm. HCl im Liter erhält somit das Zeichen $HCl(2)$; mit ihr äquivalent ist $H_2SO_4(4)$ und $H_3PO_4(6)$. Die gefundenen Schwefelwasserstoffgehalte sind in Procenten der äquivalenten Menge angegeben, welche der vorhandenen Säuremenge entspricht.

1) Ostwald: Chemische Affinitätsbestimmungen.

Das analytische Verfahren bestand darin, dass ich die essene Versuchsflüssigkeit (gewöhnlich 10 Cc.) in eine verdünnte Jodlösung ($\frac{1}{100}$ normal) ausfliessen liess. Das geschüttelte Jod wurde mit äquivalentem unterschwefligem Natron zurückgemessen. Der ausgeschiedene Schwefel ist in keiner Weise.

Die Versuche, über die ich nun berichten will, tragen einen vorbereitenden Charakter. Wie bei jedem unbekanntem Object ist es auch hier die erste Aufgabe, einen Ueberblick über die Natur der auftretenden Erscheinungen zu gewinnen; geschlossene Versuchsreihen, die einen Gegenstand mehr oder weniger vollständig erschöpfen, können erst nach Erledigung der Vorarbeit begonnen werden. Ich theile deshalb von mehreren Hunderten Bestimmungen, die ich ausgeführt habe, nur wenige mit, die charakteristisch für die Methode sind; auch unterdrücke ich alle experimentellen Detailzahlen, in späteren Abhandlungen ihren Platz finden sollen.

Die erste Frage, die ich mir stellte, war die nach dem Einfluss der Verdünnung auf die Grösse der Zersetzung des Schwefelzinks durch Säuren. Ich erhielt folgende, auf je ein äquivalent bezogene H_2S -Procente:

1. Salzsäure.

Verdünnung.	% H_2S .	$k\sqrt{c}$
HCl (1)	4,11	4,20
HCl (2)	3,80	3,87
HCl (4)	3,45	3,51
HCl (8)	3,17	3,22

Die Spalte mit der Ueberschrift $k\sqrt{c}$ ist gemäss der Formel: $k = \frac{x}{\sqrt{c(1-x)}}$ (Seite 474) berechnet, in der k unbekannt, x der gefundene Schwefelwasserstoffgehalt (in äquivalenten) ist. Es folgt aus derselben:

$$k\sqrt{c} = \frac{x}{\sqrt{1-x}}$$

\sqrt{c} bleibt bei demselben Schwefelzinkpräparat constant.

2. Salpetersäure.

Verdünnung.	$\frac{0}{10} \text{H}_2\text{S}$	$k \sqrt{c}$
HNO_3 (1)	3,19	3,24
HNO_3 (2)	3,20	3,25
HNO_3 (4)	3,17	3,22
HNO_3 (8)	3,01	3,06

3. Schwefelsäure.

H_2SO_4 (2)	2,38	2,41
H_2SO_4 (4)	2,37	2,40
H_2SO_4 (8)	2,40	2,43
H_2SO_4 (16)	2,41	2,44

Der Einfluss der Verdünnung ist ein wesentlich verschiedener bei der Salzsäure einerseits, der Salpeter- und Schwefelsäure andererseits; bei der ersteren nimmt die Wirkung ab, wenn die Verdünnung zunimmt, bei beiden anderen bleibt sie fast constant. Die Salpetersäure möchte ich indess vorläufig von der Discussion ausschliessen, da möglicherweise bei derselben eine Wechselersetzung mit dem freien Schwefelwasserstoff eintritt. Die relative Affinität der beiden anderen Säuren wird:

4. Schwefelsäure: Salzsäure.

Verdünnung.	
1 Liter	0,574
2 „	0,621
4 „	0,693
8 „	0,758

Meine volumchemischen Versuche, die einer Verdünnung auf etwa 3 Liter entsprechen, hatten mir für dieselbe relative Affinität gegen Zink $\frac{1}{1,53} = 0,65$ gegeben¹⁾; das Mittel der Zahlen für 2 und 4 Liter ist 0,657. Die sehr grosse Uebereinstimmung ist wohl zufällig. Thomsen fand auf thermochemischem Wege $\frac{0,43}{0,57} = 0,755$ bei einer Verdünnung von etwa 4 Liter.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 16, 417.

Eine Wirkung der einbasischen Säuren auf ihre Neutralsalze hat sich bisher weder auf thermochemischem, noch auf volumchemischem oder optisch-chemischem Wege erkennen lassen; bei den Schwefelzinkversuchen dagegen zeigt sich eine sehr beträchtliche Wirkung.

5. Salzsäure und Chlornatrium.

	x	$k \sqrt{c}$	$\frac{k'}{k}$
[HCl + NaCl] (1)	6,66	6,88	1,64
[HCl + NaCl] (2)	4,45	4,55	1,17
[HCl + NaCl] (4)	3,70	3,77	1,07
[HCl + NaCl] (8)	3,21	3,26	1,01

Die Spalte $\frac{k'}{k}$ giebt das Verhältniss gegen reine Salzsäure von gleicher Verdünnung. Bei der concentrirtesten Lösung, die indessen noch sehr verdünnt ist (3,6% HCl und 6% NaCl) ist die Wirkung eine sehr starke, bei den verdünnteren verschwindet sie rasch bis zur Unmerklichkeit. Die Erscheinung ist sehr merkwürdig. Sie hängt nicht von der gebrauchten Combination ab, denn bei analogen Versuchen mit chromsaurem Baryt fand ich dasselbe. Ausserdem sind ähnliche Thatsachen schon vor längerer Zeit von Löwenthal und Lenssen bei ihren Versuchen über die invertirende Wirkung verschiedener Säuren auf Rohrzucker¹⁾ beobachtet worden. Ein Erklärungsversuch wäre gegenwärtig selbstverständlich verfrüht.

Entgegengesetzte Erscheinungen zeigen sich bei der Wirkung von Schwefelsäure auf neutrale Sulfate. Es ist bekannt, dass sich hierbei saures Sulfat bildet, und dass diese Reaction durch das vorhandene Wasser begrenzt wird. Man hat ferner nachweisen können, dass mit wachsender Wassermenge die Menge des sauren Sulfats abnimmt. Durch die gegenwärtige besprochene Methode lässt sich nun leicht die absolute Menge der frei gebliebenen Schwefelsäure und daraus die des sauren Sulfats bestimmen. Ich erhielt folgende Schwefelwasserstoffmengen:

¹⁾ Dies. Journ. 85, 321 (1862).

6. Saures schwefelsaures Kali.

	α	$k \sqrt{c}$	$\frac{k'}{k}$
HKSO ₄ (1)	1,55	1,56	0,65
HKSO ₄ (2)	1,72	1,74	0,72
HKSO ₄ (4)	1,85	1,87	0,77
HKSO ₄ (8)	1,89	1,91	0,79

7. Saures schwefelsaures Natron.

HNaSO ₄ (1)	1,67	1,68	0,69
HNaSO ₄ (2)	1,84	1,86	0,77
HNaSO ₄ (4)	1,95	1,97	0,81
HNaSO ₄ (8)	1,96	1,98	0,82

8. Saures schwefelsaures Ammon.

HAmSO ₄ (1)	1,70	1,71	0,70
HAmSO ₄ (2)	1,85	1,87	0,77
HAmSO ₄ (4)	2,06	2,08	0,86
HAmSO ₄ (8)	2,16	2,19	0,91

9. Saure schwefelsaure Magnesia.

HMg _{1/2} SO ₄ (1)	1,94	1,96	0,81
HMg _{1/2} SO ₄ (2)	2,05	2,07	0,86
HMg _{1/2} SO ₄ (4)	2,13	2,19	0,91
HMg _{1/2} SO ₄ (8)	2,22	2,25	0,93

In der letzten Columnne stehen die Verhältnisse $\frac{k'}{k}$ gegen reine Schwefelsäure von gleicher Concentration, die gleichzeitig den Antheil frei gebliebener Säure ausdrücken. Man sieht, wie dieser Antheil überall mit der Verdünnung zunimmt, wie ferner die Bindung der Schwefelsäure durch neutrales Sulfat in der Reihe Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia eine abnehmende ist. Den gleichen Schluss hatte ich aus meinen volumchemischen Versuchen gezogen¹⁾; die Volumänderungen bei besprochener Reaction sind:

Kali 7,09, Natron 6,32, Ammon 5,14, Magnesia 4,04.

Erwähnenswerth ist ferner, dass bei gleichzeitiger Wirkung von Salzsäure und Schwefelsäure die Schwefelwasser-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 16, 417.

stoffmenge dieselbe ist, welche beiden Einzelwirkungen entspricht.

10. Salzsäure + Schwefelsäure.

		Berechnet.
$2 \text{HCl (1)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (2)}$	3,27	3,30
$2 \text{HCl (2)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (4)}$	3,09	3,09
$2 \text{HCl (4)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (8)}$	2,97	2,93
$2 \text{HCl (8)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (16)}$	2,82	2,79

Die mitgetheilten Beispiele werden genügen, die Anwendbarkeit der Methode zu zeigen. Die ausführliche Bearbeitung einzelner Probleme der Affinitätslehre mittelst derselben bleibe späteren Abhandlungen vorbehalten.

Dorpat, Mai 1879.

Notiz über Kyanäthin;

von

Ernst von Meyer.

Das aus dem Cyanäthyl durch Einwirkung von Natrium entstehende Kyanäthin ist hinsichtlich seines chemischen Verhaltens noch so wenig erforscht, dass eine Untersuchung desselben mit dem besonderen Zweck, seine chemische Constitution aufzuklären, wünschenswerth erscheint. — Wenn ich aus einer noch unvollendeten Arbeit über diesen Gegenstand hier einige Notizen mittheile, so leitet mich dabei der Wunsch, dass mir die Bearbeitung dieses kleinen Gebietes für einige Zeit überlassen werden möge, nachdem Hr. Prof. Dr. Otto, von welchem eine Untersuchung des Kyanäthins ebenfalls in Aussicht genommen war, mir bereits zugesagt hat, seine Versuche auf einzelne Punkte zu beschränken, welche ich selbstverständlich nicht berühren werde.

Sorgfältige und zahlreiche Versuche über die Bildungsweise dieser Base leiteten mich zu einer ergiebigen Darstellungsmethode derselben; auch sind dabei manche neue Gesichtspunkte gewonnen worden. — Um der Lösung der Frage

nach der chemischen Constitution des Kyanäthins näher zu treten, habe ich dessen chemisches Verhalten nach verschiedenen Richtungen hin geprüft. Die Einwirkung von Jodäthyl (und von Acetylchlorid) auf dasselbe führt zu dem Ergebniss, dass das Kyanäthin sich wie eine tertiäre Base verhält.

Bemerkenswerth ist die Einwirkung von mässig verdünnter Schwefelsäure (oder wässriger Salzsäure) auf Kyanäthin. Erhitzt man dieses damit auf 180° bis 200° , so wird es unter Abspaltung von Ammoniak und Eintritt der Elemente von Wasser in eine neue, schön krystallisirende, sauerstoffhaltige Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{14}N_2O$ umgewandelt. Dieselbe ist, gleich dem Kyanäthin, einsäurig, bildet leicht lösliche, schön krystallisirende Salze und verspricht, durch ihre Reactionsfähigkeit interessante weitere Producte zu liefern. — Ich bin zunächst mit der Untersuchung ihres Verhaltens zu Jodäthyl, Acetylchlorid und Fünffach-Chlorphosphor beschäftigt und hoffe, durch kräftig wirkende Agentien daraus noch einfacher zusammengesetzte Spaltungsproducte des Kyanäthins zu gewinnen.

In ähnlicher Richtung, wie oben angegeben, werden Versuche über das dem Kyanäthin entsprechende Kyanmethin von Hrn. von Wilm im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 10. Juni 1879.

Ueber die Zusammensetzung und Basicität der Unterschweifelsäure.

In meinem kurzen Lehrbuche der anorganischen Chemie habe ich S. 196 die Unterschweifelsäure so, wie sie gegenwärtig fast allgemein aufgefasst wird, als zweibasische Säure beschrieben, und sie als Disulfoxyl mit dem Dicarboxyl, der Oxalsäure, verglichen. Mit dem Namen „Sulfoxyl“ bezeichne ich das einwerthige Radical: SO_2OH , welches durch Ver-

einigung des sechswerthigen Schwefelatoms mit zwei Atomen Sauerstoff und einem Atom Hydroxyl entsteht. Als Product der Vereinigung zweier Atome Sulfoxyl resultirt das Disulfoxyl $\begin{matrix} \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{matrix}$, die Unterschweifelsäure, gerade so wie zwei Atome Carboxyl $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ die Oxalsäure zusammensetzen.

Nicmand bestreitet, dass die Oxalsäure eine zweibasische Säure ist, denn sie bildet neben neutralen auch saure Salze, ferner neutrale Salze mit verschiedenen Basen; sie liefert neben neutralen Aethern Aethersäuren, neben Oxamid Oxaminsäure u. s. w.

Wie ich a. a. O. S. 198 hervorgehoben habe, sind gleiche Argumente für die Annahme, dass die Unterschweifelsäure eine zweibasische Säure sei, nicht beigebracht worden. Ich habe neuerdings von meinen Schülern wiederholt Versuche machen lassen, ein saures Salz der Unterschweifelsäure oder ein neutrales Salz mit zweierlei Basen, eine Aethersäure oder eine Aminsäure derselben darzustellen, aber ohne Erfolg.

Dies bestärkt mich mehr und mehr in der ebendasselbst ausgesprochenen Vermuthung, dass die Unterschweifelsäure zwar das Radical SO_2 enthält, aber nur mit einem Atom Hydroxyl verbunden, oder, präciser ausgedrückt, mit nur einem Atom Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff copulirt: $(\text{SO}_2)\text{OH}$, dass sie demnach, wie ursprünglich Berzelius sich vorstellte, eine einbasische Säure ist, und dass in dieser einbasischen Säure der Schwefel als fünfwerthiges Element fungirt.

Ist jetzt auch die Zeit vorbei, wo das Dogma von der constanten Valenz der elementaren Atome den Sinn der Chemiker gefangen hielt, und wo der Schwefel in allen seinen Verbindungen nur als zweiwerthiges Element auftreten sollte, so wird es doch Manchem noch schwer — ich schliesse das aus den Unterhaltungen mit anderen Chemikern — sich mit der Vorstellung vertraut zu machen, dass der Schwefel, den wir

zwei-, vier- und sechswerthig in seinen Verbindungen anzunehmen gewohnt sind, auch als fünfwerthiges Element wirke. Indessen man wird sich mit der Zeit auch an diese Vorstellung gewöhnen; wenn Thatsachen sprechen, treten Vorurtheile zurück.

Dass das Radical SO_2 in der Schwefelsäure zweiwerthig, in der Unterschweifelsäure einwerthig ist, erscheint nicht befremdlicher, als die Erfahrung, dass das Zinn in den Zinnverbindungen als vierwerthiges, in den Zinnürverbindungen als zweiwerthiges Metall fungirt.

Vielleicht nimmt der eine oder andere Chemiker von dieser kurzen Bemerkung Veranlassung, die Frage nach der Zusammensetzung und Basicität der Unterschweifelsäure auf's Neue einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

H. Kolbe.

Ueber Nitroessigsäureäther;

von

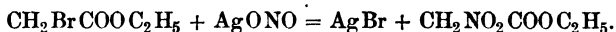
Forcrand.¹⁾

Nachdem schon oft Versuche zur Gewinnung von Nitroessigsäure oder ihrer Salze resp. Aether ohne Erfolg angestellt worden waren, ist es Forcrand gelungen, mittelst einer einfachen Reaction, nämlich durch Wechselwirkung von monobromessigsäurem Aethyl²⁾ und von salpetrigsäurem

¹⁾ Auszug aus Compt. rend. 88, 974.

²⁾ Es ist bemerkenswerth, dass die Bromessigsäure oder ihre Aether zu mancherlei Umsetzungen sich besser eignet, als Chlor- und Jodessigsäure. Man darf daran erinnern, dass Monobromessigsäure leichter und glatter von Ammoniak in Amidoessigsäure umgewandelt wird, als Monochloressigsäure. Ferner hat sich aus den Untersuchungen von Crom-Brown und Letts (Edinb. Transactions 28, 571) ergeben, dass die Bromessigsäure, nicht aber Chlor- und Jodessigsäure, sich mit Methylsulfid zu einer Sulfidverbindung (dem „bromwasserstoffsauren Dimethylthetin“) vereinigt. Für diese besondere Wirkungsweise der Bromessigsäure fehlt bislang jede Erklärung.

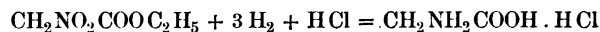
Silber den Aethyläther der Nitroessigsäure darzustellen, gemäss folgender Gleichung:



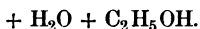
Man bringt in einen Kolben, welcher im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt werden kann, vollständig trocknes, mit dem gleichen Volum Quarzsand gemengtes salpetrig-saures Silber und lässt dazu die entsprechende Menge Monobromessigäther fliessen. Die Einwirkung beider tritt sofort ein; immer beobachtet man dabei wenig salpetrige Dämpfe, welche auf eine gleichzeitige Zersetzung hinweisen. Ist das Product gleichmässig gelb, so destillirt man ab und fängt das gegen 150° Uebergehende auf.

Diese Fraction besteht wesentlich aus nitroessigsauerm Aethyl, welches übrigens bei jeder Destillation eine geringe partielle Zersetzung erleidet. Dasselbe ist ein in seinem Geruch an Salpeteräther erinnerndes Liquidum von 1,133 spec. Gewicht bei 0°; es siedet zwischen 151° und 152°.

Dass dies Product wirklich nitroessigsaurer Aethyl ist, geht aus seinem Verhalten bei der Reduction hervor. Bringt man den Aether in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure, so tritt eine lebhaftere Reaction unter Erwärmen ein. Nachdem aus der Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt ist, enthält sie salzsaure Amidoessigsäure, deren Entstehung aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Nitroessigs. Aethyl.



Durch Behandeln der obigen, zinnfreien Lösung mit frisch bereitetem Silberoxyd wurde das amidoessigsaurer Silber in perlmutterglänzenden, am Lichte sich schwärzenden Krystallen gewonnen, und seine Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt.