JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1884.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 30.

MIT FÜNF FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1884.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

INHALT

des dreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(31. Juli 1884.)

Drittes Heft.

(8. November 1884.)

Viertes und fünftes Heft.

(28. November 1884.)

Sechstes und siebentes Heft.

(24. December 1884.)

Achtes und neuntes Heft.

(16. Januar 1885.)

Zehntes und elftes Heft.

(23. Februar 1885.)

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

VII. Ueber die Luteochromsalze.

In meiner letzten Arbeit über Chromammoniaksalze hob ich hervor[1]), dass eine salmiakhaltige Lösung von Chromchlorürammoniak bei Abschluss der Luft sich unter Wasserzersetzung, erheblicher Wärmeentwickelung und sehr reichlicher Wasserstoffentwickelung oxydirt, und dass unter diesen Verhältnissen hauptsächlich Roseochlorid entsteht. Genannte Wasserstoffentwickelung verläuft schnell und ist wesentlich im Verlauf von $^3/_4$ — 1 Stunde beendigt. Wird aber das Gemisch abgekühlt, so geht der Process weit langsamer, nimmt 18—24 Stunden in Anspruch, und unter diesen Verhältnissen wird wesentlich Luteochromchlorid gebildet. Zum Verstehen des Vorganges kann auch hier angenommen werden, es bilde sich zuerst basisches Luteochlorid, welches dann sofort den Salmiak zersetzt. Die Bildungen von Roseo- und Luteosalz verlaufen ganz analog:

$$\begin{array}{l} Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} + NH_4Cl \\ + Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} + NH_4Cl \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} Cr\begin{matrix} H_2O.Cl \\ H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} + 2NH_3 \\ + H_2 \\ Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.Cl \\ H_2O.Cl \end{matrix} + 2NH_3 \end{array}$$

Roseochromchlorid

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 427.

$$\begin{array}{l} Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} + NH_4Cl + 2H_2O = \begin{matrix} H_3N.Cl \\ Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} \\ H_3N.Cl \end{matrix} + H_2O + NH_3 + H_2 \\ + Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} + NH_4Cl \quad Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.Cl \end{matrix} + H_2O + NH_3 \end{array}$$

Luteochromchlorid

Zur Darstellung von Luteochromsalzen dient dann folgendes Verfahren: 80 Grm. gepulvertes Kaliumdichromat wird in einem Becherglas von $2^1/_2$ Lit. Inhalt mit 100 Ccm. Weingeist und dann mit 250 Ccm. höchst concentrirter Salzsäure übergossen. Beim Umrühren verläuft die Reduction plötzlich und unter bedeutender Wärmeentwickelung. Die weitere Reduction zu Chromchlorür mit Zink wird auf einmal in Christensen's Apparat, welchem jedoch hier zweckmässig etwas grössere Dimensionen gegeben werden, vorgenommen. Die reducirte blaue Flüssigkeit wird wie gewöhnlich durch den Wasserstoffdruck in ein Gemisch von 700 Grm. Salmiak und 750 Ccm. Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gew., welches in steter schwenkender Bewegung erhalten wird, übergetrieben. Das Gemisch ist in einer Flasche enthalten, die fast ganz von den gemischten Flüssigkeiten gefüllt wird. Die Flasche wird sogleich mit einem Stopfen mit Gasableitungsröhre, die unter Wasser mündet, verschlossen und in ein geräumiges Gefäss ganz unter kaltes Wasser gestellt. Nachdem die Wasserstoffentwickelung aufgehört (d. h. nach 18—24 Stunden), sieht man deutlich auf dem ungelösten Salmiak eine reichliche Menge Luteochromchlorid in gelben Krystallen abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit enthält ausserdem viel gelöst. Die Flüssigkeit und das feste Salz werden für sich behandelt.[1])

---

[1]) Ich bemerke schon hier, dass man nach längerem Stehenlassen des Gemenges nicht mehr Luteosalz abgeschieden erhält: Im Gegentheil geht das schon abgeschiedene in der verkorkten Flasche allmählich (und im Verlauf mehrerer Monate fast vollständig) in ein neues, rothes Chromammoniakchlorid über, welches so in recht erheblicher Menge gewonnen werden kann, und das später beschrieben werden soll.

Die möglichst scharf abgegossene rothe Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volum Weingeist von 95 % Tr. vermischt, wodurch sich eine reichliche Menge Luteochromchlorid ausscheidet, welches in ein paar Stunden sich gut absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird so scharf wie möglich decantirt, das Luteochlorid auf ein Filter gebracht, einmal mit Weingeist gewaschen und vollständig an der Luft getrocknet, dann in lauwarmem Wasser gelöst, und die Lösung in gut abgekühlte rohe Salpetersäure von 1,39 spec. Gew. einfiltrirt. Hierbei scheidet sich das Luteosalz in langen gelben Nadeln des Nitrats ab, während anhängende Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben. Der Niederschlag wird ein paar Mal mit roher Salpetersäure decantirt, dann mit einem Gemenge von 1 Vol. reiner Salpetersäure und 2 Vol. Wasser, in welchem er fast unlöslich ist, chlorfrei, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet.

Der luteochloridhaltige Salmiak wird wiederholt mit je 150 Ccm. Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt, wo sich allmählich alles Luteosalz löst, während rein weisser Salmiak zurückbleibt. Sobald die rothe Mutterlauge entfernt ist, sieht man die gelben Luteochloridkrystalle über dem Salmiak geschichtet liegen. Hat man das oxydirte Gemisch längere Zeit (eine Woche oder mehr) stehen lassen, so bleibt, nach dem Auflösen des Luteochlorids, ein Gemisch von Salmiak und sehr schön carmoisinrothen Krystallen des neuen Chlorids zurück. Dasselbe wird zuerst mit kleinen Antheilen Wasser, da das neue Chlorid in gesättigter Salmiaklösung unlöslich ist, schliesslich mit halbverdünnter Salzsäure getrennt, welche den Salmiak löst, aber das rothe Chlorid ungelöst lässt.

Die ersten Auszüge des Luteochlorids sind tief roth, dann werden sie wie Portwein und schliesslich gelb gefärbt. Durch die Farbe erkennt man sehr leicht, wenn es sich nicht mehr lohnt sie aufzuarbeiten. Die annähernd einfarbigen Auszüge werden in Antheilen von 300 Ccm. gesammelt, und unter guter Abkühlung mit etwa ihrem gleichen Volum roher Salpetersäure von 1,39 spec. Gew. versetzt. Aus den

reichhaltigen Auszügen setzt sich sogleich, aus den schwächeren nach einigen Stunden Luteonitrat ab, welches wie oben gereinigt wird und gewöhnlich ziemlich gross krystallinisch ist (lange Nadeln). Bei weniger guter Abkühlung kann sich während des Stehens Stickoxyd und Stickstoffoxychlorid in ganz ansehnlicher Menge entwickeln, was jedoch kaum die Ausbeute, wohl aber das Absitzen der Krystalle beeinträchtigt[1]).

Die Ausbeute beträgt etwa 50 Grm. Luteonitrat, und zwar erhält man aus dem luteochromhaltigen Salmiak etwa 40 Grm., aus der abgegossenen rothen Flüssigkeit etwa 10 Grm. Ich führe drei Versuche an, welche sämmtlich mit obiger Menge Rohmaterial angestellt wurden.

I. Temp. des Kühlwassers 19°. Die Wasserstoffentwickelung dauerte 18 Stunden. Dann wurde die Flasche gut verkorkt sieben Tage hingestellt. Aus dem festen Salz wurden 38,4 Grm., aus der Flüssigkeit 10,5 Grm. Luteonitrat, zusammen 48,9 Grm. gewonnen. Noch wurden 2,5 Grm. schön krystallisirtes neues rothes Chlorid erhalten.

II. Temp. des Kühlwassers 15°. Die Wasserstoffentwickelung dauerte 22 Stunden. Das sogleich behandelte oxydirte Gemisch ergab aus dem festen Salz 41,1 Grm., aus der Flüssigkeit 9,0 Grm., zusammen 50,1 Grm. Luteonitrat. Hier war kein rothes Chlorid abgeschieden.

III. Temp. des Kühlwassers 0°. Die Wasserstoffentwickelung dauerte 26 Stunden und war während der ganzen Zeit langsam. Das sogleich behandelte oxydirte Gemisch ergab aus dem festen Salz 42,8 Grm., aus der Flüssigkeit 10,0 Grm., zusammen 52,8 Grm. Luteonitrat. Hier hatte sich ebenfalls kein rothes Chlorid abgesetzt.

Nach Auflösen in kaltem Wasser und sofortigem Filtriren ist das so erhaltene Luteonitrat für die meisten Zwecke hinlänglich rein. In ganz reinem Zustande scheidet es sich aus

---

[1]) Es kann hierbei bemerkt werden, dass eine conc. Lösung von Luteochromnitrat, mit salpetrigsaurem Natron und dann mit halbverdünnter Salpetersäure versetzt, das Luteonitrat in unveränderter Gestalt und Menge abscheidet.

beim Einfiltriren dieser Lösung in verdünnte Salpetersäure (1 Vol. reiner Säure von spec. Gew. 1,4 und 2 Vol. Wasser). Der glänzend krystallinische gelbe Niederschlag wird mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Er soll bei Lichtabschluss aufbewahrt werden, wo er sich jahrelang hält. Am Lichte röthet er sich allmählich unter Ammoniakverlust.

So wird das Luteochromnitrat in grösster Menge und am wohlfeilsten erhalten. Es verdient aber bemerkt zu werden, dass Blomstrand's Weise zur Darstellung von Luteokobaltsalzen[1]) auch Luteochromsalze liefert. Die Ausbeute ist aber verhältnissmässig sehr gering. Die aus 25 Grm. Kaliumdichromat wie gewöhnlich dargestellte Chromchlorürlösung wird in eine Lösung von 40 Grm. Ammoniumsulfat in 400 Ccm. starker Ammoniakflüssigkeit übergedrückt und sofort mit 15—20 Grm. gepulvertem Jod oxydirt. Beim Schütteln und Abkühlen scheidet sich hierbei Luteochromjodidsulfat in unreinem Zustande als bräunlichgelbes Pulver ab, mit verdünntem Ammoniak zu waschen und in kalter verdünnter Salpetersäure zu lösen. Die filtrirte Lösung wird stark ammoniakalisch gemacht und mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt, wo sich alles Luteochrom als Natriumpyrophosphatdoppelsalz abscheidet. Letzteres wird mit Wasser gewaschen, mit überschüssiger Salpetersäure (1 : 2) behandelt, die es in rohes Nitrat umwandelt. Letzteres wird mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, auf dem Filter in heissem Wasser gelöst und in überschüssige, gut abgekühlte verdünnte Salpetersäure einfiltrirt, wo sich reines Nitrat absetzt.

Aus der salzsauren Mutterlauge des Chloropurpureochromchlorids lässt sich, wie ich früher auseinandersetzte[2]), etwas Luteochromquecksilberchlorid gewinnen, das, wie unten erörtert werden soll, zur Darstellung von Luteochlorid dienen kann. Bequemer ist es jedoch, die mit Luteochloridkrystallen durchsetzte Salmiakkruste, welche sich aus der noch ziemlich

---

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 206. Vergl. Krok (Lunds Univers. Årsskr. 1870).

[2]) Das. [2] 20, 109.

heiss abgegossenen Mutterlauge vom Chlorpurpureochlorid [1]) bei vollständigem Erkalten und mehrtägigem Stehen absetzt, zu zerdrücken, mit kaltem Wasser in Antheilen auszuziehen, bis fast alles Luteosalz gelöst, und letzteres aus den Auszügen wie oben mittelst conc. Salpetersäure als Nitrat abzuscheiden. So kann man, von 50 Grm. dichromsaurem Kali ausgehend, bis 10 Grm. Luteonitrat als Nebenprodukt gewinnen.

Ich gehe jetzt zur Einzelbeschreibung der Luteochromsalze über.

Luteochromnitrat, $(Cr_2 . 12NH_3) . 6NO_3$.

Das wie oben gereinigte Salz bildet, aus conc. Lösung durch verdünnte Salpetersäure gefällt, orangegelbe, glänzende quadratische Tafeln. Wird dagegen eine halbverdünnte Luteonitratlösung durch das gleiche Volum conc. Salpetersäure gefällt, so bildet das Salz lange schmale, schief abgeschnittene oder durch ein Doma begrenzte Prismen, häufig zu vier- oder sechsstrahligen Aggregaten unter Winkeln von annähernd 60° und 120° zusammengewachsen. Aus siedendem salpetersaurem Wasser umkrystallisirt, bildet es kleine Combinationen von quadratischen Pyramiden mit der basischen Endfläche. Neben Vitriolöl verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers. So auch beim Erwärmen auf 100° während einiger Stunden. Bei ein- bis zweitägigem Verweilen bei 100° fängt es an sich langsam zu zersetzen und wird bei weiterem Erhitzen auf 100° allmählich grün. Ueber der Lampe erhitzt zersetzt es sich vor Glühhitze unter blendender Feuererscheinung und lässt ein ziemlich poröses Chromoxyd zurück.

0,4383 Grm. (neben Vitriolöl) lieferten nach Kochen mit Baryt u. s. w. [2]) 0,4598 Grm. $BaSO_4$ = 47,99 Proc. N_2O_5 oder 12,44 Proc. Stickstoff.

0,4600 Grm. (desgl.) gaben nach Eindampfen mit halbverdünnter Salzsäure und Glühen an der Luft 0,1022 Grm. Cr_2O_3.

0,3583 Grm. (desgl.) lieferten 0,0800 Grm. Cr_2O_3.

---

[1]) Vergl. Christensen, dies. Journ. [2] 23, 57.

[2]) Vergl. das. [2] 25, 337.

0,3005 Grm. (desgl.) lieferten 95,2 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 703,2 Mm. und 16,2° oder 37,29 Proc. Davon die als Salpetersäure gefundenen 12,44 Proc. giebt 24,85 Proc. Stickstoff als Ammoniak.

		Rechnung.	Gefunden.	
12 N	168	24,67	24,85	—
36 H	36	5,29	—	—
2 Cr	105	15,42	15,27	15,33
3 N_2O_5	324	47,58	47,99	—
3 O	48	7,04	—	—
$(Cr_2, 12NH_3).6NO_3$	681	100,00		

Das Salz löst sich in 35—40 Thln. kaltem Wasser mit orangegelber Farbe. In kalter verdünnter Salpetersäure ist es fast, in Weingeist ganz unlöslich. Die kalt gesättigte Lösung zersetzt sich beim Stehen theilweise unter Abscheidung von Chromoxydhydrat. Kurzes Kochen mit reinem Wasser scheint nicht zu zersetzen, längeres zersetzt unter Abscheidung von Chromoxydhydrat. Einige Tropfen verdünnter Salpetersäure beugen dieser Zersetzung vor. In heisser verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz fast unzersetzt und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Längeres Erwärmen mit conc. Salpetersäure zersetzt dagegen vollständig zu blauem Chromnitrat und Ammoniumnitrat. Das Salz verträgt Kochen mit Ammoniak; bei längerem Kochen scheidet sich ein wenig Chromoxydhydrat ab. Das Filtrat hiervon giebt mit Salpetersäure übersättigt unverändertes Luteonitrat, die überstehende Flüssigkeit ist aber roth. Durch Kochen mit Natron wird das Salz wie die übrigen Chromammoniaksalze, jedoch auffällig langsam, zersetzt.

Die in der Kälte gesättigte, frisch bereitete Lösung zeigt folgende Reactionen:

Verdünnte Salpetersäure fällt unverändertes Salz, doch nicht ganz vollständig.

Conc. Salzsäure fällt nicht, selbst zu 4 Vol. zugesetzt; wird aber das Gemisch jetzt mit ebenso viel Weingeist von 95° Tr. versetzt, so entsteht ein reichlicher, weissgelber, krystallinischer Niederschlag von Luteochlorid.

Conc. Bromwasserstoffsäure fällt sogleich, und zwar bei weniger als dem gleichen Volumen vollständig.

Der Niederschlag besteht aus Luteobromid, ist deutlich krystallinisch und schön gelb mit einem Stich ins Orange.

Conc. Jodwasserstoffsäure fällt in noch geringerer Menge vollständig. Das gefällte Luteojodid ist chromgelb. Eine viertel-normale Jodkaliumlösung fällt nicht; wird aber die Nitratlösung mit festem Jodkalium geschüttelt, so scheidet sich alles Chrom als Luteojodid ab.

Verdünnte Schwefelsäure giebt sehr bald einen schön glänzenden, gelben Niederschlag von Luteonitratsulfat in mikroskopischen, scharf ausgebildeten Oktaëdern. Die Fällung ist bei weitem nicht vollständig.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt sogleich und vollständig weissgelben, selbst bei 500maliger Vergrösserung nur körnig-krystallinisch erscheinenden Niederschlag von Nitratsiliciumfluorid. Aus sehr verdünnten Lösungen kommt der Niederschlag langsamer hervor, besteht aus sehr kleinen oktaëdrischen Formen und ist gelb.

Gelbes Schwefelammonium fällt nicht. Bei Zusatz von wenig Weingeist erstarrt das Ganze zu einem Magma von feinen Nadeln.

Wasserstoffplatinchlorid giebt in der conc. Lösung einen chamoisgelben, aus sehr kleinen Nadeln bestehenden, in der verdünnten einen orangegelben, glänzenden, gewöhnlich aus flachen, zu vier andreaskreuzförmig verwachsenen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitratplatinchlorid.

Wasserstoffplatinchlorid, mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, giebt in der verdünnten Lösung einen reichlichen seideglänzenden Niederschlag, aus sechsseitigen Tafeln bestehend, von Luteosulfatplatinchlorid.

Wasserstoffgoldchlorid fällt prächtig seideglänzende, gelbe deutliche Nadeln, sicher Salpetersäure enthaltend, denn Luteochromchlorid giebt sechsseitige Tafeln.

Quecksilberchlorid fällt erst beim Stehen und Schütteln und ganz unvollständig. Der blass chamoisfarbene schwere Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge kurzer und langer Prismen. Wird das Filtrat mit ein wenig verdünnter Salzsäure versetzt, so entsteht in sehr

reichlicher Menge derselbe blass chamoisfarbene, fast weisse Niederschlag, der auch aus dem Nitrat mit

Natriumquecksilberchlorid erhalten wird, und der unter dem Mikroskop sich in kleinen, schlecht ausgebildeten Nadeln zeigt.

Ammoniumoxalat fällt nicht sogleich, sondern beim Schütteln oder Stehenlassen oder nach Zusatz von Ammoniak fast ganz vollständig als chromgelbes Krystallpulver des Luteooxalats.

Zweidrittel-gesättigtes Natriumphosphat fällt nicht; wird aber Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein fast ganz vollständiger Niederschlag von langen, hellgelben, glänzenden Nadeln des normalen Orthophosphats.

Natriumpyrophosphat fällt selbst aus ganz verdünnten Lösungen sofort oder jedenfalls beim Schütteln oder nach Zusatz von Ammoniak (welches überhaupt sehr häufig die Fällung der Luteosalze beschleunigt) einen reichlichen, blassgelben, schön seidenglänzenden Niederschlag des Natriumluteochrompyrophosphats.

Natriumdithionat, in geringer Menge zugesetzt, giebt weissgelben voluminösen Niederschlag so reichlich, dass das Ganze fast erstarrt. Die Fällung ist fast vollständig, der Niederschlag löst sich aber in überschüssigem Natriumdithionat. Das gefällte Salz ist salpetersäurehaltig und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus sehr dünnen, besen- oder garbenförmig vereinigten Nadeln bestehend.

Kaliumchromat giebt sofort chromgelben Niederschlag von mikroskopischen sehr kleinen Oktaëdern, Kaliumdichromat ebenfalls sofort orangefarbenes Krystallpulver mikroskopischer undeutlicher Blätter.

Jod in Jodkalium fällt aus der kalt gesättigten Nitratlösung graugrüne, cantharidenglänzende Nadeln so reichlich, dass das Ganze erstarrt. Der Niederschlag ist sicher salpetersäurehaltig (vergl. Luteochrombromid).

Ferrocyankalium, in geringer Menge zugesetzt, liefert sehr voluminösen blassgelben Niederschlag aus mikroskopischen, schlecht ausgebildeten Nadeln, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Versetzt man aber umgekehrt

Ferrocyankalium mit Luteochromnitrat, so löst sich anfangs der gebildete Niederschlag wieder, scheidet sich aber bald wieder aus, und zwar jetzt gelb, feinkörnig und unter dem Mikroskop als kleine sechsseitige und rhombische Tafeln erscheinend. Ich bemerke hier, bei dem eigenthümlichen Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen, dass Roseokobaltsalze durch Ferrocyankalium u. a. unter Bildung von Ferridcyankalium zersetzt werden, dass dagegen Roseochromsalze mit wenig Ferrocyankalium einen reichlichen Niederschlag von dünnen Nadeln liefern, in überschüssigem Ferrocyankalium leicht löslich und sich bald zersetzend, und dass Roseorhodiumsalze ebenfalls mit wenig Ferrocyankalium sehr reichlich dünne Nadeln erzeugen; die letzteren lösen sich im Ueberschuss von Ferrocyankalium, und diese Lösung setzt beim Stehen und Schütteln scharf ausgebildete, sehr unregelmässige hemiëdrische Formen ab.

Ferridcyankalium fällt auch aus verdünnten Lösungen des Nitrats einen mattglänzenden, schwach bräunlichgelben Niederschlag, aus schon mit blossem Auge erkennbaren Nadeln bestehend. S. weiter unten.

Kobaltidcyankalium ebenso. Der Niederschlag ist schön chamoisgelb. S. unten.

Chromidcyankalium ebenso. Der Niederschlag ist chamoisgelb. S. unten.

Luteochromnitratsulfat, $(Cr_2, 12NH_3)\begin{matrix}2NO_3\\2SO_4\end{matrix}$.

1) Die kalt gesättigte Nitratlösung giebt, mit etwa 2 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzt, bald einen schön glänzenden gelben Niederschlag von mikroskopischen, scharf ausgebildeten Quadratoktaëdern. Die Fällung ist bei weitem nicht vollständig. Der Niederschlag wird trocken gesogen und mit verdünntem Weingeist gewaschen.

2) Man löst 5 Grm. Luteonitrat in 200 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit 10 Ccm. Ammoniumsulfatlösung (1 : 5), d. h. wenig mehr als 2 Mol. Die Fällung ist annähernd vollständig, besonders auf Zusatz von 100 Ccm. conc. Ammoniakflüssigkeit. Der Niederschlag wird

zuerst mit verdünntem Ammoniak, worin er fast, dann mit Weingeist, worin er ganz unlöslich ist, gewaschen. Gleicht ganz dem unter (1) dargestellten.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, dann nichts bei 100°. Bei dieser Temperatur wird es dunkler, beim Erkalten wieder hell. Die Lösung in warmer verdünnter Schwefelsäure entfärbt bedeutende Mengen Indigolösung und zeigt auch sonst starken Salpetersäuregehalt.

0,3000 Grm. (1. Darst., bei 100°) ergaben, mit Salzsäure eingetrocknet, zuletzt anhaltend geglüht, 0,0728 Grm. Cr_2O_3.

0,3477 Grm. (2. Darst., desgl.) lieferten 0,0851 Grm. Cr_2O_3.

0,4235 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,327 Grm. $BaSO_4$.

		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	16,80	16,80	16,64
$2SO_3$	160	25,60	—	25,95

Luteochromnitratplatinchlorid.

$$(Cr_2, 12NH_3)\begin{matrix}2NO_3\\2PtCl_6\end{matrix}, 2H_2O.$$

Man löst 2 Grm. reines Nitrat in 1200 Ccm. kaltem Wasser und 20 Ccm. verdünnter Salpetersäure und versetzt die filtrirte Lösung mit 4,6 Grm. krystallisirtem H_2PtCl_6, $6H_2O$, in 500 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Der orangegelbe krystallinische Niederschlag setzt sich schnell ab und wird, nach scharfem Decantiren, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Fällung ist eine fast ganz vollständige. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in eigenthümlichen Aggregaten, häufig zu vier verwachsen (s. auch S. 8), welche nicht selten an der typischen Gestalt der Platinsalze der Chloropurpureochloride erinnern und denen der entsprechenden Luteokobalt- und Roseosalze ganz ähnlich sind.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz sehr langsam 1 Mol. Wasser, dann nichts mehr, auch nicht in 24 Stunden bei 95°. Wenig über 100° beginnt langsame Zersetzung unter grünlicher Färbung. Beim Erhitzen über der Lampe findet lebhafte Zersetzung statt, welche jedoch bei hin-

reichender Vorsicht keinen Verlust bei der Analyse veranlasst. Mit conc. Schwefelsäure angerührt, schwärzt es sogleich eine darüber geschichtete Eisenvitriollösung. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, löst es sich. Beim Erkalten krystallisirt Luteochromsulfatplatinchlorid in hexagonalen Tafeln. Das Filtrat entfärbt, auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure, erhebliche Mengen Indigolösung.

0,6182 Grm. (lufttr.) verloren in 24 Stunden bei 95° 0,0090 Grm. und gaben beim Rösten 0,2623 Grm. Cr_2O_3 + Pt, worin 0,1880 Grm. Pt.

0,4591 Grm. (desgl.) verloren in mehreren Wochen neben Vitriolöl 0,0065 Grm., dann nichts bei 95° in 24 Stunden, und lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1392 Grm. Pt und 0,6176 Grm. AgCl.

0,5011 Grm. (2. Darst.; desgl.) verloren bei 95° 0,0078 Grm. und lieferten 0,2131 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,5722 Grm. (desgl.) verloren in vier Wochen neben Vitriolöl 0,0083 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1746 Grm. Pt.

	Lufttrocken.		Rechnung.	Gefunden.			
2 Cr	105		8,17	8,25	—	8,24	—
2 Pt	390		30,35	30,41	30,32	30,51	—
12 Cl	426		33,15	33,27	—	—	—
1 H_2O	18		1,40	1,46	1,44	1,36	1,45
Cr_2O_3 + 2 Pt	543		42,26	42,43	—	42,51	—

Luteochromchlorid, $(Cr_2 . 12NH_3) . Cl_6, 2H_2O$.

Da das Salz sehr schwierig durch Fällen mit Salzsäure und Weingeist (S. 7) rein zu erhalten ist, habe ich es aus dem Quecksilberchloriddoppelsalz dargestellt, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chloropurpureochromchlorid und auch leicht aus dem Nitrat (s. weiter unten) erhalten werden kann, und dessen Zusammensetzung $(Cr_2 12NH_3) . Cl_6, 2HgCl_2$ ist. Das mit Wasser fein zerriebene und darin vertheilte Salz wird mit Schwefelwasserstoff in einer Flasche zersetzt. Nach vollständiger Sättigung wird die Flasche wohl verstopft und unter häufigem Umschütteln hingestellt. Nach Filtriren vom Schwefelquecksilber lässt man den Schwefelwasserstoff freiwillig verdunsten. Bei freiwilligem Verdunsten des orangegelben Filtrats in starkem Luftzug scheidet sich allmählich etwas Chloro-

purpureochlorid ab (vergl. unten), zuletzt grosse gelbe, schön ausgebildete Krystalle, die aber sehr leicht schon an der Luft und noch leichter neben Vitriolöl verwittern. Die verwitterten Krystalle verlieren nichts bei 100°. Sonderbar genug ist das Kobaltsalz wasserfrei.

0,7179 Grm. (zwischen Papier gepresst, gequetscht und wieder zwischen Papier gepresst) verloren neben Vitriolöl in 24 Stdn. 0,0468 Grm., dann nichts mehr in 24 Stdn. bei 100°. Nach Kochen mit Natron u. s. w. ergaben sie 1,1050 Grm. AgCl.

0,4270 Grm. (desgl., andere Darstellung) verloren neben Vitriolöl 0,0271 Grm.

0,3630 Grm. (bei 100° getr.) ergaben beim Rösten 0,1065 Grm. Cr_2O_3.

		Rechnung.	Gefunden.	
$12\,NH_3$	204	36,56	—	—
$2\,Cr$	105	18,82	18.82	—
$6\,Cl$	213	38,17	38,08	—
$2\,H_2O$	36	6,35	6.52	6,37
$(Cr_2, 12\,NH_3).Cl_6, 2\,H_2O$	558	100,00		

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser. Unter conc. Salzsäure geht es schon in der Kälte langsam, aber vollständig in Chloropurpureochlorid über (nachgewiesen durch H_2SiF_6, H_2PtCl_6, HNO_3). Dasselbe geschieht schon in Verlauf einer halben Stunde beim Erwärmen in dem Wasserbade mit einer grösseren Menge halb verdünnter Salzsäure. Hieraus darf geschlossen werden, dass $2\,NH_3$ in den Luteosalzen loser, und zwar an denselben Angriffspunkten des hexavalenten Metalldoppelatoms wie die radicalen Chloratome in den Chloropurpureosalzen, gebunden sind.

Gegen mehrere Reagentien verhält sich das Chlorid wie das Nitrat; so gegen Salpetersäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Jodkalium, zweidrittel-gesättigtes orthophosphorsaures Natron mit Ammoniak, phosphorsaures Natron, oxalsaures Ammon, Ferro-, Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyankalium. Gegen andere dagegen verhält es sich eigenthümlich.

So gegen Wasserstoffplatinchlorid (s. S. 15 u. 18); gegen Quecksilberchlorid, welches sogleich einen blass chamoisfarbenen, fast farblosen Niederschlag vom Doppel-

salze mit $6HgCl_2$ abscheidet; gegen Wasserstoffgoldchlorid, welches sechsseitige Tafeln ausfällt; gegen Wasserstoffsiliciumfluorid, welches eine unvollständige Fällung von langen, flachen, schlecht ausgebildeten Nadeln erzeugt; gegen verdünnte Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat, welche ohne fällende Wirkung sind; gegen normales Kaliumchromat, welches, besonders nach Zusatz von Ammon, beim Stehenlassen und Schütteln eine unvollständige Fällung von millimeterlangen Nadeln hervorbringt; gegen Natriumdithionat, welches sehr bald einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen rechtwinkeligen Tafeln erzeugt; gegen Jod in Jodkalium, welches ohne fällende Wirkung ist.

Luteochromplatinchlorid.

a) $(Cr_2, 12NH_3).3PtCl_3, 6H_2O$.

1) Setzt man Natriumplatinchlorid zu der verdünnten Lösung des neutralen Luteochlorids, so entsteht sogleich ein reichlicher orangegelber Niederschlag, dessen Formen bei 500maliger Vergrösserung eben erkennbar sind als sehr kleine sechseckige Tafeln oder kurze gerade abgeschnittene sechsseitige Prismen. Wird aber das neutrale Luteochlorid in sehr verdünnter Lösung angewandt, so liefert Natriumplatinchlorid einen gelben, prachtvoll diamantglänzenden Niederschlag von dünnen, quadratischen und achtseitigen Blättern, deren Gestalt schon mit dem blossen Auge erkennbar ist. Letzteres schöne Salz lässt sich jedoch nicht genauer untersuchen (das entsprechende Luteochromplatinbromid wird unten beschrieben), denn bei kurzem Verweilen unter der Flüssigkeit verliert es sehr erheblich an Volum und geht in ein anderes, schön rothgelbes Salz über, das sich unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln und gerade abgeschnittene sechsseitige Prismen zeigt, somit identisch mit obigem, aus der concentrirten Lösung erhaltenen ist, aber hier in weit deutlicheren und grösseren Krystallen auftritt.

2) Die Salze b (mit $2PtCl_4$) und c (mit $1PtCl_4$) zersetzen sich, mit kaltem Wasser behandelt, in Luteochlorid,

das gelöst bleibt, und Salz a, welches sich in obiger Gestalt abscheidet.

Fast ganz unlöslich in Wasser. Das lufttrockne Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100° in 24 Stunden 3 Mol. Wasser und wird dabei ledergelb, dann nichts mehr bei mehrtägigem Verweilen bei 100°.

0,4977 Grm. (Darst. 1, neben Vitriolöl getr.) verloren in 24 Stdn. bei 100° 0,0172, dann nichts mehr in weiteren 24 Stunden bei 100°, und hinterliessen beim Rösten 0,2234 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,6088 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,2173 Grm. chromfreies Platin und 0,9500 Grm. AgCl.

0,5246 Grm. (Darst. 2, aus b; neben Vitriolöl) verloren in 24 Stdn. bei 100° 0,0173 Grm., hinterliessen beim Rösten 0,2357 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1877 Grm. Pt ergaben.

		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	6,40	6,31	6,28
3 Pt	585	35,65	35,69	35,78
18 Cl	639	38,94	38,60	—
Cr_2O_3 + 3 Pt	738	44,97	44,89	44,93
3 H_2O	54	3,29	3,46	3,30

b) $(Cr_2, 12NH_3)Cl_2 . 2PtCl_6, 5H_2O$.

Fällt man die aus 5 Grm. Luteochromquecksilberchlorid (mit $2HgCl_2$) durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoffwasser (siehe beim Luteochromchlorid) erhaltene saure Lösung, die somit etwa 2,5 Grm. Luteochlorid und 0,7 Grm. Chlorwasserstoff hält, zu 200 Ccm. auf, so erhält man auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid von gewöhnlicher Stärke (1 Thl. H_2PtCl_6, $6H_2O$: 20 Thle. Wasser) sogleich einen gelben glänzenden Niederschlag von quadratischen und achtseitigen Tafeln, welcher sich jedoch bald unter der Flüssigkeit in hexagonales Salz a verändert und dabei orangegelb wird. Werden aber die 200 Ccm. Luteochloridlösung mit 600 Ccm. drei- bis vierprocentiger Salzsäure und dann mit 5—6 Grm. Wasserstoffplatinchlorid, in 200 Ccm. Wasser gelöst, versetzt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von langen, orangegelben Nadeln. Dieselben sind gewöhnlich gerade, häufig aber auch unter einem Winkel von 114°—115° abgeschnitten, ausserdem hohl und stark gestreift, ganz wie das später zu beschreibende entsprechende Kobaltsalz. Da

das Salz durch Wasser unter Bildung von a zersetzt wird, ist es sogleich mit Weingeist, worin es ganz unlöslich ist, zu waschen und an der Luft zu trocknen.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl sehr langsam (es dauert mehrere Wochen, bevor das zu einer Analyse Abgewogene constantes Gewicht zeigt) annähernd 8 pCt. oder alles Wasser. Denselben Gewichtsverlust erleidet es nach 24stündigem Erwärmen auf 100° und wird dabei ledergelb. Fortwährend auf diese Temperatur erhitzt, erleidet es unter langsamem Gewichtsverlust (0,2—0,3 % in 24 Stunden) allmähliche Zersetzung. Der Gewichtsverlust neben Vitriolöl entspricht allerdings ziemlich nahe $6 H_2O$ (gef. 7,88 und 7,98; Rechn. 8,23 pCt.). Aus Gründen, die ich beim Kobaltsalz auseinandersetzen werde, glaube ich doch, das Salz enthalte höchstens $5 H_2O$ (Rechn. 7,00 pCt.).

0,7288 Grm. (lufttrocken) verloren in 24 Stunden bei 100° 0,0574 Grm. H_2O; die rückständigen 0,6714 Grm. lieferten beim Rösten 0,3050 Grm. $Cr_2O_3 + Pt$, woraus beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,2186 Grm. Pt erhalten wurden.

0,6714 Grm. (desgl.) verloren sehr langsam neben Vitriolöl 0,0532 Grm.; die rückständigen 0,6190 Grm. ergaben 0,2825 Grm. $Cr_2O_3 + Pt$.

0,6290 Grm. (vollständig getrocknet neben Vitriolöl) gaben 0,2858 Grm. $Cr_2O_3 + Pt$, worin 0,2054 Grm. Pt.

0,6294 Grm. (2. Darst.; lufttr.) verloren sehr langsam neben Vitriolöl 0,0502 Grm. Die rückständigen 0,5792 Grm. lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,9702 Grm. AgCl und 0,1888 Grm. Pt.

	Neben Vitriolöl.		Rechn.	Gefunden.			
2 Cr	105		8,78	8,83	8,78	—	—
2 Pt	390		32,61	32,56	32,65	32,60	—
14 Cl	497		41,56	—	—	41,45	—
$Cr_2O_3 + 2$ Pt	543		45,40	45,43	45,44	—	45,64

c) $(Cr_2, 12 NH_3)Cl_4 . PtCl_6, 2 H_2O$.

Dieses Salz wird erhalten beim Waschen des Salzes b mit kalter, halbverdünnter Salzsäure, bis die anfangs (durch H_2PtCl_6) stark gelbe Farbe der Waschflüssigkeit nicht mehr abnimmt. Hierbei ändert das nadelige Salz seine Gestalt und wird dunkler orangefarben, aber bei zu langem Behandeln mit Salzsäure wird das Präparat durch Chloropurpureochromchlorid verunreinigt, was unter dem Mikroskop sehr leicht

erkannt wird. Das Salz c bildet mikroskopische, sehr kurze, schief abgeschnittene Prismen oder rhombische Tafeln (möglicher Weise Rhomboëder).

Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Bei 100° geht sehr langsam 1 Mol. Wasser fort, dann nichts mehr.

Kaltes Wasser zersetzt dasselbe, indem Luteochrombromid gelöst wird, und Salz a zurückbleibt. Das Salz ist daher mit Weingeist zu waschen. Derselbe löst nicht, halbverdünnte Salzsäure etwas.

0,5135 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren, mehrere Wochen bei 100° getrocknet, 0,0110 Grm. = 2,14 Proc. und lieferten beim Rösten 0,2000 Grm. Cr_2O_3 + Pt, worin 0,1117 Grm. Pt gefunden wurden.

0,4268 Grm. (2. Darst.; desgl.) ergaben 0,1660 Grm. Cr_2O_3 + Pt und 0,0931 Grm. Pt.

		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	11,73	11,80	11,71
Pt	195	21,79	21,75	21,82
Cr_2O_3 + Pt	348	38,88	38,95	38,89
1 H_2O	18	2,01	2,14	—

Luteochromquecksilberchlorid,

a) $(Cr_2, 12NH_3)Cl_4 . 2HgCl_2$.

1) Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chloropurpureochromchlorid erhalten[1]).

2) 10 Grm. rohes Luteonitrat wurden in 400 Ccm. kaltem Wasser gelöst, und die filtrirte, fast gesättigte Lösung mit 200 Ccm. conc. Salzsäure, welche ohne fällende Wirkung ist, und dann mit 250 Ccm. viertel-normalem 2 HCl, $HgCl_2$ (etwas mehr als 6 Mol.; 2 Mol. genügen selbstverständlich) versetzt, wo sogleich eine annähernd vollständige Fällung entstand, aus gelben, regelmässigen oder symmetrischen sechs- und dreiseitigen Tafeln, Oktaëdern und mehreren anderen Formen bestehend. Der Niederschlag wurde zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, die sehr wenig, schliesslich mit Weingeist, der nichts löst, gewaschen. Erhalten wurden 14,7 Grm. lufttrocknes Salz (Rechn. 15,6).

---

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 109.

Das lufttrockne Salz verliert nur unerhebliche Spuren neben Vitriolöl. Wasser zersetzt dasselbe (vergl. b).

0,6230 Grm. (Darst. 1; neben Vitriolöl getr.) ergaben beim Rösten 0,0906 Grm. Cr_2O_3.

0,7679 Grm. (Darst. 2; desgl.) lieferten 0,1107 Grm. Cr_2O_3.

0,6185 Grm. (desgl.) wurden in Cyankalium gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Sie lieferten 0,2690 Grm. HgS.

		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	9,87	9,90	9,89
2 Hg	400	37,59	—	37,49

b) $(Cr_2, 12NH_3).6HgCl_2, 2H_2O$.

1) 4 Grm. des Salzes a werden in eine siedende Lösung von 4,2 Grm. Quecksilberchlorid (4 Mol.) in 400 Ccm. Wasser und sechs Tropfen halbverdünnter Salzsäure gebracht. Auf dem Wasserbade löst sich bald Alles. Unterlässt man die Lösung anzusäuern, so tritt sehr bald Zersetzung ein. Die Lösung wird so heiss wie möglich durch einen Plantamourtrichter in ein erwärmtes Glas filtrirt und scheidet bei freiwilligem Erkalten eine Menge diamantglänzende, vier- oder sechsseitige, oftmals mehrere Cm. lange, gelbe bis chamoisgelbe Nadeln ab, die nach vollständigem Erkalten ein paar Mal mit kaltem Wasser decantirt werden.

2) 4 Grm. des Salzes a wurden in 400 Ccm. siedendem Wasser und sechs Tropfen verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst. Das Salz b schied sich genau in derselben Gestalt wie nach (1) ab. Die Mutterlauge hielt nur wenig $HgCl_2$ (denn das Salz ist nicht unlöslich), sondern Luteochromchlorid in reichlicher Menge, sodass sie fast eben so gelb wie die ursprüngliche Lösung ist, wie sie auch mit Quecksilberchlorid einen reichlichen Niederschlag liefert, der sich bei der grossen Verdünnung sofort in deutlichen Nadeln abscheidet, welche bei Umkrystallisation ganz dasselbe Aussehen wie oben annehmen.

3) Es ist dasselbe Salz, welches sich aus Luteochromnitratlösung mit überschüssigem Natriumquecksilberchlorid abscheidet (S. 9).

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl. Beim Erhitzen giebt das so ge-

trocknete Salz Wasser ab, dann schmilzt es, sodass beim Rösten behufs der Chrombestimmung viel Vorsicht nöthig ist. Beim Behandeln mit halbverdünnter Salzsäure geht es unter Verlust von Quecksilberchlorid in a über.

0,5610 Grm. (Darst. 1; neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,0388 Grm. Cr_2O_3.

0,5070 Grm. (desgl.) gaben 0,3225 Grm. HgS.

0,8337 Grm. (Darst. 1; lange Zeit mit Wasser und dann mit Weingeist gewaschen; neben Vitriolöl getr.) gaben 0,0586 Grm. Cr_2O_3.

0,5801 Grm. (Darst. 2; neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,0368 Grm. Cr_2O_3.

		Rechnung.	Gefunden.		
2 Cr	105	4,81	4,75	4,82	4,77
6 Hg	1200	54,95	54,83	—	—

Luteochrombromid, $(Cr_2, 12NH_3).Br_6$.

Man filtrirt die kalt gesättigte Nitratlösung in gut gekühlte starke Bromwasserstoffsäure. Die Fällung ist eine fast vollständige. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit decantirt, denn die freigemachte Salpetersäure wirkt sonst sehr bald oxydirend auf den Bromwasserstoff. Das Salz wird mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure salpetersäurefrei, mit Weingeist säurefrei gewaschen. Orangegelbes, glänzendes Salz, das sich unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln von $57^1/_2{}^0$ und $122^1/_2{}^0$ zeigt. Oftmals sind die spitzen Ecken abgeschnitten, so dass sechseckige Tafeln von $122^1/_2{}^0$ und 115^0 entstehen. Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100^0.

0,4008 Grm. (neben Vitriolöl) lieferten beim Rösten 0,0781 Grm. Cr_2O_3.

0,3922 Grm. (bei 100^0) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5600 Grm. AgBr.

		Rechnung.	Gefunden.
$12NH_3$	204	25,86	—
2 Cr	105	13,31	13,36
6 Br	480	60,84	60,76
$(Cr_2, 12NH_3).Br_6$	789	100,00	

Das Salz löst sich leicht in Wasser, jedoch schwieriger als das Chlorid, mit orangegelber Farbe. Gegen viele

Reagentien verhält es sich wie das Nitrat, so gegen verdünnte Salpetersäure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Jodkalium, $^2/_3$-gesättigtes orthophosphorsaures Natron und Ammon, pyrophosphorsaures Natron, oxalsaures Ammon, Ferro-, Ferrid-, Cobaltid-, Chromidcyankalium. Gegen andere dagegen eigenthümlich. So lieferte es mit:

Natriumplatinbromid einen prächtig glänzenden, zinnoberrothen Niederschlag von mikroskopischen quadratischen und achtseitigen Tafeln; siehe weiter unten.

Wasserstoffgoldbromid beim Schütteln und Stehenlassen einen prächtig metallglänzenden rothbraunen Niederschlag von nicht dichroistischen sechsseitigen Tafeln.

Wasserstoffgoldchlorid und dann schwefelsaure Magnesia: einen dunkelbraunen glänzenden Niederschlag von rectangulären Tafeln, stark dichroistisch: ‖ dunkelblauviolett bis undurchsichtig, + hellgelb.

Ammoniumsulfat oder verdünnte Schwefelsäure (in geringer Menge): einen orangegelben Niederschlag von scharf ausgebildeten Oktaëdern. Die Fällung ist eine fast vollständige, und der Niederschlag besteht nach Untersuchung in der Kobaltreihe aus Luteochrombromidsulfat.

Kaliumchromat verhält sich ganz ähnlich. Der Niederschlag besteht aus Bromidchromat.

Jod in Jodkalium fällt nicht das Bromid, während dieselbe Lösung, zu der Nitratlösung gesetzt, das Ganze zum Erstarren bringt (vergl. S. 9).

Fluorsiliciumwasserstoff giebt einen blassgelben reichlichen Niederschlag. Aus verdünnter Bromidlösung gefällt, ist derselbe gelb und besteht aus sehr kleinen Tetraëdern, bisweilen sechsseitigen Tafeln und ähnlichen nicht gut ausgebildeten Formen.

Natriumdithionat liefert sehr bald eine grosskrystallinische, annähernd vollständige Fällung aus dicken, gewöhnlich rectangulären, häufig kreuzförmig verwachsenen Prismen bestehend.

Natriumquecksilberbromid verhält sich gegen das Bromid analog wie Natriumquecksilberchlorid gegen das Chlorid.

Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Wasserbade geht das Luteobromid allmählich in Brompurpureobromid über. Die Umsetzung ist jedoch so langsam, dass sie mehrerer Tage Erhitzen bedarf, um vollständig zu werden.

Luteochromplatinbromid, $(Cr_2, 12NH_3).3PtBr_6, 4H_2O$.

Luteochrombromid wird selbst in verdünnter Lösung sofort durch neutrales Natriumplatinbromid gefällt unter Abscheidung von einem bräunlich-zinnoberrothen, anscheinend amorphen Niederschlag, welcher sich jedoch unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen quadratischen und achtseitigen Tafeln bestehend zeigte. Bei ein- bis zweitägigem Stehen unter der Flüssigkeit geht derselbe theilweise in fast schwarze Krystallkörner über, welche unter dem Mikroskop als Combinationen eines sechsseitigen Prismas mit einem spitzen Rhomboëder erscheinen, somit sicherlich aus dem Salz $(Cr_2, 12NH_3).3PtBr_6, 6H_2O$ (vergl. S. 14) bestehen. Wird aber mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet (z. B. 1 Grm. Luteochrombromid in 600 Ccm. kaltem Wasser gelöst, und mit 3 Grm. [3 Mol.] $Na_2PtBr_6, 6H_2O$, in 600 Ccm. Wasser gelöst, versetzt), so erhält man einen prachtvoll kupferglänzenden, tief zinnoberrothen Niederschlag, aus weit grösseren quadratischen und achtseitigen Tafeln bestehend, und welcher nach Abgiessen der Mutterlauge ein paar Mal mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist ohne Veränderung gewaschen werden kann. Ich habe das Salz analysirt, weil es so viel beständiger als die entsprechende Chlorverbindung (S. 15) ist, und weil es als gegeben betrachtet werden kann, dass die letztere analog zusammengesetzt ist.

Das lufttrockene Salz verliert neben Vitriolöl 3 pCt. (4 Mol.) Wasser, dann auch bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° nichts mehr. Löst sich ein wenig in Wasser mit rothgelber Farbe, nicht in Weingeist.

0,5014 Grm. (neben Vitriolöl getr., wo sie 3,00 Proc. verloren hatten), lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1255 Grm. Pt und 0,7275 Grm. AgBr.

0,4960 Grm. (bei 100° getr., wo sie 3,20 Proc. verloren hatten)

ergaben beim Rösten 0,1571 Grm. $Cr_2O_3 + Pt$, worin 0,1258 Grm. Pt gefunden wurden.

Bei 100°.		Rechnung.	Gefunden.	
$12\,NH_3$	204	8,74	—	—
$2\,Cr$	105	4,50	—	4,58
$3\,Pt$	585	25,07	25,02	25,01
$18\,Br$	1440	61,69	61,72	—
$(Cr_2, 12NH_3), 3\,PtBr_6$	2334	100,00		
$4\,H_2O$	92	2,99	3,00	3,20

Luteochromjodid, $(Cr_2, 12NH_3).J_6$.

Man schüttelt die filtrirte Lösung von 5 Grm. Luteonitrat in 200 Ccm. Wasser mit 20 Grm. festem Jodkalium, wo sich das Jodid annähernd vollständig abscheidet als gelber Niederschlag, welcher selbst bei starker Vergrösserung nur äusserst kleine und undeutliche Krystalle erkennen lässt. Er wird mit verdünnter Jodwasserstoffsäure (1 : 3) gewaschen, dann in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung in halbverdünnte Jodwasserstoffsäure einfiltrirt, wo es sich in derselben Gestalt, aber rein, abscheidet. Es wird zuerst mit halbverdünnter Jodwasserstoffsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Wird die kaltwässerige Lösung in ganz verdünnte Jodwasserstoffsäure filtrirt, so ist der Niederschlag glänzend krystallinisch und zeigt sich unter dem Mikroskop hauptsächlich in rhombischen Tafeln von 64° und 116°, deren spitze Ecken oftmals so abgeschnitten sind, dass sechsseitige Tafeln von 122° und 116° entstehen. Das Salz ist somit isomorph mit dem Bromid.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°.

0,2678 Grm. (bei 100°) lieferten beim Rösten 0,0382 Grm. Cr_2O_3.

		Rechnung.	Gefunden.
$2\,Cr$	105	9,80	9,76

Das Salz ist schwer in Wasser löslich. Die kalt gesättigte Lösung verhält sich gegen Ferro- und Ferridcyankalium etc., Na_2HPO_4 und Ammon, $Na_4P_2O_7$ wie das Nitrat; gegen andere Reagentien verhält es sich aber eigenthümlich. So giebt sie mit

verdünnter Salpetersäure: gelbe rectanguläre Tafeln, möglicherweise von einem Jodidnitrat[1]);

Ammoniumsulfat: orangegelbes Jodidsulfat (s. unten).

Quecksilberchlorid: rothes Quecksilberjodid, löslich im Ueberschuss des Luteochromjodids.

Luteochromjodidsulfat, $(Cr_2, 12NH_3)\cdot\begin{matrix}J_2\\2SO_4\end{matrix}$.

Das Salz lässt sich nicht direkt aus dem Nitrat darstellen. So fällt es nämlich immer salpetersäurehaltig aus. Aus 1 Mol. Nitrat, 2 Mol. Jodammonium und überschüssigem Ammoniumsulfat dargestellt, hielt der Niederschlag annähernd $(Cr_2, 12NH_3)\begin{matrix}2SO_4\\J_{9/2}(NO_3)_{3/2}\end{matrix}$ (gef. 15,25 pCt. Cr, 20,87 J, 7,40 NO_3; Rechn. 15,0; 20,7; 7,7), und aus 1 Mol. Nitrat, 6 Mol. Ammoniumjodid und 2 Mol. Ammoniumsulfat wurde ein Salz erhalten, welches reichlich Salpetersäure und 14,6 pCt. Cr enthielt $\left(\text{Rechn. für } (Cr_2, 12NH_3)\begin{matrix}2SO_4\\J_{9/2}(NO_3)_{3/2}\end{matrix} = 14,72\right)$. Hier wird somit gleichzeitig Nitratsulfat (S. 10) gebildet, dessen Löslichkeit annähernd dieselbe wie die des Jodidsulfats ist. Weil aber das entsprechende Chloridsulfat viel leichter löslich ist, so erhält man leicht das Jodidsulfat beim Versetzen einer lauwarmen ammoniakalischen Lösung des Chlorids mit einer Lösung von gleichen Theilen Jodammonium und Ammoniumsulfat. Der aus reinen Oktaëdern bestehende Niederschlag wird zuerst mit verdünntem Ammon, worin das Salz fast unlöslich ist, dann mit Weingeist gewaschen. Neben Vitriolöl verliert das luftrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers, dann nichts bei 100°.

0,3297 Grm. (bei 100° getr.) lieferten beim Rösten und zuletzt vor dem Gebläse geglüht 0,0667 Grm. Cr_2O_3.

0,5268 Grm. (desgl.) wurden mit Natron gekocht. Das Filtrat wurde in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine gab 0,1642 Grm. AgJ, der andere 0,1645 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Vergl. über eine solche Luteokobaltverbindung, die auch in rectangulären Tafeln auftritt, dies. Journ. [2] 23, 229, Note.

		Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	105	13,91	13,88
2 J	254	33,64	33,72
2 SO_3	160	21,19	21,46

Luteochromsulfat, $(Cr_2, 12 NH_3).3 SO_4, 5 H_2O$.

Werden 5 Grm. reines Luteochrombromid mit aus etwa 20 Grm. Silbernitrat frisch gefälltem und ausgewaschenem Silberoxyd und nicht viel mehr Wasser, als letzteres beim Absitzen einschliesst, einige Minuten zusammengerieben, so erhält man ein dunkelgelbes Filtrat, das Luteochromhydrat enthält. Dasselbe ist stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an, treibt Ammoniak aus dessen Salzen, fällt verschiedene Metallsalze (z. B. Magnesium-, Kupfer- und Silbersalze) ganz wie Kalihydrat, wird nicht durch starken Weingeist, wohl aber bei gleichzeitigem Zusatz von Aether gelb und undeutlich krystallinisch gefällt. Wird das Gemenge von Silberoxyd und Bromsilber mit kaltem Wasser gewaschen, bis das gesammte Filtrat etwa 150 Ccm. beträgt, so hat man fast alles Chrom in der Lösung als Luteochromhydrat. Diese Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure etwas übersättigt, dann im Wasserbade bis 60° erwärmt, jetzt mit Weingeist bis eben bleibender Trübung versetzt, dieselbe beim kurzen Erwärmen im Wasserbade zum Verschwinden gebracht, und nun die Lösung zum Erkalten bei Seite gestellt. Das Luteosulfat scheidet sich dann bald in zolllangen gelben glänzenden Nadeln ab von derselben Gestalt wie das Kobaltsalz. Sie werden einmal mit Wasser, dann mit halbverdünntem, schliesslich mit starkem Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 3,3 Grm. (Rechn. 4,36). Aus der Mutterlauge lässt sich fast alles Salz beim Zusatz der Waschflüssigkeit als gelbes Krystallpulver (0,8 Grm. wiegend) gewinnen.

Das Salz verwittert nicht an der Luft, sondern neben Vitriolöl, wo es 4 Mol. Wasser verliert. Dieselbe Wassermenge geht fort nach einstündigem Erwärmen auf 100°; bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur erleidet das Salz erheblichen Gewichtsverlust (in vier Tagen 25 pCt.) und

wird dabei der Reihe nach grüngelb, grau, blau und schliesslich grün.

0,4664 Grm. (lufttrocken) verloren neben Vitriolöl 0,0482 Grm. und lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4775 Grm. $BaSO_4$.

0,5427 Grm. (desgl.) verloren in einer Stunde bei 100° 0,0557 Grm. und gaben beim starken Glühen zuletzt vor dem Gebläse 0,1209 Grm. Cr_2O_3.

		Rechnung.	Gefunden.	
$12NH_3$	204	29,69	—	—
Cr_2O_3	153	22,29	—	22,28
$3SO_3$	240	34,93	35,15	—
H_2O	18	2,61	—	—
$4H_2O$	72	10,48	10,33	10,36
$(Cr_2, 12NH_3).3SO_4, 5H_2O$	687	100,00		

Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung reagirt neutral und verhält sich gegen Ferridcyankalium und die analogen, gegen Ferrocyankalium, pyrophosphorsaures Natron, Na_2HPO_4 und Ammon, oxalsaures Ammon, conc. Salpetersäure, Natriumquecksilberchlorid wie das Nitrat. Aber die conc. Lösung liefert mit

verdünnter Salpetersäure in geringer Menge: Nitratsulfat;

Bromkalium in geringer Menge, besonders nach Zusatz von Ammon: Bromidsulfat, beide jedoch erst beim Stehenlassen und beide in scharf ausgebildeten Oktaëdern;

Jodkalium in geringer Menge: sofort kleine Oktaëder des Jodidsulfats;

Wasserstoffplatinchlorid giebt selbst in der verdünnten Lösung gelbes glänzendes Sulfatplatinchlorid, ausschliesslich in hexagonalen Tafeln;

Wasserstoffplatinbromid in der verdünnten, am besten schwefelsauren Lösung orangefarbenes glänzendes Sulfatplatinbromid, in regelmässig oder symmetrisch hexagonalen oder in trigonalen Tafeln;

Natriumgoldchlorid in conc. Lösung chamoisgelbes Sulfatgoldchlorid in rectangulären durch Domen zugeschärften, nicht selten kreuzförmig verwachsenen, schwach dichroïtischen Tafeln;

Wasserstoffgoldbromid in nicht zu grosser Menge selbst mit der verdünnten Lösung dunkelbraunes metallglänzendes Sulfatgoldbromid in denselben Gestalten wie die der Chlorverbindung, aber stark dichroïtisch: ‖ dunkel violblau, fast undurchsichtig, + hellgelb, fast farblos.

Luteochromsulfatplatinchlorid, $(Cr_2, 12NH_3) . \frac{2SO_4}{PtCl_6}$.

Löst man 2 Grm. reines Luteochromnitrat in 500 Ccm. zweiprocentiger Schwefelsäure und filtrirt zu der Flüssigkeit eine Lösung von 3,5 Grm. $H_2PtCl_6, 6H_2O$ (wenig mehr als 2 Mol.; 1 Mol. wird selbstverständlich genügen) in 200 Ccm. Wasser, so scheidet sich sofort ein reichlicher orangegelber, seidenglänzender Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen wird, worin das Salz fast völlig unlöslich ist. Ausbeute 2,6 Grm. (Rechn. 2,37). Unter dem Mikroskop zeigt es ausschliesslich sechsseitige Tafeln, deren Winkel an besonders scharf ausgebildeten Individuen gemessen, sich so nahe bei 120° zeigten, dass sie sicherlich regelmässig sind. [1])

Das lufttrockne Salz verliert nur wenig neben Vitriolöl, und das so getrocknete wieder wenig bei 100°, im Ganzen gegen 0,5 pCt.

0,5481 Grm. (bei 100° getr.) lieferten, vorsichtig geröstet und schliesslich stark erhitzt, 0,208 Grm. $Cr_2O_3 + Pt$, worin 0,1161 Grm. Pt gefunden wurden.

0,4878 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w. 0,1047 Grm. Pt und nach gehöriger Vorbereitung 0,2512 Grm. $BaSO_4$.

		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	11,55	11,61	—
Pt	195	21,45	21,38	21,46
$2SO_4$	160	17,60	—	17,68

Luteochromorthophosphat, $(Cr_2, 12NH_3) . 2PO_4, 8H_2O$.

Die fast gesättigte Lösung von 5 Grm. Luteonitrat in 200 Ccm. kaltem Wasser lässt sich mit einer Lösung von

[1]) Vergl. über die Gestalt der entsprechenden Roseochrom- und Roseokobaltsalze dies. Journ. [2] 20, 121.

10 Grm. krystallisirtem, zweidrittel-gesättigtem orthophosphorsauren Natron in 200 Ccm. Wasser ohne Fällung vermischen. Versetzt man aber das Gemisch mit etwa 100 Ccm. Ammon, so entsteht sogleich ein reichlicher gelber Niederschlag, der sich bald in Gestalt von langen, glänzenden, gelben Nadeln absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, und das Salz zuerst mit verdünntem Ammon, welches kaum löst, gewaschen. Dann wird die Ammoniakflüssigkeit abgesogen, und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Verbindung entspricht dem von Braun[1]) dargestellten $(Co_2, 12NH_3).2PO_4, 8H_2O$, dessen Zusammensetzung ich bestätigen kann, und bildet wie dies gewöhnlich gerade abgeschnittene flache Nadeln, bisweilen durch ein Doma von 92° begrenzt. Sie hält keine Spuren von Salpetersäure oder Natron, löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in schwachen Säuren, aus welchen sie unverändert durch Ammon abgeschieden wird.

Neben Vitriolöl verliert das Salz sehr langsam (erst während mehrerer Monate) alles Wasser. Der Wasserverlust ist auch anfangs langsam. Auch nach einstündigem Erwärmen auf 100° geht alles Wasser ohne tiefere Zersetzung weg. Bei längerem Verweilen bei 100° tritt Zersetzung ein, leicht durch grüne Färbung erkennbar. Dabei ist der Verlust anfangs ziemlich schnell (in 24 Stunden beträgt er im Ganzen 38,5 pCt.; Rechn. für $8H_2O + 6NH_3 = 38,26$), später sehr langsam (in 72 Stunden nur 1 pCt.). Das wiederholt aus ganz reinen Materialien dargestellte und ausserdem in verdünnter Salzsäure gelöste und wieder gefällte Salz liefert constant 47,4 pCt. Glührückstand (Rechn. für $Cr_2P_2O_6 = 45,88$), ohne dass ich den Grund anzugeben vermag.

0,4069 Grm. (lufttr.) verloren in einer Stunde bei 100° 0,0918 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,1925 Grm.

0,4071 Grm. (desgl.) verloren bei sehr langem Stehen neben Vitriolöl 0,0894 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,1923 Grm.

0,4248 Grm. (eines Salzes, das in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammon ausgeschieden worden war; lufttr.) lieferten beim Glühen 0,2016

---

[1]) Untersuchgn. über ammoniak. Cobaltverbindgn. 1862, S. 39.

Grm., welche nach Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter u. s. w. 0,1452 Grm. $Mg_2P_2O_7$ ergaben.

0,3995 Grm. (aus reinem Bromid dargestellt) gaben beim Glühen 0,1892 Grm.

0,5070 Grm. (aus ganz reinem Nitrat dargest.) hinterliessen einen Glührückstand von 0,2411 Grm.

0,5583 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,1922 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

		Rechnung.	Gefunden.				
P_2O_5	142	22,08	—	—	21,87	—	22,03
$8H_2O$	144	22,39	22,57	21,96	—	—	—
$Cr_2P_2O_8$	295	45,88	47,32	47,24	47,46	47,36	47,55

Luteochromoxalat, $(Cr_2, 12NH_3).3C_2O_4, 4H_2O$.

Löst man 5 Grm. Luteonitrat in 500 Ccm. kaltem Wasser und 100 Ccm. conc. Ammon und versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit 120 Ccm. einer gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammon, so ist die Fällung nach einiger Zeit eine fast vollständige. Der gelbe, deutlich krystallinische Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, worin das Salz fast unlöslich ist. Aggregate von vielerlei Gestalt, wie es scheint ausschliesslich aus rechtwinkeligen Formen gebaut. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Es verträgt nicht längeres Erwärmen auf 100° ohne Zersetzung.

0,4048 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten beim Rösten 0,0961 Grm. Cr_2O_3.

0,4001 Grm. (2. Darst.; desgl.) ergaben 0,0945 Grm. Cr_2O_3.

0,4995 Grm. (desgl.) wurden mit Natron gekocht bis zum Austreiben allen Ammoniaks, das Filtrat vom Chromoxyd mit Essigsäure übersättigt und mit salpetersaurem Kalk gefällt. Erhalten 0,1305 Grm. gebrannter Kalk, entsprechend 0,1677 Grm. Cr_2O_3.

		Rechnung.	Gefunden.	
$2Cr$	105	16,28	16,29	16,22
$2C_2O_3$	216	33,49	—	33,59

Luteochromnatriumpyrophosphat, $(Cr_2, 12NH_3).2P_2O_7Na, 23H_2O$.

Das Salz entsteht in selbst sehr verdünnten Lösungen von Luteochromsalzen auf Zusatz von Natriumpyrophosphat und besonders, wenn etwas conc. Ammoniak zugefügt wird.

Zur Darstellung kann man 5 Grm. Nitrat in 400 Ccm. kaltem Wasser lösen, dann 7—8 Grm. Natriumpyrophosphat, in 100 Ccm. kaltem Wasser gelöst, und endlich 100 Ccm. conc. Ammoniak zusetzen. Das Salz scheidet sich sogleich und vollständig aus als prächtig seideglänzender gelber Niederschlag, in kaltem Wasser fast, in verdünntem Ammon ganz unlöslich. Unter dem Mikroskop erscheint es in sehr dünnen, oftmals zerrissenen, regelmässig sechseitigen Tafeln. In vollständig lufttrocknem Zustande verliert es neben Vitriolöl im Verlauf von ein paar Monaten anfangs schneller, schliesslich sehr langsam 33,7 pCt. Wasser (Rechn. für $21 H_2O = 33,84$), womit es verdient zusammengehalten zu werden, dass auch das entsprechende Roseokobaltsalz[1]) neben Vitriolöl oder bei 100° 2 Mol. H_2O zurückhält. Bei 100° verliert das Chromsalz etwas mehr als 40 pCt. in 24 Stunden, dann sehr langsam mehr, ohne dabei ein homogenes Aussehen zu zeigen. Bei mehrtägigem Verweilen bei 130° wird der Rückstand einfarbig grün und das Gewicht constant. Der Verlust beträgt dann im Ganzen 47 pCt. (Rechn. für $8 NH_3 + 23 H_2O = 47,09$).

0,4118 Grm. (lufttrockn. Salz) lieferten beim Glühen 0,1859 Grm. $Na_2Cr_2 . 2P_2O_7$.

0,4067 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w. 0,161 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,8228 Grm. (desgl.) wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Barythydrat in der Platinschale gekocht, bis alles Ammoniak entwichen war, und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat von $BaSO_4$ gab 0,1004 Grm. Na_2SO_4.

0,5306 Grm. (2. Darst.; lufttr.; mit mehreren Litern kaltem Wasser gewaschen) hinterliessen beim Glühen 0,2376 Grm. $Na_2Cr_2 . 2P_2O_7$.

		Rechnung.	Gefunden.	
Na_2O	62	5,55	5,33	—
Cr_2O_3	153	13,70	13,74	—
$2 P_2O_5$	284	25,43	25,32	—
$21 H_2O$	378	33,84	33,70	—
$Na_2Cr_2 . 2 P_2O_7$	499	44,68	44,39	44,78

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 258.

Luteochromferridcyanid, $(Cr_2, 12NH_3).Fe_2Cy_{12}$.

Wird aus der schwach angesäuerten Lösung des Nitrats (oder anderen Luteochromsalzen) oder aus der ammoniakalischen Lösung desselben Salzes auf Zusatz von Ferridcyankalium als mattglänzender orangegelber Niederschlag mit einem Stich ins Grünbraune erhalten. Derselbe besteht aus mit blossem Auge erkennbaren Nadeln, welche unter dem Mikroskop aus reisförmig oder parallel zusammengewachsenen viel dünneren Nadeln bestehend erscheinen. Aus stark saurer Lösung gefällt ist der Niederschlag glänzend, bräunlich orangegelb und zeigt unter dem Mikroskop genau dieselbe augitische Gestalt wie die analogen Roseosalze von Chrom, Kobalt und Rhodium. Zur Darstellung kann man 1) die filtrirte Lösung von 5 Grm. Luteochromnitrat in 200 Ccm. Wasser mit 6 Grm. Ferridcyankalium, in 200 Ccm. Wasser gelöst, und dann mit 50 Ccm. Ammon versetzen, nach Absitzen des Niederschlages sogleich decantiren und mit kaltem Wasser auswaschen (Ausbeute annähernd die berechnete) oder 2) dieselbe Lösung von Nitrat mit 200 Ccm. halbverdünnter Salzsäure und dann mit der Ferridcyankaliumlösung versetzen.

Das Salz verliert neben Vitriolöl nur geringe Spuren hygroskopischen Wassers, so auch beim Trocknen in 24 Stunden bei 90°. Wenig über 100° beginnt langsame Zersetzung, durch immer dunkler werdende Farbe erkennbar. Eine Probe verlor so ganz regelmässig 0,7—0,8 pCt. für je 48 Stunden bei 115° und wurde nach Verlust von etwa 13 pCt. glänzend schwarz. Alle diese Verbindungen, sowohl Luteo- wie Roseosalze zeigen beim Glühen an der Luft auf einem gewissen Punkte eine von Funkensprühen begleitete Feuererscheinung, besonders wenn sie zuerst in verschlossenem und dann in geöffnetem Tiegel erhitzt werden, indem die Metalle zuerst durch die organische Substanz reducirt und dann oxydirt werden. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen einer nicht zu grossen Menge der Salze über einem Flammenverbreiter und zwar schon vom Anfange an im offenen Tiegel, gelingt

es mit einiger Uebung das Rösten ohne Verlust zu Ende zu führen. In kaltem Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer löslich.

0,5010 Grm. (1. Darst., neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2121 Grm. = 42,34 Proc. $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ (Rechn. 42,70).

0,4960 (desgl.) lieferten 0,2115 Grm. $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$, welche nach Befeuchten mit Salpetersäure, Abrauchen derselben und Glühen ihr Gewicht nicht änderten, = 42,64 Proc.

0,5217 Grm. (2. Darst. bei 90°) ergaben auf dieselbe Weise 0,2223 und 0,2224 Grm. $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ = 42,61 Proc.

Ein Salz mit 1 Mol. Wasser, wie es Gibbs und Genth in dem entsprechenden Kobaltsalz annehmen, würde nur 41,68 pCt. Metalloxyde liefern können.

Luteochromkobaltidcyanid, $(Cr_2, 12NH_3).Co_2Cy_{12}$.

Das aus ammoniakalischer oder schwach saurer Lösung gefällte Salz erscheint in schön chamoisgelben Nadeln, das aus stark saurer Lösung (1 Vol. gesättigter Nitratlösung und 2 Vol. conc. Salzsäure) gefällte als tief gelber Niederschlag, ausschliesslich aus augitähnlichen Prismen bestehend. Fast ganz unlöslich, auch im letztgenannten stark saurem Gemisch, sowie in Wasser.

Verliert nichts neben Vitriolöl, nur schwache Spuren in 24 Stunden bei 100°. Bei anfangs sehr vorsichtigem, schliesslich starkem Glühen an der Luft bleibt ein Gemenge von Chromoxyd und Co_3O_4. Das Luteokobaltsalz hinterlässt, wie später gezeigt werden soll, auch alles Kobalt als Co_3O_4.

0,6316 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,2674 Grm. $Cr_2O_3 + {}^2/_3 Co_3O_4$ = 42,34 Proc. (Rechn. für wasserfreies Salz: 42,44 Proc.; für Salz mit $1H_2O$: 41,44 Proc.).

0,5202 Grm. (desgl.) ergaben 0,2199 Grm. $Cr_2O_3 + {}^2/_3 Co_3O_4$ = 42,28 Proc.

Luteochromchromidcyanid, $(Cr_2, 12NH_3).Cr_2Cy_{12}$.

Die Lösung von 2,5 Grm. Luteochromnitrat in 100 Ccm. kaltem Wasser, mit der von 2,5 Grm. Chromidcyankalium ebenfalls in 100 Ccm. Wasser vermischt, scheidet sofort das Salz in langen, orangegelben Nadeln ab, unter dem Mikroskop ganz denen der vorhergehenden, aus schwach sauren Lösungen

gefällten Verbindungen ähnlich. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird scharf decantirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Sonst, sowie auch in saurer Lösung, mischen sich Verunreinigungen bei.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0,4985 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2097 Grm. Cr_2O_3 = 42,07 Proc. (Rechn. für wasserfreies Salz: 42,15, für Salz mit $1H_2O$: 41,13 Proc.).

Auch bei dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Cand. O. Christensen für den werthvollen Beistand, welchen er mir bei den vielen Versuchen über eine ergiebige Darstellungsweise des Luteochromnitrats geleistet hat, meinen besten Dank abzustatten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Mai 1884.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg.

16. Ueber Betaïn aus Pressrückständen der Baumwollsamen;

von

H. Ritthausen und Dr. **Felix Weger.**

Die Mutterlaugen der Melitose aus Baumwollsamen[1]) gaben, in 90proc. Spiritus gelöst, bei Zusatz von Platinchlorid beträchtliche krystallinische Niederschläge, welche zu weiterer Untersuchung gesammelt wurden. Bei Verarbeitung von ungefähr 9 Ko. der Pressrückstände wurden gegen 110 Grm. Platinniederschlag (mit 90proc. Spiritus gewaschen) erhalten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 351.

Die Platinverbindung entwickelte beim Erhitzen salmiakähnliche Dämpfe von Trimethylamingeruch und hinterliess geglüht unter lebhaftem Verglimmen chlorkaliumhaltiges Platin.

Sie wurde, in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff bis zur Ausfällung des Platins behandelt, die wasserhelle Lösung bis zur Trockne verdampft. Zur Abscheidung der im krystallinischen Abdampfrückstande, welcher Chlorkalium und wenig Salmiak enthielt, vermutheten basischen Substanz wurden die Chlorverbindungen, in wenig Wasser gelöst, mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, durch CO_2 dann überschüssiger Baryt und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt.

Nach Abdestilliren des Weingeistes von der die freie Base enthaltenden alkoholischen Lösung[1]) mischten wir den Rückstand mit 96proc. Spiritus, wobei sich noch kleine Mengen Barium- und Kaliumchlorid abschieden, destillirten abermals und lösten zuletzt in absolutem Alkohol, wobei noch eine geringe Menge Chlorkalium zurückblieb.

Da diese, immer noch wenig KCl enthaltende, kaum wahrnehmbar alkalisch reagirende Lösung, auch bei längerem Stehen in der Kälte, keinerlei Abscheidung einer Base gab, obwohl Proben davon verdunstet einen beträchtlichen weissen Rückstand hinterliessen, wurde anfänglich die Fällung durch fractionirten Zusatz von Salzsäure versucht. Die ersten Tropfen Säure bewirkten sofortige Ausfällung eines grobkrystallinischen Salzes, das aber noch 28 pCt. KCl enthielt; bei weiterem Zusatz erfolgten noch reichliche krystallinische Niederschläge von viel geringerem KCl-Gehalt, und die durch Säure sich nicht mehr trübende Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren die fast reine Salzsäureverbindung der gesuchten Base.

Diese Salzsäureverbindung erwies sich als sehr löslich in Wasser; sie krystallisirte bei langsamer Ver-

[1]) Im Destillat fand sich eine sehr geringe Menge Ammoniak, und ist durch Darstellung und Analyse des Platinsalzes constatirt worden, dass es nur Ammoniak enthält.

dunstung in grossen, farblosen Krystallen von theilweise sehr guter Ausbildung der Flächen.

Sie schmilzt, auf dem Platinblech über der Flamme wenig erhitzt, anfänglich unter Bildung weisser Nebel von Trimethylamingeruch, entzündet sich dann und verbrennt rasch mit blassblauer Flamme, ohne einen Kohlerückstand zu hinterlassen, der Rückstand von Chlorkalium enthält nur eine Spur Kohle.

Die zweite Fällung mit Salzsäure und der hiernach aus der alkoholischen Lösung gewonnene Rückstand, zusammen durch Umkrystallisiren in Wasser in farblose, durchsichtige, klare Krystalle verwandelt, diente, lufttrocken, zur folgenden Analyse:

0,425 Grm. gaben bei 98° 0,0054 Grm. Verlust = 1,26 %.

0,425 Grm. gaben 0,4293 Grm. AgCl.

0,3316 Grm. trockn. Subst. gaben 24,5 Ccm. N bei 18° und 761 Mm. Bar.

0,3308 Grm. trockn. Subst. gaben, mit in Sauerstoffgas frisch ausgeglühtem chromsauren Blei verbrannt: 0,4341 Grm. CO_2 und 0,2245 Grm. H_2O.

0,2335 trockn. Subst. gaben 0,0176 Grm. Rückstand an KCl mit 0,0079 Grm. Cl (0,032 Grm. AgCl).

Dies ergiebt die procentische Zusammensetzung:

	C	35,80	KCl-frei berechnet:	38,75
	H	7,53	„ „	8,15
	N	8,57	„ „	9,27
	Cl	21,88	„ „	23,68
	O	18,60	„ „	20,15
7,53 KCl =	Cl	2,39		
	K	4,14		

und für die ClH-freie Substanz:

C	50,55
H	9,76
N	12,09
O	27,60

Die Berechnung einer Formel führt zu der des salzsauren Betaïns und des Betaïns — $C_5H_{12}NO_2Cl$ und $C_5H_{11}NO_2$:

	Berechn. nach der Form. $C_5H_{11}NO_2.HCl$.	Gefunden.	Berechn. nach der Formel $C_5H_{11}NO_2$.	Gefunden.
C	39,09	38,75	51,25	50,55
H	7,81	8,15	9,33	9,70
N	9,14	9,27	12,00	12,09
O_2	20,84	20,15	20,42	27,60
Cl	23,12	23,68	—	—

Analysen reinerer, von KCl fast gänzlich befreiter Substanz lassen keinen Zweifel, dass sie Betaïn ist, womit alle ihre Eigenschaften völlig übereinstimmen.

Wir fanden bei weiterer Verarbeitung von Platinniederschlag für geeigneter, die freie, noch KCl-haltige Base durch mehrfaches Auflösen in absolutem Alkohol möglichst zu reinigen und dann, in wässriger Lösung in Chlorid verwandelt, langsam krystallisiren zu lassen: wir erhielten so sehr grosse, bis 20 Mm. lange, 15 Mm. breite und 5 Mm. dicke Krystalle, sehr gut ausgebildet und fast frei von KCl, das grösstentheils in der letzten Mutterlauge verblieb.

Eine Vergleichung unserer Krystalle mit den von Scheibler und Groth[1]) beschriebenen, aus Rübenmelasse dargestellten, zeigt nach den gemachten Angaben völlige Uebereinstimmung in der Krystallform; sie sind monoklin.

0,1361 Grm. dieser Salzsäureverbindung gaben 0,1267 Grm. AgCl = 23,02 % Cl.

Goldsalz.

0,5 Grm. derselben wurden in die Goldverbindung verwandelt. Die $AuCl_3$-Lösung in die Lösung des Salzes gegeben, erzeugte sofort einen dicken gelben Niederschlag, der, in der Wärme gelöst, bei schnellem Erkalten in breiten Blättern, bei langsamem Erkalten im Wasserbade in $^1/_3$ Mm. dicken, langen, durchsichtigen Prismen auskrystallisirte.

0,342 Grm. Goldsalz gaben 0,1475 Grm. Au und 0,4290 Grm. AgCl, entsprech. 43,13 % Au und 31,02 % Cl.

Platinsalz.

Aus 1,5 Grm. der Cl-Verbindung wurde durch Versetzen mit der entsprechenden Menge $PtCl_4$ das Pt-Salz dargestellt.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 157.

Mehrfach umkrystallisirt und zwischen Fliesspapier getrocknet, gab es bei der Analyse:

0,5418 Grm. gaben 0,0600 Grm. H_2O, 0,1456 Grm. Pt und 0,6411 Grm. AgCl = 11,08 % H_2O, und berechnet auf H_2O-freie Substanz 30,21 % Pt und 32,89 % Cl.

Die Vergleichung mit der Zusammensetzung derselben Betaïnverbindungen ergiebt vollkommene Uebereinstimmung:

	1) $C_5H_{11}NO_2$, ClH.		2) $C_5H_{11}NO_2$, ClH, $AuCl_3$.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Cl	23,12	23,02	31,02	31,02
Au	—	-	43,14	43,13

3) $(C_5H_{11}NO_2, ClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

	Berechnet.	Gefunden.
	Wasserfrei.	
Cl	30,57	30,21
Pt	32,89	32,89
H_2O	10,4	11,08

Die Angabe von Liebreich, dass Betaïn der Rüben oder Melasse aus der Pt-Verbindung durch Ausfällung des Pt mittelst SH_2 dargestellt, nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, stimmt mit unseren Beobachtungen überein, da es auch uns nicht gelang, freies Betaïn krystallisirt darzustellen.

Besteht nach den vorstehenden Mittheilungen auch kein Zweifel, dass die von uns aus Baumwollsamenkuchen dargestellte Base Betaïn ist, so lässt sich doch die Frage aufwerfen, ob es als solches in den Samen vorhanden, oder eine durch zersetzende Einflüsse der Säuren während der verschiedenen Verdampfungen aus einem anderen Körper erzeugte Substanz sei. Wir sind indessen in der Untersuchung eines Platin-Niederschlages, der aus einer nicht mit basisch-essigsaurem Blei und wenig Ammoniak behandelten Weingeistextraction von Baumwollsamen dargestellt worden war, und der dem Anscheine nach regulär krystallisirt, noch nicht so weit vorgeschritten, dass wir dies sicher entscheiden könnten. Da Liebreich nachweist, dass die Rüben Betaïn nicht fertig gebildet enthalten, sondern dass es aus einer anderen, nicht näher bezeichneten Substanz bei der Darstel-

lung entsteht, so ist nicht unwahrscheinlich, dass dies auch bei Baumwollsamen der Fall sei.[1])

Nachschrift.

Im Begriff, die vorstehende Mittheilung an die Redaction dieses Journals abzusenden, erhalte ich von Herrn Prof. Böhm in Marburg den Extraabzug von einem am 13. Juni 1883 in der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg gehaltenen Vortrage, in welchem er in Kürze mittheilt, dass er unter Anderem auch aus Baumwollsamen-Pressrückständen Cholin-Platinchlorid — $(C_5H_{14}NO.HCl)_2PtCl_4$ — dargestellt und analysirt habe, ebenso einen zur Rohrzuckergruppe gehörigen Zucker — Gossypose —, welcher $(\alpha)j = 116{,}8^0$ (ich fand $117{,}4^0$) dreht.

Da ich den Vortrag und seinen Inhalt kennen zu lernen niemals Gelegenheit gehabt habe, auch Auszüge daraus in Jahresberichten u. a. m. mir nicht bekannt geworden sind, so war es unmöglich, auf die Arbeiten des Herrn Prof. Böhm Rücksicht zu nehmen.

Ob die Muttersubstanz des dargestellten Betaïns Cholin sei, wird die weitere Untersuchung lehren, doch halte ich dies nicht für wahrscheinlich. Ritthausen.

---

[1]) Die Analyse eines auf Betaïn verarbeiteten, vorher aus heissem Weingeist umkrystallisirten Platinsalzes führten zu Zahlen, aus welchen sich eine ziemlich complicirte Formel berechnet, die wenig wahrscheinlich ist. Die Analyse ergab:

				Nach Abrechnung von 4,60 % $PtCl_6K_2$.	
C	21,37			C	24,17
H	4,46			H	5,04
N	5,16			N	5,70
Pt	22,63			O	11,95
Cl	24,26			Pt	25,60
O	10,62			Cl	27,44
$PtCl_6K_2$ =	11,60	Cl	5,06		
		Pt	4,66		
		K	1,88		

Daraus lässt sich die Formel $(C_{16}H_{35}N_3O_6 . HCl)_2PtCl_4$ ableiten, welche zu keiner dem Betaïn verwandten Substanz passt.

Zur Kenntniss des Knallquecksilbers;

von

Alex. Ehrenberg.

In einer früheren Abhandlung[1]) berichteten Prof. Carstanjen und ich über Versuche, welche angestellt wurden, um zu ermitteln, ob das Cyan im Knallquecksilber durch eine Kohlenstoff- oder Stickstoffaffinität an das Methankohlenstoffatom gebunden sei. Es ergab sich, dass die meisten Säuren das Knallquecksilber unter Bildung von Hydroxylamin zersetzten, von welchem ein Theil oft in Ammoniaksalz umgewandelt wurde. — Am einfachsten gestaltete sich die Einwirkung der wässrigen Salzsäure, indem bei dieser Reaction nur salzsaures Hydroxylamin gebildet wurde. — Gleichzeitig hatten wir dabei das Auftreten von Kohlensäure nachgewiesen; da sich aber die Einwirkung der Salzsäure unter Bildung von Hydroxylaminsalz bei Abspaltung des Kohlenstoffs als Kohlensäure nicht wohl erklären liess, so unternahm ich eine genaue qualitative und quantitative Bestimmung der auftretenden Produkte. — Die qualitative Prüfung des bei der Reaction entwickelten Gases ergab neben Kohlensäure auch die Anwesenheit von Kohlenoxyd, wie durch Palladiumchlorürlösung ermittelt wurde. Es fragte sich nun, ob der gesammte Kohlenstoff des Knallquecksilbers als Kohlenoxyd und Kohlensäure erhalten würde; ich liess daher die Einwirkung der Salzsäure unter Abschluss der Luft vor sich gehen und sammelte und bestimmte die erhaltene Gasmenge.

Der zu diesem Versuche verwendete Apparat war folgendermaassen construirt: Das Zersetzungsgefäss für das Knallquecksilber bestand aus einem kleinen Kölbchen *a* (siehe Figurentafel) mit doppelt durchbohrtem Stopfen, in dessen einer Durchbohrung das Zuleitungsrohr *b* für Chlorwasserstoffgas leicht auf- und abschiebbar eingesetzt war und dessen andere Durchbohrung das Ableitungsrohr *c* für das

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 232.

entwickelte Gas enthielt. Dieses Ableitungsrohr war einmal im rechten Winkel gebogen und mit einem Zweiweghahn, *c*, versehen, welcher gestattete, das Kölbchen entweder mit der Verlängerung des Rohres in Communication zu setzen und die entwickelten Gase so in ein mit Wasser gefülltes Bunsen'sches Gasometer überzuführen, -- oder die Gase durch die Verlängerung *d* des Hahnschlüssels entweichen zu lassen. — Diese Verlängerung tauchte in ein mit Quecksilber gefülltes Gläschen, so dass wohl Gas bei einigem Druck austreten, nicht aber Luft bei etwa entstehendem negativem Drucke in den Apparat eintreten konnte. — In das Kölbchen wurde eine gewogene Menge vollkommen getrockneten Knallquecksilbers gebracht, etwa 30 Ccm. vorher ausgekochtes destillirtes Wasser aufgegossen und dieses durch Ueberschichten mit einer etwa 5 Mm. dicken Schicht flüssigen Paraffins nach oben abgeschlossen. Das Kölbchen wird nun mit dem Stopfen verschlossen, wobei das Zuleitungsrohr so weit herausgezogen ist, dass es noch ausserhalb der Flüssigkeit mündet. Durch dieses Rohr wird reines Chlorwasserstoffgas zugeleitet, indem der Hahn des Ableitungsrohres so gestellt ist, dass Gas und verdrängte Luft durch die Verlängerung $c_{,,}$ des Rohres Ausgang findet. Das Ende des Rohres taucht in eine mit Wasser gefüllte Schale, so dass das Chlorwasserstoffgas völlig absorbirt wird. Das Durchleiten des Chlorwasserstoffgases wird fortgesetzt, bis die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt ist, also bis keine Gasblasen mehr aus dem unter Wasser mündenden Ableitungsrohr entweichen, sondern das Gas mit knatterndem Geräusch vollständig verschluckt wird. Nunmehr wird der Hahn so gestellt, dass das Gas durch die unter Quecksilber mündende Verlängerung des Hahnschlüssels entweichen kann. Damit das entweichende Chlorwasserstoffgas nicht lästig falle, ist das Quecksilber im Gläschen mit Wasser überschichtet. Wird jetzt das Zuleitungsrohr in das Wasser des Zersetzungskölbchens niedergedrückt, so wird das Gas von dem Wasser absorbirt, und das Knallquecksilber von der so gebildeten wässrigen Salzsäure zersetzt. Das Knallquecksilber löst sich unter geringer Gasentwickelung vollkommen auf. Nach dem Niederdrücken

des Zuleitungsrohres ist der Druck im Apparat zuerst in geringem Maasse negativ; man sieht dies am Steigen des Quecksilbers in der als Manometer wirkenden Verlängerung des Hahnschlüssels. Sobald sich wieder Druck bemerkbar macht, schliesst man die Verbindung mit dem Hahnschlüssel und stellt dieselbe mit der Verlängerung des Ableitungsrohres, über dessen Mündung man mittlerweile das mit Wasser gefüllte Bunsen-Gasometer übergeschoben hat, wieder her. Das entwickelte Gas wird somit vollständig in dem Gasometer aufgefangen. Wenn das Knallquecksilber verschwunden und die Flüssigkeit vollkommen mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, unterbricht man die Verbindung mit dem Entwicklungsapparate, zieht die Mündung des Zuleitungsrohres in die Paraffinschicht und schliesst es aussen durch Gummischlauch und Quetschhahn ab. Die Flüssigkeit im Kölbchen, welche sich beim Einleiten des Chlorwasserstoffgases bereits erwärmt hatte, erhitzt man nun durch einen Bunsen-Brenner zum Sieden und unterhält sie in diesem, bis die austretenden Dämpfe vom Wasser des Gasometers völlig absorbirt werden, alles Gas somit aus dem Apparat ausgetrieben ist.

Der Inhalt des Kölbchens wurde dann durch ein genässtes Filter filtrirt, um das Paraffin abzuscheiden, und dieses mit Wasser noch nachgewaschen. Im Filtrat wurde das Quecksilber als Schwefelquecksilber, und das salzsaure Hydroxylamin als solches quantitativ bestimmt. Das im Gasometer aufgefangene Gas wurde nochmals mit Wasser gewaschen, um alle Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, sodann in ein Messrohr übergeführt und über Quecksilber im feuchten Zustande gemessen. Die Kohlensäure wurde mit 7proc. Natronlauge absorbirt, und der Rest des Gases im Eudiometer mit Sauerstoff und Knallgas zur Bestimmung des Kohlenoxyds verpufft. Ich lasse die Resultate mehrerer derartiger Versuche folgen:

9,238 Grm. Knallquecksilber gaben 7,528 Grm. Schwefelquecksilber, 4,41 Grm. salzsaures Hydroxylamin und 5,5 Ccm. Gas, bestehend aus 3,25 Ccm. Kohlensäure und 2,15 Ccm. Kohlenoxyd, entsprechend in Summa 0,0029 Grm. Kohlenstoff.

8,867 Grm. Knallquecksilber gaben 7,128 Grm. Schwefelquecksilber, 4,275 Grm. salzsaures Hydroxylamin und 4,2 Ccm. Gas, bestehend aus 2,0 Ccm. Kohlensäure und 2,1 Ccm. Kohlenoxyd, entsprechend 0,0022 Grm. Kohlenstoff.

10,12 Grm. Knallquecksilber gaben 8,263 Grm. HgS; hierbei wurde nur etwa 1 Ccm. Gas erhalten, welches nicht weiter untersucht wurde.

Gefunden wurden:

Procente Hg	70,24	69,29	70,38
„ C	0,031	0,0248	—
„ NH_4OCl	47,7	48,2	—

Für Knallquecksilber berechnet:

Procente Quecksilber	70,42
„ Kohlenstoff	0,45
„ NH_4OCl	48,79

Der Stickstoff des Knallquecksilbers ist also vollständig in Hydroxylamin übergeführt worden, der Kohlenstoff nur in minimaler Menge als Kohlenoxyd und Kohlensäure abgeschieden. Quecksilber wurde etwas zu wenig gefunden, da die äusserst geringe Menge, welche als Chlorür ausgeschieden wird, nicht mit berücksichtigt wurde.

Es war zu vermuthen, dass der Kohlenstoff wohl zur Bildung von Ameisensäure verwendet wurde, indem das vorerst gebildete Kohlenoxyd mit den Elementen des Wassers zusammentrete. Die Untersuchung bestätigte diese Annahme. Dampft man den Inhalt des Kölbchens nach dem Entfernen des Quecksilbers und Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Natronlauge ein, so entwickelt die Salzmasse mit Schwefelsäure Kohlenoxydgas, das durch Palladiumchlorürlösung nachgewiesen wurde. (Anfangs stört die entweichende Salzsäure die Reaction.) Trägt man Knallquecksilber in Salzsäure ein und destillirt aus einem kleinen Retörtchen, so kann man im Destillat Ameisensäure nachweisen. Man kann demnach die Einwirkung der wässrigen Salzsäure auf Knallquecksilber kurz darstellen durch die Gleichung:

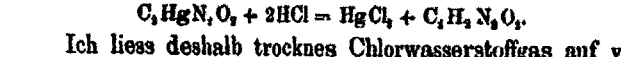
$$C_2HgN_2O_2 + 2HCl + 4H_2O = 2HCOOH + 2NH_2OH + HgCl_2.$$

wobei man zu berücksichtigen hat, dass die Ameisensäure in Folge ihrer reducirenden Wirkung auf das Quecksilberchlorid, unter Bildung von etwas Chlorür, Kohlensäure ent-

wickelt und dass ferner ein kleiner Theil der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt.

Einwirkung von Chlorwasserstoffgas bei Ausschluss von Wasser.

Es war vorauszusehen, dass Chlorwasserstoffgas bei absolutem Fernhalten von Wasser in ganz anderer Weise einwirken würde, und der Gedanke lag nicht fern, dass man auf diese Weise vielleicht zu der freien Knallsäure gelangen könnte nach der Gleichung:



$$C_2HgN_2O_2 + 2HCl = HgCl_2 + C_2H_2N_2O_2.$$

Ich liess deshalb trocknes Chlorwasserstoffgas auf vollkommen trocknes, unter absolutem Aether befindliches Knallquecksilber einwirken. Das Knallquecksilber wurde in einem geheizten Zimmer zu diesem Zwecke lufttrocken gemacht. Der zu dem Versuche verwendete Aether muss völlig wasserfrei und auch alkoholfrei sein, da das Chlorwasserstoffgas aus dem Alkohol unter Bildung von Chloräthyl auch Wasser bilden würde. Der Aether wurde deshalb vorher über metallischem Natrium am Rückflusskühler längere Zeit erwärmt und über Natrium rectificirt. Die Anordnung des Versuchs war folgende: 100 Grm. lufttrocknen Knallquecksilbers wurden in einem geräumigen Kolben mit ungefähr 400 Ccm. absolutem Aether übergossen. Der Kolben war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch welchen einerseits das Rohr zum Einleiten des Chlorwasserstoffgases, andererseits das Ableitungsrohr für eventuell entwickelte Gase geführt waren.

Das Zuleitungsrohr war an seinem in die Flüssigkeit tauchenden Ende auf ungefähr 1 Cm. im Lichten erweitert, da engere Rohre sich sehr leicht verstopften; das Rohr liess sich leicht auf- und abschieben, um bei zu energischer Absorption des Chlorwasserstoffs diese durch Herausziehen des Rohres aus der Flüssigkeit mässigen zu können. Das zugeleitete Chlorwasserstoffgas war durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid völlig entwässert. Der Zersetzungskolben musste durch Eis beständig gekühlt werden, da die Flüssigkeit sich stark erwärmt, der Aether also in's Sieden

geräth. Man leitet nun das trockne Chlorwasserstoffgas in den Aether, von welchem dasselbe bald vollständig absorbirt wird. Das Zuleitungsrohr lässt man möglichst nahe an dem am Boden liegenden Quecksilbersalz münden und schüttelt den Kolben häufig um, damit das Knallquecksilber im Aether etwas vertheilt wird. Unterlässt man dies, so bildet sich leicht eine feste Kruste auf der Oberfläche des Salzes, welche dieses vor der Einwirkung der Säure zunächst schützt; schüttelt man dann einmal um, so wird auf einmal eine grössere Menge des Salzes zersetzt, die Flüssigkeit erwärmt sich stark, so dass selbst das Kühlen mit Eis ein plötzliches Aufwallen des Aethers nicht verhindern kann und derselbe aus dem Kolben herausgetrieben wird. Sollte sich, bei sonst normalem Verlaufe, durch eine zu heftige Entwickelung des Chlorwasserstoffgases die Flüssigkeit zu sehr erwärmen, so zieht man zweckmässig das Einleitungsrohr über das Niveau der Flüssigkeit heraus und taucht es erst nach entsprechender Abkühlung wieder ein. Das Knallquecksilber verwandelt sich im Laufe der Einwirkung zuerst in eine weisse lockere Masse, und diese setzt sich erst nach längerer Einwirkung compakter zusammen. Eine Gasentwickelung ist nicht dabei wahrzunehmen. Ist das Knallquecksilber nicht ganz trocken, oder der Aether nicht genügend gereinigt, so setzt sich die Salzmasse schmierig am Boden fest, oder bei Gegenwart von mehr als Spuren Feuchtigkeit bildet sich sogar eine schwere, flüssige Schicht, welche sich am Boden über dem Quecksilbersalz ansammelt. In diesem Falle ist stets Gasentwickelung zu bemerken, es bildet sich dann Hydroxylaminsalz, welches sich mit dem Quecksilberchlorid zu einer äusserst hygroskopischen Verbindung vereinigt. Bei normalem Verlaufe der Einwirkung bleibt das Quecksilbersalz vollkommen trocken. Ich setzte das Einleiten des Chlorwasserstoffgases fort, bis aus dem Ableitungsrohre grössere Mengen desselben entwichen, nahm den Kolben dann ab und filtrirte den Inhalt durch ein trocknes Filter Auf diesem bleibt eine weisse Salzmasse zurück, das Filtrat bildet eine stark rauchende Flüssigkeit, welche heftig zu Thränen reizt, die Schleimhäute angreift und im Munde

einen intensiv bitteren Geschmack erregt. Der Geruch erinnert an den der Cyanwasserstoffsäure, doch konnte diese in der Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden. — Beim Filtriren ereignet es sich öfters, dass nach dem Ablaufen der Flüssigkeit einzelne Stellen des über die Salzmasse hervorragenden Faltenfilters (besonders an Stellen, wo mehrere Falten nebeneinander liegen) verkohlt werden, indem das im Aether gelöste Produkt nach dem Verdunsten dieses auf dem Papiere verzischt. Auch in der auf dem Filter zurückbleibenden Salzmasse beobachtet man oft leichte Verpuffungen, welche unter starker Dampfentwickelung auftreten. War die Salzmasse etwas feucht, so findet oft im Filter plötzlich eine lebhafte Reaction statt, nach deren Ende man eine blasige, feste, geschmolzen gewesene Masse vorfindet von graugelber Farbe. Ich konnte in derselben nur Quecksilberchlorid, etwas Chlorür und Salmiak nachweisen. Die bei normalem Verlaufe auf dem Filter zurückbleibende weisse Salzmasse liess sich aus Wasser umkrystallisiren, die Krystalle erwiesen sich bei der Untersuchung als reines Quecksilberchlorid. Auch das ätherische Filtrat erwies sich als quecksilberhaltig, jedenfalls war ein Theil des Quecksilberchlorids einfach aufgelöst, oder auch als Doppelsalz darin mit enthalten. Da an den Stellen der Gefässe, an welchen beim Filtriren die Flüssigkeit herabgelaufen war, nach dem Verdunsten des Aethers ein Ueberzug von feinen nadelförmigen Krystallen zurückblieb, so war zu hoffen, beim Abdestilliren des Aethers ein festes Produkt zu erhalten. Dieser Ueberzug an den Gefässen verschwand allerdings stets nach wenigen Augenblicken, wie es schien, in Folge einer durch Wasseranziehung hervorgerufenen Zersetzung. Ich unterwarf nun das ätherische Filtrat der Destillation aus dem Wasserbade; hierbei setzte sich am Boden und an der Retortenwandung eine klebrige Masse fest, welche während des Abdestillirens immer mehr zunahm; als aber der Aether übergegangen war, zersetzte sich die ganze Masse explosionsartig unter zischendem Geräusch, und aus dem Kühler wurde ein starker Dampfstrahl herausgetrieben.

In der Hoffnung, dass bei niederer Temperatur die Zer-

setzung des Körpers nicht eintreten würde, destillirte ich den Aether bei etwa 15° im Vacuum ab; jedoch erfolgte auch hier, nach Entfernung des Aethers, die plötzliche Zersetzung.

Da ich bemerkt hatte, dass beim Verdunsten der Lösung an den Gefässwänden ein krystallinisches Produkt auftrat, so versuchte ich dieses durch Ablassen des Aethers auf einer sehr flachen Schale zu erhalten. Um alle Feuchtigkeit auszuschliessen, brachte ich die Schale mit der Lösung in eine Glocke über gebranntem Kalk. Durch eine Oeffnung oben in der Glocke reichte das Rohr, welches zum Ablassen des Aethers bestimmt war, bis dicht über die Schale; im Glockenuntersatz war eine Oeffnung angebracht, um Aetherdämpfe und Luft auszulassen. Mittelst eines Gebläses wurde ein Strom über Aetzkalk getrockneter Luft auf die Schale geblasen. Der Aether verdampfte langsam und die Schale überzog sich nach und nach mit einer Schicht feiner, weisser, nadelförmiger Krystalle, mit der Concentration der Flüssigkeit nach innen zunehmend; es war nur noch ein kleiner Tropfen Flüssigkeit in der Mitte der Schale, als auch hier plötzlich die Masse unter starker Dampfentwickelung verzischte. Bei der ungemeinen Zersetzlichkeit dieses Produktes musste ich vor der Hand auf eine Isolirung desselben verzichten.

Ich destillirte nunmehr den Aether wieder in einer Retorte aus dem Wasserbade ab, jedoch nur zum grossen Theile, und unterbrach die Destillation, bevor die stürmische Zersetzung vor sich ging. Den Inhalt der Retorte, eine gummiartige Masse, welche der Retortenwandung fest anhing und in beständiger leichter Gasentwickelung begriffen war — noch überschichtet von etwas Aether — löste ich in absolutem Alkohol und leitete Schwefelwasserstoff ein, um das Quecksilber auszufällen. Von der quecksilberfreien alkoholischen Flüssigkeit destillirte ich den grössten Theil des Alkohols ab; die Flüssigkeit färbte sich dabei sehr dunkel und der in der Retorte verbleibende Rückstand schied beim Erkalten direct Schwefel in feinen Nadeln ab. Ich versuchte den Schwefel aus der Flüssigkeit durch Kochen mit Silber-

oxyd zu entfernen und erhielt auch nach öfterer Wiederholung dieser Behandlung mit Silberoxyd eine schwefelfreie, silberhaltige, syrupöse Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen im Exsiccator farblose Krystalle ausschied; jedoch war die erhaltene Quantität zur Untersuchung nicht hinreichend, und lud dieser Vorversuch zu einer Verarbeitung grösserer Mengen nicht ein.

Das bei der Destillation der ursprünglichen, quecksilberhaltigen, ätherischen Flüssigkeit erhaltene Destillat setzte beim Stehen weisse, amorphe Massen ab, welche sich bei der Untersuchung als Salmiak erwiesen. Da ich glaubte, es möchte sich vielleicht Cyansäure gebildet haben, in dem abdestillirten Aether enthalten sein und zur Bildung des Salmiaks Veranlassung gegeben haben, so dampfte ich das Destillat mit wässrigem Ammoniak ein. Ich erhielt dabei Salmiak, vermischt mit einer geringen Menge einer gelben Substanz, welche sich aber nicht von diesem trennen liess, da sie sich gegen Lösungsmittel wie dieser verhielt. Harnstoff hatte sich jedoch nicht gebildet, was bei Anwesenheit von Cyansäure geschehen sein würde.

Die leichte Zersetzlichkeit des im Aether gelösten Produktes liess es nicht als unmöglich erscheinen, dass hier vielleicht eine der Knallsäure entsprechende Verbindung vorliege. Um zu entscheiden, ob diese Verbindung in ihrem Verhalten etwa die Eigenschaften eines Carbylamins zeige, behandelte ich den Retortenrückstand mit Natronlauge; die Flüssigkeit erwärmte sich stark und trübte sich durch Ausscheidung von etwas Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber; gleichzeitig machte sich ein aminartiger Geruch bemerkbar, und die entwickelten Dämpfe bläuten rothes Lakmuspapier. Ich erhitzte nun die alkalische Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden und liess die austretenden Dämpfe in einem Will-Varrentrapp'schen Absorptionsapparate von verdünnter Salzsäure absorbiren. Diese verdampfte ich zur Trockne und untersuchte die zurückgebliebene Salzmasse. Dieselbe erwies sich lediglich als Salmiak.

Die Platinbestimmung des Platindoppelsalzes ergab:

1) 43,32 % Pt, 2) 43,39 % Pt, 3) 43,38 % Pt.
Platinsalmiak verlangt 43,33 % Pt.

Es hatte sich also nur Salmiak gebildet und kein Amin.

Trägt man in die ursprünglich erhaltene ätherische Flüssigkeit, welche noch Quecksilber und freie Salzsäure enthält, granulirtes Zinn ein, so wird das Quecksilber ausgeschieden und amalgamirt sich mit dem überschüssigen Zinn; mit der Zeit bildet sich am Boden eine graue Masse, und nach 24 Stunden enthält der darüber befindliche Aether nichts mehr gelöst; er verdunstet ohne Rückstand. Giesst man den Aether ab, löst die graue Masse in Wasser, filtrirt vom ungelösten Zinnamalgam ab und befreit die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Zinn, so resultirt beim Verdampfen eine Salzmasse, welche nur Salmiak und salzsaures Hydroxylamin enthält, aber keine Spur von Methylamin, wie man geneigt sein könnte zu vermuthen.

Ich trug nunmehr die ursprünglich erhaltene ätherische Flüssigkeit in wässriges Ammoniak ein, und zwar in kleinen Portionen auf einmal, da die Reaction — in Folge der in der Flüssigkeit noch enthaltenen freien Salzsäure — ziemlich heftig ist, und unter Kühlen mit Eiswasser, da der Aether bei der stattfindenden Erwärmung in's Sieden gerathen würde. Die Flüssigkeit wurde nach dem Eintragen jeder Portion tüchtig durchgeschüttelt. Auf die 100 Grm. Knallquecksilber entsprechenden 400 Ccm. Aetherlösung wurde etwa das gleiche Volumen wässriger Ammoniakflüssigkeit verwendet. Nachdem die gesammte Flüssigkeit eingetragen und gut durchgeschüttelt war, wurde der Aether in einem Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt; diese besitzt eine braungelbe Farbe und ist meistens durch einen gelben pulverigen Niederschlag etwas getrübt. Dieser gelbe Körper wurde durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, und diese selbst in Bechergläsern offen stehen gelassen. Von dem gelben Produkt entsteht nur sehr wenig, ich habe aus mehr als 20 derartigen Portionen etwa ein Gramm sammeln können. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, ich konnte es somit durch Nachwaschen mit diesem

auf dem Filter von der ammoniakalischen Lauge befreien. Es stellt dann getrocknet ein hellgelbes Pulver dar, welches beim Erhitzen auf dem Platinblech leicht verzischt. Es ist quecksilberfrei, löst sich in kochendem Wasser, und die so erhaltene Lösung giebt einige sehr charakteristische Reactionen, die ich hier kurz anführen will, da zur Ausführung von Analysen die Quantität zu gering war.

Salpetersaures Silber giebt einen braunrothen, auch beim Kochen unlöslichen Niederschlag.

Essigsaures Blei giebt einen gelben Niederschlag, der sich ebenfalls beim Kochen nicht löst.

Eisenchlorid erzeugt eine dunkelrothe Färbung der Flüssigkeit.

In Natronlauge löst sich das gelbe Pulver leicht auf, die Flüssigkeit hat eine gelbe Farbe; kocht man dieselbe nun aber, so nimmt sie eine intensiv braunrothe Farbe an. Auf Zusatz von Alkohol schlägt sich die rothbraune Substanz nach und nach zu Boden, in Wasser löst sie sich mit Leichtigkeit wieder auf. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure verschwindet die rothe Farbe, die Flüssigkeit wird wieder gelb, und Aether nimmt beim Schütteln aus dieser Lösung den grössten Theil des gelben Produktes auf. Die Substanz ähnelt in ihrem Verhalten dem des Salzes einer Nitrolsäure.

Die von dem erwähnten gelben, pulverigen Körper abfiltrirte ammoniakalische, braungelbe Flüssigkeit beginnt nach etwa 24stündigem Stehen sich wieder zu trüben, es steigen Gasbläschen auf, und es erfolgt Ausscheidung von gelblichen, deutlich krystallinischen Partikelchen, wobei die Flüssigkeit nach und nach eine hellere Farbe annimmt. Oefteres Umrühren mit einem Glasstabe beschleunigt das Eintreten dieser Ausscheidungen. Hat man zu viel Ammonflüssigkeit angewendet, so dauert es oft mehrere Tage, bevor die Reaction in Gang geräth; fügt man aber etwas von einer bereits in Ausscheidung begriffenen Portion hinzu, so beginnt auch hier sehr bald die Reaction.

Nachdem die Ausscheidung der gelblichen krystallinischen

Massen aufgehört hat, werden diese abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die entstandene Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in kochendem aber ziemlich leicht, doch scheint sie durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt zu werden. Ich habe deshalb die rohen Produkte in bereits kochendes Wasser eingetragen, einige Male aufwallen lassen und filtrirt; es scheiden sich dann beim Erkalten lange, feine, noch etwas gelb gefärbte Nadeln aus. Durch öfteres Umkrystallisiren lässt sich die gelbe Färbung nicht völlig entfernen, wohl aber durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zu der concentrirten heissen Lösung; die erhaltenen Krystalle sind dann bedeutend heller und werden durch nochmaliges Umkrystallisiren rein. Aus sehr concentrirten Lösungen scheidet sich die Verbindung bei schnellem Erkalten in kleinen körnigen Krystallen ab, bei langsamem Erkalten erhält man sie stets in sehr langen, feinen Nadeln, welche nach dem Trocknen Glasglanz zeigen.

Die analytischen Resultate stimmen auf die Formel: $C_3H_4N_4O_3$.

Analysen:

1) 0,198 Grm. Substanz gaben 0,059 Grm. H_2O und 0,205 Grm. CO_2, entsprechend 3,31 % H und 28,23 % C.

2) 0,2763 Grm. Substanz gaben 105 Ccm. N bei 727 Mm. Bar. und 8° Temp., entsprechend 43,87 % N.

3) 0,2356 Grm. Subst. gaben 0,0705 Grm. H_2O und 0,2420 Grm. CO_2, entspr. 3,32 % H und 28,01 % C.

4) 0,162 Grm. Subst. gaben 61,1 Ccm. N bei 730 Mm. Bar. und 8° Temp., entspr. 43,73 % N.

5) 0,1775 Grm. Subst. gaben 0,0570 Grm. H_2O und 0,1825 Grm. CO_2, entspr. 3,57 % H und 28,03 % C.

6) 0,1373 Grm. Subst. gaben 52 Ccm. N bei 730 Mm. Bar. und 8° Temp., entspr. 43,91 % N.

Gefunden:

Procente	C	28,23	28,01	28,03
„	H	3,31	3,32	3,57
„	N	43,87	43,91	43,73

Berechnet für $C_3H_4N_4O_3$:

C = 28,12 %
H = 3,12 „
N = 43,75 „

Die Verbindung hat neutrale Reaction. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt dieselbe unter Zersetzung, es bleibt Kohle zurück, welche bei gesteigerter Hitze vollständig verbrennt. In Natronlauge löst sie sich leicht auf ohne Ammoniakentwickelung, letztere tritt erst nach stärkerem Kochen ein. Mit Salzsäure eingedampft, krystallisirt die Verbindung nach dem Verdampfen der Säure aus Wasser unverändert aus, desgleichen mit Salpetersäure. Mit Silbernitrat giebt sie eine krystallinische Doppelverbindung, mit ammoniakalischer Kupferlösung einen hellblauen Niederschlag.

Silbersalz, $(C_3H_3N_4O_2)_2AgNO_3$.

Setzt man zu der concentrirten heissen Lösung der Verbindung $C_3H_4N_4O_2$ eine concentrirte Lösung von Silbernitrat, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit eine silberhaltige Verbindung, welche in feinen, weissen, langen Nadeln krystallisirt. Waren beide Lösungen sehr concentrirt, so gesteht das Ganze beim Erkalten zu einer filzigen Krystallmasse. Die reinen Krystalle sind lichtbeständig; war dagegen die silberfreie Verbindung noch gelb gefärbt, so schwärzen sich die erhaltenen silberhaltigen Krystalle am Licht. In kaltem Wasser sind sie wenig löslich, leicht dagegen in kochendem Wasser. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie mit röthlichem Licht und unter Zurücklassung von metallischem Silber.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

0,2370 Grm. Subst. gaben 0,0787 Grm. AgCl, entspr. 25,00 % Ag.
0,3130 „ „ „ 0,105 „ „ „ 25,24 „ „
0,2286 „ „ „ 59 Ccm. N bei 724 Mm. Bar. und 10° Temp., entspr. 29,49 % N.

Gefunden:

Procente Ag	25,00	25,24
„ N	29,49	—

Berechnet für $(C_3H_4N_4O_2)_2AgNO_3$:

25,35 % Ag
29,57 „ N

Setzt man zu einer verdünnten Lösung der Verbindung $C_3H_4N_4O_2$ Silberlösung im Ueberschuss und lässt die Flüssig-

keit sehr langsam erkalten, so scheiden sich nach längerem Stehen schöne rhombische Prismen aus, welche auf ein Molekül $C_3H_4N_4O_2$ ein Molekül $AgNO_3$ enthalten; beim Erhitzen verpuffen sie ebenfalls.

0,3165 Grm. Subst. gaben 0,1520 Grm. AgCl, entspr. 36,14 % Ag.
0,4041 „ „ „ 0,1938 „ „ „ 36,10 „ „
Berechnet für $C_3H_4N_4O_2AgNO_3$ = 36,24 % Ag.

Kupferammonsalz, $2(C_3H_4N_4O_2)CuO(NH_3)_2$.

Versetzt man die concentrirte heisse Lösung der Verbindung $C_3H_4N_4O_2$ mit ammoniakalischer Kupferlösung, so erhält man sofort einen hellblauen pulverförmigen Niederschlag, welcher selbst in kochendem Wasser unlöslich ist. Sammelt man diesen auf einem Filter und wäscht ihn mit kochendem Wasser völlig aus, so erhält man ihn bereits in reinem Zustande. Es ist gleichgültig, ob man eine mit Ammoniak übersättigte Kupfersulfatlösung, oder eine direct hergestellte Lösung von reinem Kupferoxyd in Ammoniak zur Fällung verwendet, man erhält in beiden Fällen den gleichen Niederschlag.

0,1565 Grm. Subst. gaben 0,0335 Grm. CuO, entspr. 17,00 % Cu.
0,2400 „ „ „ 0,0510 „ „ „ 16,91 „ „
0,2621 „ „ „ 85,1 Ccm. N bei 780 Mm. Bar. und 8° Temp., entspr. 37,64 % N.

	Gefunden:		Berechnet:
Procente Cu	16,91	17,0	17,07
„ N	37,64	—	37,94

Die Kupferbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Verbindung mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen, zur Trockne verdampft und in der Muffel geglüht wurde. Das Kupfer wurde so als Kupferoxyd erhalten und gewogen. Alle Stickstoffbestimmungen wurden nach Dumas ausgeführt.

Die Analyse ergab für den indifferenten Körper, wie erwähnt, die Zusammensetzung $C_3H_4N_4O_2$; derselbe hat also die gleiche empirische Zusammensetzung, wie die Melanurensäure. Ueber die Constitution dieser Verbindung weiteren Aufschluss zu erhalten, war mir bisher nicht vergönnt, da das erhaltene Material zur Vornahme eingehenderer Untersuchungen nicht

ausreichte. Man könnte die Verbindung auffassen als Amid einer Fulminursäure:

$$\underset{\text{Fulminursäure}}{C_3H_2N_3O_2.OH} \qquad \underset{\text{Fulminuramid.}}{C_3H_2N_3O_2.NH_2}$$

Die Bildung der Silberverbindung durch Anlagern von $AgNO_3$, sowie die des Kupferammonsalzes würden mit dieser Annahme zu vereinbaren sein, jedoch spricht der Umstand dagegen, dass die Substanz sich mit Säuren nicht in gleicher Weise zu Additionsprodukten vereinigt, sondern, nach dem Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus Wasser, unverändert erhalten wird.

Ich komme nun auf die weitere Verarbeitung der ammoniakalischen Flüssigkeit zurück, aus welcher sich die eben besprochene Verbindung ausgeschieden hatte, und von welcher sie durch Filtriren getrennt worden war. Diese Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, um das freie Ammoniak zu entfernen, und in die wässrige Lösung der erhaltenen Salzmasse zur Abscheidung des Quecksilbers Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch stark gelb gefärbt war, wurde auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft; beim Erkalten krystallisirte nur Salmiak aus. Beim weiteren Verdampfen resultirte eine gelbe Salzmasse, welche noch zum grossen Theil aus Salmiak bestand, neben diesem aber noch organische Produkte enthalten musste, da die Salzmasse beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Flamme brannte und Kohle hinterliess, welche erst beim stärkeren Erhitzen verbrannte. Eine wässrige Lösung dieser Salzmasse nimmt mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine tief rothe Färbung an. Ich glaubte, es könnte dies von Rhodanammonium herrühren, welches etwa bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff entstanden wäre (Knallquecksilber giebt bekanntlich beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Wasser Rhodanammonium nach Kekulé)[1]; wenn man jedoch diese rothe Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln versucht, so bleibt

[1]) Ann. Chem. Pharm. 101, 210.

der Aether vollkommen farblos, während Aether aus einer Rhodaneisenlösung das Rhodaninroth aufnimmt; von gebildeten Rhodanverbindungen konnte also die rothe Färbung nicht herrühren. Vielfache Versuche, durch die verschiedensten Lösungsmittel das organische Produkt vom Salmiak zu trennen, führten zu keinem Resultate, da das Verhalten gegen Lösungsmittel bei beiden gleich war. Unter der Annahme, dass das organische Produkt eine Säure sei, welche als Ammonsalz in der ammoniakalischen Lösung vorhanden, suchte ich durch Uebersättigen mit einer Mineralsäure jene frei zu machen und durch Ausschütteln mit Aether zu extrahiren. Dieser Versuch war von Erfolg begleitet. Ich benutzte nun sogleich die ammoniakalische, noch Quecksilbersalz enthaltende Flüssigkeit, um alle durch Schwefelwasserstoff eventuell veranlassten Zersetzungen auszuschliessen. Es wurde folgendermaassen verfahren:

Die rothgelbe ammoniakalische Lösung wurde kurze Zeit gekocht, um den grössten Theil des freien Ammoniaks zu verjagen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich eine geringe Menge eines quecksilberhaltigen, explosiven Salzes aus, welches durch seine Eigenschaften als Knallquecksilber erkannt wurde. Da beim Verdunsten der ursprünglichen Aetherlösung niemals Knallquecksilber erhalten wurde, so ist anzunehmen, dass dieses erst nach dem Eintragen in Ammoniak sich wieder regenerirt habe. Die erkaltete, vom ausgeschiedenen Knallquecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt — sie nimmt hierbei eine hellgelbe Farbe an —, mit Aether vielfach ausgeschüttelt, dieser im Scheidetrichter abgehoben und aus dem Wasserbade abdestillirt. Die ersten Ausschütterungen hinterlassen eine stark gelb gefärbte Salzmasse von stechendem Geruch, die letzten eine weisse, geruchlose Salzmasse. Es schien hier ein Gemisch verschiedener Produkte vorzuliegen, von denen das eine (gelbe) in Aether leichter löslich war. Ich brachte eine grössere Menge derartig gewonnener fester Rückstände zusammen, rieb die Masse mit Aether an, brachte alles auf ein trocknes Filter und wusch die zurückbleibende gelbliche Salzmasse mit Aether auf diesem

aus. Der ablaufende Aether war zuerst stark gelb gefärbt und wurde nach und nach farblos, das färbende Produkt liess sich also durch Aether extrahiren. Die auf dem Filter verbleibende Salzmasse hatte eine nur schwach gelbe Farbe. Die Aetherlösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine dicke, gelbe, syrupartige Masse, welche nicht zur Krystallisation zu bringen war; ich werde über dieses Produkt unten berichten.

Die auf dem Filter gesammelte Salzmasse enthielt noch etwas Salmiak, welcher von dem wasserhaltigen Aether in Spuren aufgenommen worden war, und auch eine Spur von Quecksilbersalz. Die Salzmasse wurde in absolutem Alkohol gelöst, wobei der grösste Theil des Salmiaks zurückblieb, und mit etwa dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers versetzt, wodurch die letzten Spuren desselben ausgeschieden wurden. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt; beim Erkalten gestand der Inhalt der Schale zu einem nicht deutlich krystallinischen, körnigen Magma. Ich rührte mit etwas kaltem absolutem Alkohol an, filtrirte die Flüssigkeit ab und brachte die Salzmasse auf Gypsplatten, um die Mutterlauge vollständig abzusaugen. Auf den Gypsplatten verblieb nach dem Trocknen ein gelblichweisses, lockeres Pulver, welches sich in den meisten Fällen bereits quecksilberfrei erwies. Durch mehrmalige Wiederholung des Umkrystallisirens aus absolutem Alkohol und Absaugen auf Gypsplatten erhielt ich die Substanz als weisses Pulver von schwach gelblichem Scheine. Die Substanz schmilzt nicht, sondern brennt, auf dem Platinblech erhitzt, mit gelber Flamme unter Zurücklassung von Kohle, welche dann bei stärkerem Glühen verbrennt. Sie besitzt saure Reaction und zersetzt in wässriger Lösung Carbonate, erweist sich also als Säure. Dieselbe besitzt gleiche empirische Zusammensetzung, wie die Fulminursäure, weicht jedoch in den für diese charakteristischen Reactionen bedeutend ab, so dass sie nicht mit dieser verwechselt werden kann. Ich belege dieselbe mit dem Namen Isofulminursäure.

Isofulminursäure, $C_3H_3N_3O_3$.

In Wasser ist dieselbe sehr leicht löslich und wird beim Verdampfen der Lösung als eine undeutlich krystallinische Masse erhalten. In absolutem Alkohol ist sie ebenfalls leicht löslich, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung erhält man sie als lockeres, weisses Pulver. Die wässrige, selbst sehr verdünnte Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen amorphen, weissen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist, in kochendem Wasser sich sehr schwer löst. Mit Kupferammonlösung giebt sie keine Verbindung, mit Bleiacetat und basischem Bleiacetat giebt sie keine Niederschläge, desgleichen nicht mit Quecksilberchlorid.

Analysen:

0,3448 Grm. Subst. gaben 0,0815 Grm. H_2O und 0,3543 Grm. CO_2, entspr. 2,63 % H und 28,02 % C.

0,2550 Grm. Subst. gaben 0,0601 Grm. H_2O und 0,2610 Grm. CO_2, entspr. 2,62 % H und 27,91 % C.

0,142 Grm. Subst. gaben 40,4 Ccm. N bei 730 Mm. Bar. und 9° Temp., entspr. 32,84 % N.

		Gefunden.		Berechnet.
Procente	C	28,02	27,91	27,91
„	H	2,63	2,62	2,33
„	N	32,84	—	32,55

Isofulminursaures Silber, $C_3H_2N_3O_3 . Ag$.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Isofulminursäure oder deren Ammonsalz Silbernitratlösung, so entsteht sofort ein starker, weisser, amorpher Niederschlag; auch der in verdünnten Lösungen entstehende Niederschlag ist amorph. In kochendem Wasser ist derselbe etwas löslich und krystallisirt dann beim Erkalten der Lösung wieder aus und zwar in feinen, weissen Nadeln. Dieses Silbersalz ist in kaltem Wasser völlig unlöslich; denn löst man den durch Auswaschen vom überschüssigen Silbernitrat völlig befreiten Niederschlag in kochendem Wasser, filtrirt und lässt auskrystallisiren, so wird die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure kaum getrübt. Es ist in etwa 100 Theilen kochenden Wassers löslich. Er-

hitzt man die vollkommen trocknen Krystalle auf dem Platinblech, so zersetzen sie sich unter schwacher Verpuffung und Hinterlassung von metallischem Silber. Im diffusen Licht sind die Krystalle beständig, im directen Sonnenlicht schwärzen sie sich.

Die Silberbestimmung des krystallisirten Salzes ergab folgende Werthe:

0,4240 Grm. Subst. gaben 0,256 Grm. AgCl, entspr. 45,43 % Ag.
0,2395 „ „ „ 0,145 „ „ „ 45,55 „ „
Die Formel $C_3H_3N_3O_3 . Ag$ verlangt 45,75 % Ag.

Isofulminursaures Ammon, $C_3H_2N_3O_3 . NH_4$.

Dampft man die Säure mit überschüssigem wässrigen Ammoniak zur Trockne ein, so resultirt eine Salzmasse, welche in kaltem Wasser leicht, noch leichter in heissem löslich ist. Das Salz ist schwer in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten, man muss die Lösung ziemlich weit eindampfen, worauf sie dann zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Nach dem Absaugen auf Gypsplatten und Trocknen erhält man das Salz als ein weissliches Pulver von gleichem Aussehen, wie die freie Säure selbst. Die beim langsamen Verdunsten der Lösung auf einem Objectträger entstehenden Kryställchen erscheinen unter dem Mikroskop als rhombische Prismen. In Alkohol ist das Salz schwerer löslich, als in Wasser. Löst man es in heissem Alkohol auf, so scheidet es sich beim Erkalten der concentrirten Lösung als Krystallpulver aus. Diese Krystalle erscheinen, unter dem Mikroskop betrachtet, ebenfalls als rhombische Prismen. Mit Silbernitrat giebt die Lösung des Ammonsalzes denselben Niederschlag, wie die der freien Säure.

Zur Analyse wurde das aus Alkohol krystallisirte Salz verwendet.

0,1405 Grm. Subst. gaben 0,0573 Grm. H_2O und 0,1270 Grm. CO_2, entspr. 4,53 % H und 24,64 % C.

0,166 Grm. Subst. gaben 56,4 Ccm. N bei 11° und 731 Mm. Bar., entspr. 38,93 % N.

	Gefunden.	Berechnet.
Prozente C	24,64	24,66
„ H	4,53	4,11
„ N	38,93	38,36

Isofulminursaures Barium, $(C_3H_2N_3O_3)_2Ba$.

Dieses Salz erhält man durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Eindampfen beim Erkalten der concentrirten Lösung in kleinen rhombischen Tafeln. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen die spitzen Winkel der Tafeln abgerundet, so dass die Krystalle den wetzsteinartigen Formen der Harnsäure äusserst ähnlich erscheinen. In heissem Wasser ist das Salz ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol ist es nicht merklich löslich.

0,3667 Grm. Substanz gaben 0,2150 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 34,47 % Ba.

Für die Formel berechnen sich 34,86 % Ba.

Bei Betrachtung der eben beschriebenen Salze der Isofulminursäure springt der Unterschied zwischen ihr und der Fulminursäure deutlich in's Auge. Sie unterscheidet sich noch wesentlich darin von dieser, dass beim Kochen mit ammoniakalischer Kupferlösung durchaus kein schwer, resp. unlösliches Doppelsalz gebildet wird. Kocht man Fulminursäure mit ammoniakalischer Kupferlösung, so krystallisiren beim Erkalten die charakteristischen dunkelblauen Prismen der Kupferoxydammondoppelverbindung aus. Selbst nach mehreren Tagen hatte beim Versuch mit meiner Säure eine krystallinische Ausscheidung nicht stattgefunden. Ferner unterscheidet sie sich durch die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes selbst in kochendem Wasser, da fulminursaures Silber zwar in kaltem Wasser etwas schwer, in kochendem aber sehr leicht löslich ist; das Ammonsalz der Isofulminursäure ist äusserst leicht löslich in Wasser und schwierig krystallinisch zu erhalten, während das fulminursaure Ammon aus Wasser in prachtvollen, glänzenden Krystallen anschiesst. Fulminursäure wird durch basisches Bleiacetat voluminös weiss gefällt, während Isofulminursäure mit diesem durchaus keinen Niederschlag giebt.

Ich halte es für leicht möglich, dass auch bei der gewöhnlichen, von Liebig mitgetheilten Darstellung der Fulminursäure, resp. des Ammonsalzes — durch Kochen von

Knallquecksilber mit Chlorammoniumlösung — neben dieser die Isofulminursäure mit entsteht, und dass das Ammonsalz wegen seiner Aehnlichkeit mit Chlorammonium gegen Lösungsmittel und seiner unbedeutenden Krystallisirfähigkeit sich der Aufmerksamkeit entzogen hat. Dasselbe würde in der Mutterlauge von der Ammonfulminuratbereitung enthalten sein; durch Uebersättigen mit Säure und Extrahiren mit Aether würde dann eventuell die Säure erhalten werden. Ich beabsichtige, Versuche darüber anzustellen.

Die syrupartige gelbe Masse, welche beim Verdampfen des Aetherauszuges, wie früher erwähnt, zurückblieb, war nicht zur Krystallisation zu bringen; doch schieden sich nach langem Stehen am Rande des Schälchens Krusten aus. Um diesen allem Anschein nach etwas schwerer löslichen Körper von dem anderen zu trennen, strich ich die ganze Masse in dünner Lage auf eine Glasplatte, um mehr Oberfläche für die Verdunstung zu bieten. Nach etwa 36 Stunden war die Masse auf der Platte eingetrocknet, ich schabte dieselbe ab und rieb wieder mit Aether an, um den leichter löslichen Theil zu entfernen.

Die Aetherlösung filtrirte ich vom Ungelösten ab und trocknete die erhaltene Salzmasse auf einer Gypsplatte. Durch Auflösen in absolutem Alkohol, Eindampfen und Absaugen auf Gypsplatten suchte ich das Produkt zu reinigen. Es stellte so eine gelblich weisse Masse dar, welche sich leicht in Wasser löste, und deren Lösung mit Bleiacetat und mit Silbernitrat gelbliche Niederschläge gab, welche sich beim Kochen mit Wasser nur zum Theil lösten. Die Analysen der Substanz, sowie die Blei- und Silberbestimmungen des Blei- und des Silberniederschlages führten zu keinen übereinstimmenden Resultaten; allem Anschein nach lag hier nur ein Gemisch von Isofulminursäure und dem in Aether leicht löslichen Körper vor.

Die vom Ungelösten abfiltrirte Aetherlösung blieb nach dem Verdampfen nach wie vor dickflüssig; sie enthielt noch Spuren von Quecksilbersalz und reagirte sauer. Ich dampfte die Masse mit wässriger Ammonflüssigkeit ein, löste in

Wasser und filtrirte von den geringen Ausscheidungen ab. Das Filtrat war vollständig quecksilberfrei; es blieb nach dem Eindampfen erst längere Zeit dickflüssig, beim Abkühlen mit Eis und Rühren mit einem Glasstabe gestand die Flüssigkeit plötzlich zu einer klein-krystallinischen Masse. Die Kryställchen erwiesen sich unter dem Mikroskop als kleine Nadeln von rhombischem Querschnitt. Ich saugte die Mutterlauge mit einer Gypsplatte ab und erhielt so ein schwach gelbliches Pulver, welches nach nochmaligem Auflösen, Abdampfen und Absaugen völlig weiss wurde. Leider verblieb nach der Reinigung nur sehr wenig von der Substanz, doch war die Menge hinreichend, um einige Reactionen damit anzustellen und Analysen auszuführen. Die Substanz löst sich leicht in Wasser, und diese Lösung giebt mit Silbernitrat und mit Bleiacetat weisse Niederschläge, welche sich in kochendem Wasser nicht merklich lösen. Kupfersulfat giebt einen hellgrünen Niederschlag, ammoniakalische Kupferlösung einen graugrünen Niederschlag, beim Kochen wird etwas Oxydul ausgeschieden. Die am meisten charakteristische Reaction ist die gegen Eisensalze. Ein kleines Körnchen in Wasser gelöst giebt mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine tief blutrothe bis braunrothe Färbung; die Reaction ist fast ebenso empfindlich, wie die der Rhodansalze.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2090 Grm. Substanz gaben 0,0830 Grm. H_2O und 0,1730 Grm. CO_2, entsprech. 4,41 % H und 22,57 % C.

0,290 Grm. Substanz gaben 108,4 Ccm. N bei 730 Mm. Bar. und 8° Temp., entsprech. 43,33 % N.

Hieraus berechnet sich die Formel: $C_3H_7N_4.O_3$.

		Gefunden.	Berechnet.
Procente	C	22,57	22,36
„	H	4,41	4,35
„	N	43,33	43,47

Diese Verbindung würde sich eventuell als das Ammonsalz einer Amidofulminursäure auffassen lassen:

$$C_3H.NH_2.N_3O_3.NH_4.$$

Da ich aber wegen Mangels an Material eine Controlanalyse nicht ausführen konnte, so entbehren die angeführten Zahlen der erforderlichen Sicherheit.

Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Knallquecksilber.

Knallquecksilber wurde in feuchtem Zustande in kleinen Portionen in eine wässrige Lösung von Rhodanwasserstoffsäure eingetragen. Die Säure war durch Destillation von Rhodankalium mit verdünnter Schwefelsäure und nachträgliches Erwärmen — zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, Schwefelkohlenstoffs und der Cyanwasserstoffsäure — dargestellt. Das Knallquecksilber löst sich zunächst unter geringer Gasentwickelung auf, nach und nach bei weiterem Eintragen erwärmt sich die Flüssigkeit sehr stark, es scheidet sich etwas Schwefelquecksilber und Persulfocyansäure aus, und es entweichen reichlich Kohlensäure und Ammoniak. Es wurde mit dem Eintragen des Knallquecksilbers fortgefahren, bis die Reaction vorüber war, das heisst, bis das eingetragene Salz unangegriffen auf dem Boden des Kolbens liegen blieb. Hierauf wurde die Flüssigkeit durch Filtriren vom überschüssigen Knallquecksilber, ausgeschiedenen Schwefelquecksilber und von der Persulfocyansäure getrennt und auf dem Wasserbade etwas concentrirt. Nach kurzer Zeit beginnt eine Ausscheidung von weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche zuweilen durch gleichzeitig ausgeschiedenes Schwefelquecksilber verunreinigt sind. Dieselben wurden abfiltrirt, auf dem Filter völlig ausgewaschen und getrocknet. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zeigen sie ganz das Verhalten des Quecksilberrhodanids. Durch die Analyse einer nicht mit Schwefelquecksilber verunreinigten Portion wurden sie in der That als Rhodanquecksilber erkannt.

0,640 Grm. Subst. gaben 0,4707 Grm. HgS, entspr. 63,40 % Hg.
0,452 „ „ „ 0,3298 „ „ „ 62,9 „ „
Rhodanquecksilber enthält 63,29 % Hg.

Die vom Rhodanquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft; nach dem Erkalten erstarrte sie zu einer weissen, strahligen Krystallmasse, welche gewöhnlich noch durch etwas ausgeschiedenes Schwefelquecksilber verunreinigt war. Durch

nochmaliges Auflösen, Filtriren und Krystallisiren wurde die Substanz gereinigt. Beim langsamen Verdunsten der weniger concentrirten Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure erhält man die Verbindung in wohl ausgebildeten, wasserhellen Krystallen, welche äusserst hygroskopisch sind. Dieselben erwiesen sich als Doppelverbindung von Rhodanquecksilber mit Rhodanammonium von der Formel:

$$Hg(CNS)_2 + 2(NH_4CNS).$$

Analysen:

0,632	Grm.	Subst.	gaben	0,309	Grm.	HgS,	entspr.	42,14 % Hg.
0,6085	„	„	„	0,3015	„	„	„	42,71 „ „
0,5830	„	„	„	1,158	„	$BaSO_4$,	„	49,41 „ CNS.
0,3844	„	„	„	0,6657	„	„	„	49,55 „ „

	Gefunden.		Berechnet.
Procente H	42,13	42,71	42,74
„ CNS	49,41	49,55	49,57

Die Bestimmung des Schwefels als $BaSO_4$ wurde in der Weise vorgenommen, dass die Substanz in einem geräumigen Tiegel mit Kalilauge übergossen und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet wurde; hierauf wurde zur Trockne verdampft, in der Muffel bis zur vollständigen Zersetzung des Chlorats in Chlorid geglüht, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Versetzt man die concentrirte Lösung des Rhodanammonquecksilberdoppelsalzes mit wässriger Ammonflüssigkeit, so scheiden sich bald weisse, glänzende Blättchen — und beim Concentriren der Flüssigkeit farblose, längliche Krystalltafeln aus, die beim Liegen an feuchter Luft sich mit einem gelben Pulver überziehen, beim Trocknen über Schwefelsäure aber sich weisslich trüben, indem sie zu verwittern scheinen. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich sofort ein gelbes Pulver ab, welches sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder löst. Die erhaltenen farblosen Blättchen erwiesen sich als identisch mit dem von Fleischer[1]) durch directes Eintragen von Quecksilberoxyd in Rhodan-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 179, 225.

ammoniumlösung erhaltenen Quecksilberammoniumrhodanid. Fleischer schlug für diese Verbindung die Formel vor: $4\,HgC_2N_2S_2 + 6\,NH_3 + H_2O$. Auch die von mir erhaltenen analytischen Resultate stimmen mit dieser Formel überein. Vergl. auch Claus[1]) über diese Verbindungen.

Analysen:

0,4568 Grm. Subst. gaben 0,3030 Grm. HgS, entspr. 57,18 % Hg.
0,6395 „ „ „ 0,4230 „ „ „ 57,01 „ „
0,5010 „ „ „ 0,6640 „ $BaSO_4$, entspr. 18,20 % S = 32,99 % CNS.
0,606 Grm. Subst. gaben 0,8020 Grm. $BaSO_4$, entspr. 18,17 % S = 32,93 % CNS.

	Gefunden.		Berechnet.
Procente Hg	57,18	57,01	57,05
„ CNS	32,99	32,93	33,09

Das Verhalten der Verbindung, sich an feuchter Luft in einen gelben, pulverigen Körper zu verwandeln, stimmt ebenfalls mit den Angaben Fleischer's überein. Den gelben Körper bezeichnet er als Quecksilberoxyrhodanid und erläutert seine Zusammensetzung durch die Formel:

$$SNC\text{-}Hg\text{-}O\text{-}Hg\text{-}O\text{-}Hg\text{-}O\text{-}Hg\text{-}CNS,$$

wonach man ihn einfach als basisches Salz:

$$Hg(CNS)_2 + 3\,HgO$$

aufzufassen hätte.

Philipp[2]), welcher sich ebenfalls mit diesen Doppelsalzen beschäftigt hat, betrachtet die Verbindung als Doppelsalz von Quecksilberoxyd mit Merkurammoniumrhodanid von der Zusammensetzung: $N(H_2Hg)CNS + HgO$.

Als Stütze für diese Ansicht dient wesentlich der Umstand, dass er mehr Stickstoff bei der Analyse erhielt, als der Bindung des Schwefels zu CNS entsprechen würde. Die Quecksilber- und Schwefelbestimmungen sind allein nicht maassgebend, da die Procentgehalte bei beiden Auffassungen unerheblich differiren. Ich muss mich der Ansicht Philipp's

---

[1]) Dies. Journ. 15, 431.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 180, 341, u. Pogg. Ann. 131, 86.

anschliessen, da auch ich bei der Stickstoffbestimmung mehr Stickstoff erhielt.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

0,3700 Grm. Subst. gaben 0,3526 Grm. HgS, entspr. 82,16 % Hg.
0,4514 „ „ „ 0,430 „ „ „ 82,12 „ „
0,5310 „ „ „ 0,240 „ $BaSO_4$ „ 6,20 „ S.
0,1630 „ „ „ 8,8 Ccm. N bei 726 Mm. Bar. und 9° Temp., entspr. 6,19 % N.

0,4727 Grm. Subst. gaben 25,5 Ccm. N bei 724 Mm. Bar. und 10° Temp., entspr. 6,15 % N.

	Gefunden:	
Procente Hg	82,16	82,12
„ N	6,19	6,15
„ S	6,20	—

Berechnet für $N(H,Hg)CNS + HgO$.

Procente Hg	81,63
„ N	5,71
„ S	6,53

Nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff — sowohl aus der Lösung der ursprünglich erhaltenen, als auch der durch Zusatz von Ammoniak entstandenen Verbindung — verblieb nach dem Eindampfen Rhodanammon. Zur Controle habe ich die Rhodanwasserstoffsäure als Rhodansilber bestimmt.

0,3240 Grm. Substanz gaben 0,701 Grm. $AgCNS$, entsprechend 75,58 % CNS.

0,3030 Grm. Substanz gaben 0,6560 Grm. $AgCNS$, entsprechend 75,70 % CNS.

Rhodanammonium enthält 76,31 % CNS.

Der etwas niedrigere Befund erklärt sich durch die Hygroskopität des Salzes.

Durch die Einwirkung der Rhodanwasserstoffsäure auf Knallquecksilber bildet sich demnach: Kohlensäure, Rhodanammonium und Rhodanquecksilber, und diese letzteren vereinigen sich zu einem Doppelsalz.

In Formeln ausgedrückt ist die Umsetzung folgende:

$$C_2HgN_2O_2 + 4HCNS + 2H_2O = 2CO_2 + Hg(CNS)_2 + 2NH_4CNS.$$

Einwirkung von Rhodanammonium auf Knallquecksilber.

Da Rhodanwasserstoffsäure das Knallquecksilber in anderer Weise zersetzte, als Chlorwasserstoffsäure, so untersuchte ich, ob auch Rhodanammonium in der Art der Einwirkung von den Chloralkalien abwiche.

In eine auf 60° erwärmte Lösung von 100 Grm. Rhodanammonium in 600 Grm. Wasser wurde Knallquecksilber in kleinen Portionen eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei bis fast zum Sieden, trübt sich unter Abscheidung einer geringen Menge Schwefelquecksilber und eines gelben, pulverigen Körpers, und es entweichen Ströme von Kohlensäure und Ammoniak. Das Eintragen des Quecksilbersalzes wurde fortgesetzt, bis plötzlich eine starke Ausscheidung des gelben Produktes erfolgte; hierauf wurde die Flüssigkeit von dem Ausgeschiedenen abfiltrirt. Es waren auf diese Weise 175 Grm. feuchten (entsprechend 125 Grm. trocknen) Knallquecksilbers eingetragen worden.

Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Consistenz eines dünnen Syrups und Erkalten derselben resultirt eine strahlige, etwas hygroskopische, noch mit ausgeschiedenem Schwefelquecksilber durchsetzte Krystallmasse. Bei dem Versuche, diese Masse wieder aus Wasser umzukrystallisiren, schied sich beim Auflösen eine grosse Menge eines amorphen Produktes ab, welches wesentlich die Eigenschaften des Rhodanquecksilbers zeigte. Nach dem Abfiltriren des Ausgeschiedenen und Einengen des Filtrates resultirte eine in feinen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche nach Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrates fulminursaures Ammon hinterliess.

Die erst erhaltene quecksilberhaltige Verbindung erwies sich als Doppelsalz von fulminursaurem Ammoniak mit Rhodanquecksilber von der Zusammensetzung:

$$3(HgC_2N_2S_2)\,2(C_3H_3N_3O_3NH_4).$$

Die Verbindung schmilzt bei 150° und ähnelt in ihrem Aussehen sehr dem fulminursauren Ammoniak.

Analysen:

0,4860 Grm. Subst. gaben 0,244 Grm. HgS, entspr. 43,37 % Hg = 68,37 % $HgC_2N_2S_2$.

0,544 Grm. Subst. gaben 0,273 Grm. HgS, entspr. 43,26 % Hg = 68,35 % $HgC_2N_2S_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
Procente $Hg(CNS)_2$	68,37	68,39
	68,35	

Versucht man diese Verbindung aus Wasser umzukrystallisiren, so scheidet sich wieder Rhodanquecksilber, diesmal in völlig reinen weissen Blättchen, aus, und es krystallisirt aus dem Filtrat nach dem Eindampfen eine der vorhergehenden, im Aussehen völlig gleichende Verbindung von der Zusammensetzung: $HgC_2N_2S_2, C_3H_3N_3O_3NH_4$. Dieselbe schmilzt bei 161°.

Analysen:

0,5470 Grm. Subst. gaben 0,2570 Grm. HgS, entspr. 40,50 % Hg = 63,99 % $HgC_2N_2S_2$.

0,6620 Grm. Subst. gaben 0,3091 Grm. HgS, entspr. 40,25 % Hg = 63,59 % $HgC_2N_2S_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
Procente $HgC_2N_2S_2$	63,99	64,07
	63,59	

Auch das abgeschiedene Rhodanquecksilber wurde analytisch als solches nachgewiesen:

0,532 Grm. Subst. gaben 0,3886 Grm. HgS, entspr. 62,97 % Hg. $HgC_2N_2S_2$ verlangt 63,29 % Hg.

Löst man die Verbindung $HgC_2N_2S_2, C_3H_3N_3O_3NH_4$ wieder in Wasser auf, so scheidet sich abermals Rhodanquecksilber ab, und es resultirt beim Verdampfen eine Verbindung von 3 Mol. Fulminurat und 2 Mol. Quecksilberrhodanid. Diese Verbindung schmilzt bei 156°.

0,3410 Grm. Subst. gaben 0,148 Grm. HgS, entspr. 37,41 % Hg = 59,108 % $HgC_2N_2S_2$.

0,5490 Grm. Subst. gaben 0,2380 Grm. HgS, entspr. 37,36 % Hg = 59,03 % $HgC_2N_2S_2$.

Der Formel $2(HgC_2N_2S_2)3(C_3H_3N_3O_3NH_4)$ entsprechen 59,06 % $HgC_2N_2S_2$.

Bei fortgesetztem Auflösen und Umkrystallisiren resultiren unter Abscheidung von Rhodanquecksilber wieder neue

Verbindungen, welche sich nur durch ihren geringeren Gehalt an Rhodanquecksilber von den vorhergehenden unterscheiden.

Wie bereits erwähnt, erhält man nach dem Entfernen des Quecksilbers fulminursaures Ammon. Es ist zunächst durch eine geringe Menge Persulfocyansäure, herrührend von der Zersetzung der frei gewordenen Rhodanwasserstoffsäure, etwas gelb gefärbt, wird aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten. Es wurde durch die Analyse des charakteristischen Silbersalzes und des durch seine Schwerlöslichkeit besonders ausgezeichneten Kupfersalzes:

$$Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 4NH_3$$

identificirt.

Analysen:

1. Fulminursaures Ammon.

0,510 Grm. Substanz gaben 0,4561 Grm. CO_2 und 0,1980 Grm. H_2O, entsprechend 24,39 % C und 4,31 % H.

0,4930 Grm. Substanz gaben 0,4425 Grm. CO_2 und 0,1890 Grm. H_2O, entsprechend 24,48 % C und 4,25 % H.

0,1655 Grm. Substanz gaben 55 Ccm. N bei 740 Mm. Bar. und 12° Temp., entsprechend 38,38 % N.

0,1620 Grm. Substanz gaben 54,2 Ccm. N bei 740 Mm. Bar. und 12° Temp., entsprechend 38,64 % N.

		Gefunden.		Berechnet.
Procente	C	24,39	24,48	24,66
„	H	4,31	4,25	4,11
„	N	38,38	38,64	38,36

2) Fulminursaures Silber.

0,820 Grm. Subst. gaben 0,4961 Grm. AgCl, entspr. 45,53 % Ag.
0,843 „ „ „ 0,5053 „ „ „ 45,38 „ „
0,382 „ „ „ 60,5 Ccm. N bei 730 Mm. Bar. und 12° Temp., entsprechend 18,04 % N.

		Gefunden.		Berechnet.
Procente	Ag	45,53	45,38	45,76
„	N	18,04	—	17,79

Die gelbe, pulverige Substanz, welche sich, vermischt mit etwas Schwefelquecksilber, beim Eintragen des Knallquecksilbers in Rhodanammonlösung ausgeschieden hatte, erwies sich als Merkurammoniumoxyrhodanid, — derselbe

Körper, welcher bereits bei Gelegenheit der Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure erwähnt wurde. Von verdünnter ammoniakalischer Rhodanammonlösung wird das gelbe Produkt beim Erwärmen leicht aufgelöst, das Schwefelquecksilber bleibt zurück. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das Merkurammoniumrhodanid aus, welches durch Behandeln mit Wasser wieder das Oxyrhodanid abscheidet. Die Entstehung dieses Salzes erscheint nicht wunderbar, da bei der Zersetzung des Knallquecksilbers Rhodanquecksilber gebildet wird, welches sich mit dem überschüssigen Rhodanammon, dem frei werdenden Ammoniak und dem abgeschiedenen Quecksilberoxyd vereinigt. Die Bildung des fulminursauren Ammons kann man sich durch folgende Formeln versinnlichen:

$$2(C_2N_2O_2Hg) + 2H_2O + 2CNSNH = C_4H_7N_3O_3NH_4 + HgC_2N_2S_2 + HgO + CO_2 + 2NH_3.$$

Die Ergebnisse der in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche sind, kurz gefasst, folgende:

1) Wässrige Salzsäure zersetzt das Knallquecksilber unter Bildung von salzsaurem Hydroxylamin und Ameisensäure. Beide Stickstoffatome werden in Hydroxylamin übergeführt. Diese Reaction spricht gegen die Auffassung der Knallsäure als Nitroacetonitril, indem für Ueberführung des Stickstoffs eines Cyans in Hydroxylamin Analogieen nicht vorliegen. Je nach der Annahme des Radicals $-N\equiv C$ oder $-C\equiv N$ sollte man die Bildung von Methylamin und Ameisensäure oder von Ammoniak und Essigsäure erwarten.

2) Wässrige Rhodanwasserstoffsäure zersetzt das Knallquecksilber unter Bildung von Rhodanammonium und Kohlensäure.

Diese Zersetzung ist der vorigen analog, nur giebt die Unbeständigkeit des rhodanwasserstoffsauren Hydroxylamins zur Bildung von Ammonsalz Veranlassung.

Das Gleiche beobachtet man bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und zum Theil auch bei der der Bromwasserstoffsäure.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 235 u. 236.

Auch diese Reaction spricht nicht für das Vorhandensein von Cyan.

3) Die freie Knallsäure scheint, nach den Ergebnissen der Einwirkung trockner Salzsäure, nicht existenzfähig zu sein, indem das im Aether gelöste Produkt, nach dem Verdunsten dieses, selbst im Vacuum totale Zersetzung erleidet. Dass diese ätherische Lösung nach dem Eintragen in Alkalilauge und nachherigem Destilliren kein Methylamin liefert, spricht ebenfalls gegen die Annahme, dass die Knallsäure sich von dem Methylcyanid ableitet.

4) Rhodanammonium wirkt in gleicher Weise auf Knallquecksilber, wie die Chloralkalien, nämlich unter Bildung von fulminursaurem Salz. Die Einwirkung ist jedoch eine energischere, indem sich die Flüssigkeit in diesem Falle selbst erwärmt, während man bei der Darstellung mittelst Chloralkalien längere Zeit stark kochen muss.

Bemerkenswerth ist, dass beim Eintragen der ätherischen Lösung des durch Salzsäure erhaltenen Produktes in Ammoniak — also unter ähnlichen Umständen, wie bei der Darstellung des gewöhnlichen Ammonfulminurates — die gewöhnliche Fulminursäure gar nicht entsteht, sondern eine ihr isomere Säure; es muss also in diesem oder jenem Falle eine Umlagerung stattgefunden haben.

Tübingen, Schloss-Laboratorium, Mai 1884.

Ueber die Vertheilung des Blutfarbstoffs zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff; ein Beitrag zur Lehre von der chemischen Massenwirkung;

von

G. Hüfner.

Vor etwa einem Jahre habe ich zusammen mit Herrn R. Külz in diesem Journale[1]) eine Reihe von Versuchen

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 256–269.

mitgetheilt, die wir in der Absicht unternommen hatten, etwas über das jeweilige Verhältniss zu erfahren, in welchem sich Sauerstoff und Kohlenoxyd in eine bestimmte Quantität Blutfarbstoff theilen, wenn Luft von bekanntem, in den einzelnen Versuchen aber wechselndem Kohlenoxydgehalte mit einer wässrigen Lösung des Farbstoffs geschüttelt wird. Wir hatten die schon damals mit Hülfe des Spectrophotometers ermittelten Zahlen auf ihre Uebereinstimmung mit der Theorie der chemischen Massenwirkung von Guldberg und Waage geprüft und allerdings gefunden, dass der Verlauf der von uns gewonnenen Curve dem von der Theorie geforderten einigermaassen ähnlich sei, hatten uns aber doch nicht verhehlen können, dass die bisherige Uebereinstimmung durchaus noch nicht völlig befriedige, und versprachen uns zunächst einen besseren Erfolg von der Anwendung von Gasgemischen, die nicht aus Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft, sondern aus Kohlenoxyd und reinem Sauerstoffe zusammengesetzt sind.

Ich habe nun wirklich unsere früheren Versuche mit solchen Gasgemischen wiederholt. Wenn aber dabei Resultate gewonnen worden sind, die den Forderungen obengenannter Theorie in der That merklich besser als jene ersten genügen, so liegt der Grund vielleicht weniger in der Wahl eines einfacheren Gasgemenges, als vielmehr 1) in der feineren Herstellung eines bestimmten und bekannten Verhältnisses zwischen den beiden gasigen Componenten, und 2) in der Einführung anderer Voraussetzungen über die Grössen der von beiden Gasen zur Wirkung kommenden „activen Massen".

1.

Zu den beabsichtigten Versuchen mussten Gasgemenge verwendet werden, deren Kohlenoxydgehalt zwischen 4,0 % und 0,1 % variirte. Dergleichen Gemenge von genau bekannter Zusammensetzung lassen sich am besten in einer grossen, etwa 1 Liter fassenden und starkwandigen, gläsernen Kugel herstellen, an welche ein enges, mit einer Theilung versehenes Messrohr angeschmolzen ist (Fig. 1 auf Tafel II). Dieselbe steht aufrecht in einer Quecksilberwanne

und wird durch eine feste, aus Eichenholz gefügte Bank, deren horizontales Stück einen entsprechenden Ausschnitt besitzt, hinreichend unterstützt und in sicherer Stellung erhalten.

Da der Kugelinhalt bis zum Theilstriche 0 genau bestimmt, das senkrecht stehende und getheilte Röhrenstück aber sorgfältig calibrirt ist, so erfolgt nicht nur die Bestimmung der eingeführten und bis zur Skala reichenden Gasvolume nach allen Regeln der Gasometrie, sondern gelingt auch die Abmessung noch sehr geringer Gasmengen, welche zu einem in dem Behälter bereits vorhandenen und gemessenen Volumen hinzugefügt wurden. An ihrem oberen Ende trägt die Kugel ein mit einem fein eingeschliffenen Hahne versehenes Ansatzröhrchen, durch welches die leichte Entnahme einer Gasprobe möglich ist. Damit dies unter dem nöthigen Drucke geschehe, wird das unter Quecksilber befindliche Ende des Messrohres durch einen Schlauch mit einer Quecksilber enthaltenden Druckflasche in Verbindung gesetzt, die seitlich auf einem sicheren Dreifusse ruht (Fig. 2 auf Tafel II).

Der von der Druckflasche ausgehende Schlauch ist zu diesem Zwecke mit seinem vorderen Ende über ein umgebogenes Röhrchen gezogen, welches seinerseits einen genau in die Mündung des Messrohres passenden Kautschukstopfen durchbohrt. Um den Schlauch ist ferner eine starke Schraubenklemme gelegt, durch welche der Druck des Quecksilbers bequem regulirt werden kann.

2.

In unserer früheren Mittheilung waren wir von der Voraussetzung ausgegangen, dass, wenn in einem abgeschlossenen Raume eine Blutfarbstofflösung mit einem Gemische der beiden Gase geschüttelt wird, jedesmal die Gesammtmengen der auf einander wirkenden Körper (Hb-O_2, Hb-CO, O_2 und CO), als „active Massen“ zu betrachten seien. Dass namentlich von den beiden Gasen nicht etwa bloss die jeweils vom Wasser absorbirten Mengen in Betracht kommen — eine Annahme, die allerdings wohl die nächst-

liegende ist —, sondern die Summe aller auch ausserhalb der Flüssigkeit befindlichen Theilchen, das schien uns durch die Ueberlegung wahrscheinlich gemacht, dass ja während des Schüttelns die gelösten Farbstofftheilchen ebenso gut und direct mit den freien Gastheilchen in Berührung kommen, wie die Flüssigkeitstheilchen.

Warum, fragten wir uns, sollen sich die Hämoglobinmoleküle die beiden Gase vom Lösungswasser zumessen lassen, während sie doch in der Zeit des Schüttelns Gelegenheit haben, selber und direct zuzugreifen? Es wird also nicht so sehr darauf ankommen, in welchem Verhältnisse die beiden Gase vom Wasser absorbirt werden, als vielmehr darauf, in welcher Zahl und in welchem Mengenverhältnisse sie überhaupt, gleichgültig ob frei oder absorbirt, zugegen sind.

Gegen eine solche Auffassung lassen sich indessen gegründete Einwände erheben.

Man wird zunächst nicht daran zweifeln können, dass Kohlenoxyd und Sauerstoff sich ganz ebenso in das Hämoglobin einer Lösung theilen, und dass zuletzt ein ebensolcher Gleichgewichtszustand eintreten wird, wie in unserem Falle, wenn beide, die Lösung und das aus jenen zwei Gasen zusammengesetzte Gasgemisch, nur längere Zeit hindurch ruhig mit einander in Berührung gelassen werden. Der ganze Vorgang wird nur ein viel langsamerer, der Gleichgewichtszustand erst sehr spät, je nach dem Volumen der Lösung vielleicht erst nach Tagen oder Wochen, erreicht sein. In solchem Falle sind es ohne Zweifel die allmählich vom Lösungswasser aufgenommenen, also absorbirten, Gasmengen, die sich als die „activen Massen" erweisen.

Es wird ferner auf das Endresultat, d. h. auf die endgültige Art der in Rede stehenden Vertheilung, ohne jeglichen bemerkbaren Einfluss sein, ob die in einem offenen Gefässe befindliche ruhende Farbstofflösung — man denke sich nur wenige Cubikcentimeter einer verdünnten Lösung — eine Sauerstoff-Kohlenoxyd-Atmosphäre von nur einem, oder ob sie eine solche von 100 oder 1000 und noch mehr Cubikmetern über sich hat.

Die absoluten Mengen der frei vorhandenen Gase wer-

den also dabei nicht in Frage kommen; nur auf die Partiardrücke der einzelnen wird es ankommen und auf ihre bezüglichen Absorptionscoëfficienten für das Lösungsmittel des Farbstoffs. Die „active Masse" jedes Gases wird also sein das **Produkt aus seinem Partiardruck, seinem Absorptionscoëfficienten und dem Volumen der Lösung**, das Ganze dividirt durch 760. Ich will die active Masse des Kohlenoxyds im Folgenden mit v_c, diejenige des Sauerstoffs immer mit v_o bezeichnen.

In dem Falle, wo die verfügbaren Gesammt-Gasmengen klein und begrenzt sind, wird die Quantität x der gebildeten Kohlenoxydverbindung auf die Grösse der restirenden Gesammtmengen an Sauerstoff und Kohlenoxyd bereits von merklichem Einflusse sein, und damit werden denn auch die absorbirten Gasmengen von x abhängig. So verhielt es sich in unseren früheren Versuchen (vergl. dies. Journ. [2] 28, 265).

Anders gestaltet sich die Sache, wenn die verfügbaren Gasmengen nicht klein und begrenzt, sondern im Verhältnisse zur gebotenen Hämoglobinmenge sehr gross, vielleicht sogar unendlich grosse sind, — wenn z. B. nach obiger Annahme einigen wenigen Cubikcentimetern einer verdünnten Farbstofflösung ein Gasvolumen von 100 oder 1000 Cubikmetern, und zwar von normalem Drucke, gegenübersteht. In solchem Falle wird sich zuletzt, auch bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit, ein Gleichgewichtszustand zwischen x, $Q-x$, v_o und v_c herstellen, bei welchem v_o und v_o als unabhängig von x angesehen werden können.

Man kann nun einen Gleichgewichtszustand r letzteren Art auch rasch, auch bei Schüttelversuchen in einem geschlossenen Apparate, also auch bei Anwendung kleiner und begrenzter Räume, herbeiführen, wenn man das Gasgemisch im Apparate öfter erneuert und zwar so lange, bis sich dasselbe beim Schütteln mit der Lösung nicht mehr verändert. Die für den Gleichgewichtszustand geltende Gleichung lautet alsdann einfach:

$$k v_o x = k' v_c . (Q - x). \tag{1}$$

Daraus erhält man zunächst:

$$\frac{k}{p} = x = \frac{v_e}{v_o} \cdot \frac{Q - x}{x} \tag{2}$$

und

$$x = \frac{Q v_e}{x v_o + v_e}. \tag{3}$$

Man gelangt also gar nicht einmal zu einer Gleichung vom zweiten Grade.

Bei der ganzen Betrachtung ist übrigens vorausgesetzt, dass, wie in unseren früheren Versuchen, die angewandte Farbstoffmenge Q im Anfange sämmtlich in der Form der Sauerstoffverbindung, als sogenanntes Oxyhämoglobin, zugegen sei.

3.

Zu den einzelnen Versuchen diente ein einfacher Schüttelapparat, wie er links, in Fig. 3 auf Tafel II, in den Halter eines eisernen Stativs eingespannt, zu sehen ist. Abtheilung *a* dient zur Aufnahme der Lösung, *b* zu derjenigen des Gases. Vor der Einführung des letzteren wird erst *b*, ebenso wie das Capillarrohr *d* und das mit dem Kautschukschlauche überzogene Röhrenende *r* der Gasbürette *g*, mit ausgekochtem Wasser gefüllt und alsdann Gas aus der letzteren in dem Maasse nach *b* übergeleitet, als Wasser durch den Zweiweghahn *c* und das Röhrchen *e* in die Schale *f* abfliesst. Alle übrigen Manipulationen, namentlich die Feststellung des Druckes unter Anwendung der Gasbürette, ingleichen die Handhabung des Schüttelapparates, dürfen wohl als allgemein bekannt vorausgesetzt oder wenigstens als schon früher[1]) beschrieben hier dieses Mal übergangen werden.

Auch die Entnahme des Gasgemisches aus dem Kugelgasometer bedarf nach Veranschaulichung derselben durch Fig. 2 wohl keiner weiteren Beschreibung. Es sei nur hinzugefügt, dass die Versuche in den Wintermonaten Januar und Februar in einem ungeheizten Raume stattfanden und dass die Lösung durchschnittlich bei einer Temperatur von 9,5° mit dem Gasgemenge geschüttelt ward. Der

---

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 260, und Zeitschr. f. physiolog. Chemie 6, 97.

Raum *a* des Schüttelapparates fasst 87,0 Ccm. bei 12°, der Raum *b* bei der gleichen Temperatur deren 91,0. Da die Concentration der angewandten Farbstofflösung nur wenig um 0,0008 schwankte, so betrug die Gesammtmenge des in *a* vorhandenen Oxyhämoglobins (auf bei 115° getrocknete Substanz berechnet) durchschnittlich 0,07 Grm.; und da ferner das Gasgemisch in jedem Versuche drei Mal erneuert wurde, so waren die auf solche Weise eingeführten absoluten Kohlenoxydgasmengen, auch bei dem geringsten relativen Gehalte des Gemisches an diesem Gas (0,123 %), schon allein viel mehr als genügend, um damit obige Farbstoffmenge vollkommen zu sättigen.

Die Bestimmung der nach beendigtem Schütteln vorhandenen Kohlenoxydhämoglobin- und Sauerstoffhämoglobinmengen geschah wieder auf spectrophotometrischem Wege, weshalb hier auf die frühere Abhandlung[1]) verwiesen sei.

In einigen Fällen kam es vor, dass die Farbstofflösung am Ende des Versuchs leicht und in diffuser Weise getrübt erschien. Solche Versuche waren jedes Mal für die photometrische Untersuchung verloren. Die Trübung rührte, wie sich alsbald herausstellte, von feinen Fettpartikelchen her, die während und infolge des Schüttelns von den Glashähnen losgerissen und in der Flüssigkeit äusserst fein vertheilt worden waren. Die unliebsame Erscheinung wiederholte sich nicht wieder, seitdem ich mir das Hahnfett, statt wie immer bisher aus weissem Wachs und Knochenöl (Klauenfett), aus Wachs und Vaselin bereitete.

4.

In folgender Tabelle I, S. 75, findet man zunächst die Ergebnisse meiner Versuche, so weit sie zur Berechnung von x nothwendig sind.

Führt man die in den Spalten 6, 7, 8 und 9 zusammengestellten Zahlen in die oben abgeleitete Gleichung 2 ein, wonach $x = \frac{v_c}{v_o} \cdot \frac{Q - x}{x}$, so erhält man für x der Reihe nach die in der zweiten Tabelle folgenden Werthe.

---

[1]) A. a. O. S. 260 ff.

Tabelle I.

Versuchs-nummer.	Vol.-Gehalt an CO.	Volum-gehalt an O_2.	Temperat. d. Lösung.	Druck.	v_o	v_c	$Q - x$	x
1	4,20	95,80	9,2	719,4	2,6066	0,09256	0,003067	0,06972
2	3,33	96,67	8,6	733,7	2,7176	0,07571	0,008180	0,06249
3	3,33	96,67	9,2	732,1	2,6770	0,07470	0,011510	0,05947
4	3,33	96,67	9,0	734,5	2,6960	0,07520	0,010410	0,05764
5	1,39	98,71	10,4	716,4	2,6115	0,02768	0,024860	0,04605
6	1,05	98,95	8,5	728,5	2,7670	0,02369	0,02604	0,04195
7	1,05	98,95	8,0	715,9	2,7490	0,02350	0,02549	0,04229
8	0,877	99,123	10,0	720,2	2,6559	0,01905	0,03405	0,03666
9	0,877	99,123	8,3	722,5	2,7608	0,01975	0,03418	0,03678
10	0,877	99,123	9,7	718,8	2,6671	0,01912	0,03344	0,03851
11	0,607	99,393	9,4	715,3	2,6776	0,01325	0,04097	0,03030
12	0,175	99,825	11,1	713,0	2,5934	0,00369	0,05586	0,01816
13	0,123	99,877	10,2	731,4	2,7080	0,00270	0,05103	0,01390
14	0,123	99,877	9,8	730,9	2,7270	0,00272	0,05388	0,01104

Tabelle II.

Versuchs-nummer.	x
1	0,001562
2	0,003646
3	0,005401
4	0,005038
5	0,005721
6	0,005194
7	0,005153
8	0,006662
9	0,006650
10	0,006225
11	0,006693
12	0,004378
13	0,003666
14	0,004826
Mittel =	0,005058

Anstatt = der langen Mittelzahl genügt es, $x = 0{,}005$ zu setzen. Mit Hülfe dieser und der übrigen Versuchszahlen

ergeben sich nun nach Gleichung 3, wonach $x = \frac{Qv_c}{\varkappa v_o + v_c}$, die in Tabelle III, Spalte III, als „berechnet" aufgeführten Zahlenwerthe.

Tabelle III.

Versuchs-nummer.	Q	x	
		berechnet.	gefunden.
1	0,07279	0,06881	0,06972
2	0,07067	0,05992	0,06249
3	0,07098	0,06019	0,05957
4	0,06805	0,05771	0,05764
5	0,07091	0,04817	0,04605
6	0,07098	0,04292	0,04195
7	0,06778	0,04277	0,04229
8	0,07070	0,04166	0,03666
9	0,07096	0,04177	0,03678
10	0,07195	0,04238	0,03851
11	0,07127	0,03545	0,03030
12	0,07402	0,01640	0,01816
13	0,06492	0,01081	0,01390
14	0,06442	0,01072	0,01104

Um eine präcisere Vorstellung von der Genauigkeit der neuen Ergebnisse zu gewinnen, habe ich auch dieses Mal die gefundenen x-Werthe in Procente der zugehörigen Q umgerechnet und den wahrscheinlichen procentischen Fehler der einzelnen Bestimmung von x ermittelt. Zum Vergleiche ist das letztere auch betreffs der in der früheren Arbeit mitgetheilten Resultate geschehen.

Tabelle IV, S. 77, giebt hiervon die vergleichende Zusammenstellung.

Die dieses Mal grössere Uebereinstimmung der gewonnenen Resultate mit den Forderungen der Guldberg-Waage'schen Theorie ist klar. Die Uebereinstimmung würde indessen vielleicht eine noch befriedigendere sein, wenn es sich nicht um einen Kampf zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff, sondern um einen solchen zwischen dem ersten und einem anderen Gase handelte. Denn wer bürgt dafür, dass

Tabelle IV.

x in Procenten von Q.

Frühere Versuche.				Neue Versuche.			
Berechnet.	Gefund.	δ	δ^2	Berechnet.	Gefund.	δ	δ^2
89,6	90,3	+ 0,7	0,49	87,7	95,8	+ 8,1	65,61
87,5	84,9	— 2,6	6,76	84,8	88,4	+ 3,6	12,96
79,0	75,6	— 3,4	11,56	84,8	83,8	— 1,0	1,00
75,2	66,2	— 9,0	81,00	84,8	84,7	— 0,1	0,01
66,1	64,3	— 1,8	3,24	67,9	64,9	— 3,0	9,00
60,2	60,4	+ 0,2	0,04	63,1	61,7	— 1,4	1,96
38,7	50,6	+ 11,9	141,61	63,1	62,4	— 0,7	0,49
36,7	47,0	+ 10,3	106,09	58,9	51,8	— 7,1	50,41
		$\Sigma\delta^2 = 350,79$		58,9	51,8	— 7,1	50,41
				58,9	53,5	— 5,4	29,16
				49,7	42,5	— 7,2	51,84
				22,2	24,5	+ 2,3	5,29
				16,7	21,4	+ 4,7	22,09
				16,6	17,2	+ 0,6	0,36
						$\Sigma\delta^2 = 300,59$	
Mittlerer proc. Fehler = ± 7,08				Mittlerer proc. Fehler = ± 4,8			
Wahrscheinlicher „ = ± 4,72				Wahrscheinlicher „ = ± 3,2			

nicht während und infolge des Schüttelns Sauerstoff noch in anderer Weise, als zur Bildung von Oxyhämoglobin, verbraucht wurde? wer ferner auch, dass das Verhältniss von v_0 zu v_c in jedem Versuche wirklich ein solches war, wie es von mir mit Hülfe der von Bunsen für die jeweilige Temperatur, aber für reines Wasser gegebenen Absorptionscoëfficienten berechnet ward?

Immerhin, glaube ich, dürften die vorstehenden Versuche eine neue Bestätigung der Richtigkeit jener Theorie und als Beitrag zur Lehre von der chemischen Massenwirkung nicht unwillkommen sein.

5.

Als wir das erste Mal die eigenthümliche Vertheilung des Hämoglobins zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff bei wechselndem Volumverhältnisse der beiden Gase zu untersuchen begannen, thaten wir dies lediglich im physiologischen

Interesse. Nachdem nunmehr durch erneute Versuche der Werth von $\varkappa$ für das in Rede stehende Verhältniss bedeutend genauer ermittelt ist, dürfte auch jenes physiologische Interesse um ein Wesentliches gefördert sein. In der That gestattet uns die Kenntniss des richtigen Werthes von $\varkappa$, für jeden Procentgehalt unserer Atmosphäre an Kohlenoxyd genau anzugeben, wie gross der Gehalt einer Blutfarbstofflösung an Kohlenoxydhämoglobin sein wird — derselbe ausgedrückt in Procenten der Gesammtmenge des vorhandenen Farbstoffs —, wenn die Lösung einige Minuten tüchtig mit jener Luft geschüttelt wurde.

Ich habe eine solche Rechnung durchgeführt und die Resultate in Tab. V, S. 79, zusammengestellt. Dabei ist angenommen, dass die Temperatur der Lösung 10° und der Gesammtdruck des Gases 760 Mm. Quecksilber betrage. Das Volumen der Lösung ist = 100, das Gesammtgewicht des vorhandenen Farbstoffs ebenfalls = 100 gesetzt. In den mit p_o und p_c überschriebenen Spalten sind die bezüglichen Volumprocente der Atmosphäre an Sauerstoff und Kohlenoxyd, in den Spalten v_o und v_c die bei den entsprechenden Partiardrücken und der angenommenen Temperatur der Lösung absorbirten Volumina beider Gase (reduc. auf 0° und 760 Mm. Druck) und unter x die zugehörigen procentischen Kohlenoxydhämoglobinmengen verzeichnet. Die Bedeutung von $\frac{v_o}{v_c} = q$ ist von selber klar. — Der Absorptionscoëfficient des Sauerstoffs für Wasser von 10° ist = 0,03250, der entsprechende Absorptionscoëfficient des Kohlenoxyds = 0,02635. Hiernach ist

$$v_o = 0{,}03250\ p_o \quad \text{und}$$
$$v_c = 0{,}02635\ p_c\,.$$

Benutzt man nun die in den Spalten 2 und 6 gegebenen Zahlen zum Zwecke einer graphischen Darstellung, so erhält man das auf Tafel III gezeichnete Bild. Man sieht, dass dasselbe von dem früher gegebenen[1]) nicht wesentlich ver-

[1]) A. a. O. Vergleiche die punktirte Linie auf der dort beigegebenen Tafel.

Tabelle V.

p_o	p_c	v_o	v_c	$\frac{v_o}{v_o} = q$	x
20,959	0,005	0,68117	0,0001319	5168,0	3,72
20,958	0,010	0,68113	0,0002635	2585,0	7,18
20,955	0,025	0,68100	0,0006588	1034,0	16,21
20,950	0,050	0,68090	0,0013170	517,0	27,90
20,939	0,100	0,68050	0,0026350	258,3	43,65
20,918	0,200	0,67980	0,0052700	129,0	60,79
20,897	0,300	0,67920	0,0079050	85,3	69,95
20,876	0,400	0,67850	0,0105400	64,4	75,66
20,855	0,500	0,67780	0,0131700	51,5	79,58
20,834	0,600	0,67710	0,0158100	42,8	82,34
20,813	0,700	0,67640	0,0184500	36,7	84,52
20,792	0,800	0,67570	0,0210900	32,05	86,08
20,771	0,900	0,67510	0,0237200	28,5	87,53
20,750	1,000	0,67440	0,0263500	25,6	88,66
20,698	1,250	0,67270	0,0329400	20,4	90,74
20,646	1,500	0,67100	0,0395300	17,0	92,17
20,593	1,750	0,66930	0,0461100	14,5	93,23
20,541	2,000	0,66757	0,0527000	12,7	94,04
20,436	2,500	0,66417	0,0658800	10,1	95,20
20,331	3,000	0,66076	0,0790500	8,4	95,99
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
17,330	17,330	0,56320	0,4566000	1,2	99,40

schieden ist. Es zeigt sich, dass bei einem Kohlenoxydgehalte der Luft von 0,14 Vol.-Proc. etwa die Hälfte, bei 0,07 bereits ein Drittel sämmtlichen Blutfarbstoffs in die Kohlenoxydverbindung umgewandelt ist. In der That hat man beobachtet, dass das Athmen in einer Luft, deren Kohlenoxydgehalt nicht weniger als 0,08 Vol.-Proc. beträgt, schon unbehaglich und nicht mehr ohne Bedenken ist; wie andererseits experimentell und durch die Erfahrung von Reisenden bewiesen ist, dass eine Herabsetzung des Sauerstoffdruckes bis auf $^2/_3$ der Norm noch keine Athembeschwerden hervorruft, während jede weitere Verminderung dieses Druckes bereits dergleichen zur Folge hat.

Bei gleichem Procentgehalte aber der Luft an Sauer-

stoff und Kohlenoxyd — dieser Fall tritt ein, wenn der Kohlenoxydgehalt bis auf etwa 17,33 % erhöht wird — ist nahezu sämmtliches Hämoglobin, nämlich 99,40 %, von dem gefährlichen Gase mit Beschlag belegt.

6.

In der früheren Abhandlung wurde die Hoffnung ausgesprochen, dass es gelingen möchte, durch Schütteln einer schwach kohlenoxydhaltigen Luft mit verdünnter Blutlösung und nachherige photometrische Bestimmung von deren Gehalte an Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin festzustellen, wie gross der Procentgehalt der betreffenden Luft an Kohlenoxydgas sei. In der That bedarf es in dem Falle, wo der Luft ausser dem Kohlenoxyd kein weiteres Gas beigemischt gewesen, nur eines Blickes auf die in Tafel III construirte Curve, um dies ohne Weiteres zu erfahren.

Sollte es aber, fragt man sich, nicht auch möglich sein, den Kohlenoxydgehalt eines Leuchtgases auf gleichem Wege zu ermitteln? Man hätte ja nur nöthig, das Leuchtgas in bestimmtem Verhältnisse mit einem Ueberschusse von atmosphärischer Luft zu mischen und alsdann mit diesem Gemische zu verfahren, wie oben. Allerdings ist auch diese Aufgabe lösbar. Nur hat man zu bedenken, dass dem in einem solchen Falle gefundenen Werthe von x nicht ohne Weiteres der in Tabelle V in gleicher Horizontale unter p_c angegebene Procentgehalt an Kohlenoxyd entsprechen kann; denn durch die Beimischung eines Gases, welches nicht reines Kohlenoxyd, sondern blos ein Gemenge desselben mit anderen Gasarten ist, wird der Sauerstoffgehalt der Luft in einem anderen Verhältnisse geändert, als in jener Tabelle angegeben ist. Gerade aber von dem Verhältnisse $\frac{v_o}{v_c}$ muss ja, dem Gesetze der Massenwirkung zufolge, die jeweilige Grösse von x abhängig sein.

Also wird man nach Feststellung von x zuerst den dieser Zahl entsprechenden Werth von $\frac{v_o}{v_c} = q$ in der Tabelle suchen müssen. Da das Verhältniss, in welchem das Leuchtgas mit

Luft gemischt worden, genau bestimmt ist, so kennt man auch den Sauerstoffgehalt des Gemisches und findet ferner durch eine einfache Rechnung nicht nur die Grösse von v_o, sondern, da $v_c = \frac{v_o}{q}$, auch denjenigen von v_c.

Sei V' das Volumen des aus Luft und Leuchtgas bereiteten Gasgemisches, V dasjenige der darin enthaltenen atmosphärischen Luft, so ist der Procentgehalt des Gemisches an Sauerstoff — das Leuchtgas zunächst sauerstofffrei gedacht —

$$p_o = \frac{20{,}96\, V}{V'}. \tag{4}$$

Bedeute ferner p_c den Procentgehalt desselben an Kohlenoxyd und p den im Apparate herrschenden Gesammtdruck des Gases, sei weiter α_{ot} der Absorptionscoëfficient des Sauerstoffs für Wasser von der Temperatur t, α_{ct} der entsprechende Absorptionscoëfficient des Kohlenoxyds und endlich U das Volumen der Lösung, so ist die von der letzteren absorbirte Sauerstoffmenge:

$$v_o = \frac{p \cdot p_o \cdot \alpha_{ot}\, U}{100 \,.\, 760}, \tag{5}$$

die absorbirte Kohlenoxydmenge:

$$v_c = \frac{p \cdot p_c \cdot \alpha_{ct}\, U}{100 \,.\, 760}. \tag{6}$$

und man erhält:

$$p_c = \frac{100 \,.\, 760 \,.\, v_c}{p \cdot \alpha_{ct}\, U}. \tag{7}$$

Da nun $\frac{v_o}{v_c} = q$, also

$$v_c = \frac{v_o}{q}, \tag{8}$$

so wird

$$p_c = \frac{100 \,.\, 760 \,.\, v_o}{p \cdot q \cdot \alpha_{ct}\, U}$$

und weiter durch Einführung des Werthes von v_o aus Gleichung 5:

$$p_c = \frac{p_o}{q} \cdot \frac{\alpha_{ot}}{\alpha_{ct}}. \tag{9}$$

Obiger Festsetzung gemäss bedeutet p_c zuvörderst nur

den Procentgehalt des aus Luft und Leuchtgas bereiteten Gemenges an Kohlenoxyd.

Um den Kohlenoxydgehalt des Leuchtgases selbst zu erfahren, bedarf man vorerst der Proportion

$$V' : P_c = 100 : p_c,$$

worin P_c die in V' enthaltene Gesammtmenge an Kohlenoxyd bezeichnet, und erhält

$$P_c = \frac{p_c V'}{100}. \tag{10}$$

Da aber diese Menge P_c oder ihr in der vorherigen Gleichung gegebener Werth ursprünglich in der zu dem Luftvolumen V hinzugefügten Leuchtgasmenge, $V' - V$, enthalten war, so erfährt man den procentischen Kohlenoxydgehalt der letzteren, p_c, aus der Proportion:

$$100 : p'_c = (V' - V) : \frac{p_c V'}{100},$$

wonach

$$p'_c = \frac{p_c V'}{V' - V}. \tag{11}$$

Durch Substitution zuerst des Werthes von p_c aus Gleichung 9, alsdann des Werthes von p_o aus Gleichung 4 erhält man am Ende für die gesuchte Grösse p'_c den Ausdruck:

$$p'_c = \frac{20{,}96\, V'}{q\,(V' - V)} \cdot \frac{\alpha_{o\tau}}{\alpha_{c\tau}}. \tag{12}$$

In Fällen, wo der Luft mit dem kohlenoxydhaltigen Gase — was wohl immer bei Versuchen mit Leuchtgas zutreffen dürfte — auch noch Sauerstoff beigemengt wird, ist freilich auch noch des letzteren Menge zu berücksichtigen und in obige Formel einzuführen. Gesetzt, der Procentgehalt des Leuchtgases an Sauerstoff sei $= m$ gefunden, so ändert sich Gleichung 12 um in:

$$p'_c = \frac{20{,}96\, V + m\,(V' - V)}{q\,(V' - V)} \cdot \frac{\alpha_{o\tau}}{\alpha_{c\tau}}. \tag{13}$$

Ich gebe im Folgenden ein Beispiel einer solchen Bestimmung vom Kohlenoxydgehalte des Tübinger Leuchtgases in aller Ausführlichkeit.

Synthese des Gasgemisches.

	Vol.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Luft	1006,69	640,1	15,0	610,85
Nach Zusatz v. Leuchtgas	1013,34	669,7	15,5	642,21

Hiernach ist:

$$V = 610,85$$
$$V' = 642,21$$
$$V' - V = 31,36$$

Während des Schüttelns.

$$t = 14,5$$
$$\alpha_{ot} = 0,03012$$
$$\alpha_{ct} = 0,02449$$

Photometrische Resultate nach dem Schütteln.

$$E = 0,76344$$
$$E' = 0,90865$$
$$h_c = 0,052042$$
$$h_o = 0,026513$$
$$Q = h_c + h_o = 0,078555$$
$$x = 66,3.$$

Dem Werthe von $x = 66,3$ entspricht ein solcher von $q = 103,07$. Die letztere Zahl ist durch Interpolation unter der gewiss erlaubten Voraussetzung gefunden, dass das Wachsthum derjenigen Werthe von q, welche zwischen je zwei in Tabelle V verzeichneten zwischen inneliegen, dem Wachsthume der zwischen den correspondirenden x-Werthen inneliegenden umgekehrt proportional erfolge.

Nach Gleichung 12 wäre somit der Procentgehalt des angewandten Leuchtgases:

$$p'_c = \frac{610,85 \,.\, 20,96}{31,36 \,.\, 103,07} \cdot \frac{0,03012}{0,02449} = 4,87.$$

Wie irrelevant der Einfluss der vom Leuchtgase beigebrachten Sauerstoffmenge auf das Endresultat ist, zeigt Folgendes:

Nach zwei von meinem Assistenten, Herrn Dr. Ehrenberg, nach Bunsen's Vorschrift ausgeführten Bestimmungen des Sauerstoffgehaltes vom Tübinger Leuchtgase enthält das-

selbe 0,41 %. Unter Berücksichtigung dieses Gehaltes und bei Anwendung von Formel 13 wird:

$$p'_c = \frac{20,96 \,.\, 610,85 + 0,4 \,.\, 31,36}{31,36 \,.\, 103,07} \,.\, \frac{0,03012}{0,02449} = 4,88.$$

Zwei Kohlenoxydbestimmungen, die Herr Dr. Ehrenberg mit mir gleichzeitig für dasselbe Leuchtgas, aber nach Bunsen's Methode, ausführte, ergaben die Zahlen 4,82 und 5,01, also im Mittel 4,92 Procent.

Tübingen, im Juli 1884.

Ueber Isatin;

von

H. Kolbe.

(Vorläufige Mittheilung.)

Man kann mir, meine ich, keinen Vorwurf daraus machen, dass ich die seit Jahren im hohen Grade mich interessirenden chemischen Verbindungen jetzt auch zum Gegenstande einer Experimental-Untersuchung mache, welche seit länger als einem Jahrzehnt, so zu sagen, die Domäne von Adolf Baeyer gewesen sind: das Isatin und das Indigblau. Auch in der Chemie gilt das Recht der Verjährung.

Man wird es begreiflich finden, dass ich bei meiner Untersuchung die Chimären der Strukturchemie unberücksichtigt lasse, und den von Berzelius vorgezeichneten Weg gehe, welcher mich 40 Jahre lang immer gut geführt hat.

Gleich die ersten Versuche haben ein befriedigendes Resultat gebracht. Es galt, meine längst ausgesprochene Vermuthung[1]), das Isatin möge eine Verbindung von Formyl mit Stickstoffbenzoyl, demjenigen Derivat des Benzoyls sein, dessen Phenyl eins seiner fünf Wasserstoffatome durch ein Atom einwerthigen Stickstoffs ersetzt enthält, auf ihren

[1]) S. dies. Journ. [2] 27, 490 ff.

Werth und ihre Haltbarkeit zu prüfen. — Ist diese Vorstellung richtig, so darf man hoffen, dass durch Oxydirung des Isatins aus dessen Formyl-Carboxyl wird, und dass so aus Stickstoffbenzoyl-Formyl, Stickstoffbenzoyl-Carbonsäure hervorgeht.

Die gewöhnlichen Oxydationsmittel, welche die Mehrzahl der Aldehyde in die zugehörenden Säuren verwandeln, versagen hier den Dienst, so auch die Lösung von chromsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäure; leicht aber bewirkt, wie ich gefunden habe, Chromsäure jene Oxydation, wenn man den Process in Eisessig (auch Essigsäure-Anhydrid) sich vollziehen lässt. Die Flüssigkeit füllt sich zuerst mit amorphen braunen Flocken, welche sich später in kleine Krystalle verwandeln, die, auf einem Saugfilter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, ein schweres, sandiges, gelbes Krystallpulver darstellen. — Man gewinnt davon gegen 80 Procent vom Gewicht des angewendeten Isatins.

Dieses Produkt enthält ein Atom Sauerstoff mehr, als das Isatin, nämlich $C_8H_5NO_3 = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COOH$, und kann als Stickstoffbenzoyl-Carbonsäure aufgefasst werden. Bis die Frage entschieden ist, ob dieselbe nicht ein doppelt so hohes Molecularge wicht hat, und ob sie eine ein- oder zweibasische Säure ist, will ich sie, um ihre Beziehung zum Isatin anzudeuten, „Isatosäure“ nennen.

Diese Isatosäure ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, leichter in den heissen Flüssigkeiten, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, aus siedendem Alkohol in gelben rhombischen Tafeln. Sie ist eine schwache Säure, verbindet sich mit Basen zu Salzen; sie erleidet mancherlei bemerkenswerthe Zersetzungen, welche geeignet scheinen, über ihre chemische Constitution und damit rückwärts über die des Isatins weiteren Aufschluss zu geben. — Wo man dieselbe anfasst, erweist sie sich dem Beobachter durch Eröffnung von oft ganz unerwarteten Ausblicken dankbar.

Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, erleidet sie Zersetzung in Kohlensäure und eine bis jetzt noch nicht

weiter untersuchte Substanz. Auch durch längeres Kochen mit Wasser wird sie unter Ausgabe von Kohlensäure verändert. — Siedendes Barytwasser erzeugt damit reichliche Mengen von kohlensaurem Baryt, und das lösliche Barytsalz einer in Wasser leicht löslichen, daraus in farblosen, langen Nadeln krystallisirenden Säure. Damit scheint diejenige Säure identisch zu sein, welche aus der Isatosäure durch Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser) im Kochsalzbade entsteht, unter gleichzeitiger Entwickelung reichlicher Mengen von Kohlensäure. Das Produkt gesteht beim Erkalten mit der überschüssigen Schwefelsäure zu einem Magma farbloser langer, dünner Blättchen.

Der Versuch, die Isatosäure in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zu ätherificiren, hat ein unerwartetes Resultat gegeben. Durch Erhitzen des in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols geht die darin suspendirte Isatosäure in Lösung, und mit dem Salzsäuregas entweicht viel Kohlensäure. Die schliesslich klare Lösung setzt während des Erkaltens eine grosse Menge farbloser Krystalle ab, welche durch Absaugen auf einem Trichter mit Glaswolle von der sauren Mutterlauge getrennt, und im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet, in trockner Luft sich unverändert halten. Diese Krystalle enthalten Salzsäure in chemischer Verbindung mit einem flüssigen Aether (wie es scheint, dem Aethyläther der Stickstoffphenyl-Carbonsäure:

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N \end{matrix} \right\} COOC_2H_5)$$

und einer festen sublimirbaren Säure. Dieselben zerfallen in Berührung mit Wasser in Salzsäure, jenen Aether, der sich als Oel von sehr angenehmem Geruch abscheidet und die mit der Salzsäure in Lösung bleibende Säure (vermuthlich von der Zusammensetzung: $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N \end{matrix} \right\} C \left\{ \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \right\} COOH$). Das flüchtige Oel lässt sich mit Wasserdampf abdestilliren und aus dem milchigen Destillat mit Aether ausziehen. Die in der Retorte zurückbleibende saure Flüssigkeit, durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Salzsäure befreit, hinter-

lässt eine krystallinische Säure, welche bei 100° langsam in wolligen lockeren Flocken sublimirt.

Die Isatosäure lässt sich direct auch aus reinem Indigblau durch Oxydiren mit Chromsäure unter Eisessig darstellen.

Ueber obige Zersetzungsprodukte der Isatosäure, so wie über ihr Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, die Haloïde u. a. m. werde ich in der späteren Abhandlung ausführlich berichten.

Indem ich von den Ergebnissen meiner bisherigen Versuche über das Isatin diese vorläufige Mittheilung mache, gebe ich mich der Hoffnung hin, dass, nachdem Baeyer mehr als zehn Jahre hindurch seine Versuche über Isatin und Indigo ohne das Dazwischentreten Anderer hat ausführen dürfen, man ähnliche Rücksicht auch mir zu Theil lassen werde. Ich bitte, mir nur den fünften Theil jener Zeit zur ungestörten Verfolgung meines Zieles zu gewähren.

Leipzig, im Juli 1884.

Ueber die Zersetzung des Benzonitrils mittelst rauchender Schwefelsäure;

von

Fr. Gumpert.

Um nach der Angabe von Pinner und Klein[1]) Kyaphenin darzustellen, brachte ich je 10 Grm. Benzonitril in Kölbchen, welche durch Eis gekühlt wurden, und liess tropfenweise je 7 Grm. stark rauchender Schwefelsäure hinzutreten. So lange das Produkt gekühlt wurde, blieb es flüssig, wurde jedoch bei gewöhnlicher Temperatur fest, wobei sich geringe Wärmeentwickelung bemerklich machte. Nach 24 Stunden wurde die harzige Masse mit Wasser geschüttelt, der reichlich abgeschiedene Niederschlag aus Toluol und Benzol umkrystallisirt und dann der Analyse unterworfen. Der Schmelzpunkt

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 764.

dieses Körpers lag nicht, wie erwartet, bei 231°, sondern bei 148°. Obwohl genau nach der Angabe Pinner's gearbeitet war, hatte sich Kyaphenin nicht oder nur spurenweise gebildet.

Die Analyse des bei 148° schmelzenden Körpers lieferte Zahlen, welche auf die Zusammensetzung einer Verbindung: $C_{14}H_{11}NO_2$ stimmten.

Analyse:

0,1874 Grm. Subst. lieferten 0,5087 Grm. CO_2 = 0,1397 Grm. C = 74,54 % C, berechnet 74,66 %, und 0,0860 Grm. H_2O = 0,0096 Grm. H = 5,12 % H, berechnet 4,89 %.

0,4337 Grm. Subst. lieferten 24 Ccm. N bei 16° und 752 Mm. Bar. = 0,02768 Grm. N = 6,38 % N, berechnet 6,22 %.

Hiernach kann die Verbindung als Dibenzamid:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N$$

betrachtet werden. Ihre Eigenschaften, sowie Entstehungsweise liessen vermuthen, dass sie identisch ist mit dem von Barth und Senhofer[1]) aus Benzonitril, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid mittelst Wasser gewonnenen Dibenzamid. In Alkalien löst sich dasselbe, durch Erwärmen damit erfährt es Zersetzung in Benzoësäure und Ammoniak. — Im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak (auf 100°) erhitzt, geht dasselbe ziemlich glatt in Benzamid (vom Schmelzpunkt 125°) über:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_3 = 2\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Auch mit dem von E. Fischer und Troschke[2]) durch Oxydation des Lophins dargestellten „Dibenzamid" ist das obige Produkt identisch. — Auffallend bleibt es, dass Pinner und Klein diese Verbindung durch directe Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzonitril nicht erhalten haben.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 975.

[2]) Das. 13, 148.

Die Ausbeute an Dibenzamid wird durch Anwendung von mehr als 7 Thln. Schwefelsäure auf 10 Thle. Benzonitril, ebenso durch Behandeln des letzteren mit schwächerer Schwefelsäure erheblich verringert. Krystallisirte Schwefelsäure wirkt noch ungünstiger.

Aus der vom Dibenzamid filtrirten sauren Lösung wurde auf Zusatz von Ammoniak ein weisser Niederschlag gefällt, welcher aus Benzol und Alkohol in schönen, bei 105,5° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Besonders reichlich bildet sich diese Verbindung, wenn das Gemisch von Benzonitril und rauchender Schwefelsäure durch zeitweiliges Kühlen bis zum Festwerden vor merklicher Wärmeentwickelung bewahrt wird, und wenn man das Produkt möglichst rasch mit Wasser mischt. — Die Analyse der in Frage stehenden Verbindung führt zu der Zusammensetzung: $C_{14}H_{12}N_2O$.

Analyse:

0,3228 Grm. Subst. lieferten 0,8877 Grm. CO_2 = 0,2421 Grm. C = 75,11 % C, berechnet 75,00, und 0,1647 Grm. H_2O = 0,0189 Grm. H = 5,98 % H, berechnet 5,36.

0,2467 Grm. Substanz lieferten 27,6 Ccm. bei 18° und 756 Mm. = 0,03161 Grm. N = 12,81 % N, berechnet 12,50.

Die Zusammensetzung, Eigenschaften und Bildungsweise dieser Verbindung stimmen genau überein mit denen des von Pinner und Klein[1]), auf ganz ähnliche Weise dargestellten sogen. Dibenzimidooxyds, welches nach der von ihm mitgetheilten Formel als Benzoësäureanhydrid angesprochen wird, dessen zwei Carbonyl-Sauerstoffatome durch Imid ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}C_6H_5C(NH)\\C_6H_5C(NH)\end{matrix}\right\}O$. — Nach den Angaben von Pinner und Klein bildet sich dieser Körper nur dann in merklicher Menge aus Benzonitril, wenn dieses, mit Benzol gemischt, der Einwirkung rauchender Schwefelsäure unterworfen wird; aus obigen Angaben erhellt, dass der Zusatz von Benzol nicht erforderlich ist.

Die Annahme Pinner's, dass die in Rede stehende Verbindung Dibenzimidooxyd sein müsse, ist durch Nichts

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 765.

gestützt. Durch Behandeln derselben mit verdünnter Salzsäure bildet sich der als Dibenzamid oben beschriebene Körper, wie durch sorgfältige Vergleichung beider Präparate festgestellt wurde. Pinner und Klein beschreiben die so aus ihrem „Dibenzimidooxyd" gewonnene Verbindung als Benzimidobenzoat: $\left.\begin{matrix} C_6H_5CNH \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}O$. Diese Hypothese über die Constitution obiger zwei Verbindungen zu adoptiren, liegt kein Grund vor. Vielmehr darf als wahrscheinlich gelten, dass das „Dibenzimidooxyd" Benzimidobenzamid, das „Benzimidobenzoat" aber Dibenzamid ist, wie aus folgenden Formeln ohne Weiteres erhellt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5C(NH) \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\}N, \text{ Benzimidobenzamid}$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\}N, \text{ Dibenzamid.}$$

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juli 1884.

Ueber einige Derivate des Knallquecksilbers;

von

L. Scholvien.

(Vorläufige Mittheilung.)

Im Anschluss an die von Prof. E. Carstanjen und A. Ehrenberg ausgeführten Arbeiten über Knallquecksilber[1]) habe ich weitere Untersuchungen, zum grossen Theil noch unter persönlicher Leitung des verstorbenen Herrn Prof. Carstanjen, angestellt.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Knallnatrium.

Ungefähr 200 Grm. Knallquecksilber wurden mit 800 Ccm. Wasser übergossen und Natriumamalgam so lange ein-

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 232.

getragen, bis die Flüssigkeit klar und quecksilberfrei war. Von der auf 1000 Ccm. verdünnten Lösung wurden je 250 Ccm. zu 500 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) allmählich unter Abkühlung zugesetzt, und die hellroth gefärbte Flüssigkeit möglichst schnell mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung werden zwei Säuren erhalten. Zuerst scheidet sich ein in farblosen, bald gelb werdenden Nadeln krystallisirendes Produkt mit sauren Eigenschaften aus, welches allmählich unter Bildung von Blausäure zersetzt wird. Diese Säure schmilzt bei 85°, ist in lauwarmem Wasser leicht löslich, zersetzt sich jedoch beim Erwärmen mit Wasser, liefert mit salpetersaurem Silber ein prachtvoll rothes, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ein dunkelgelbes, mit Bleisalzen ein citronengelbes Salz. Eisenchlorid färbt die verdünntesten Lösungen derselben tiefroth. Wird die Verbindung mit Salzsäure eingedampft, so resultirt salzsaures Hydroxylamin. Die Analyse dieser Substanz gab Zahlen, welche der einfachsten Zusammensetzung: HCNO nahezu entsprechen.

Die ätherische Mutterlauge giebt, wenn sie ohne Erwärmung möglichst vom Aether befreit und mit wenig Wasser gemischt wird, die zweite Säure, welche sich im Gegensatz zur ersten aus kochendem Wasser umkrystallisiren lässt. Sie krystallisirt sehr gut, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leichter löslich. Sie wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und liefert keine unlöslichen Metallsalze. Nach der Analyse ist diese Säure ebenfalls nach der einfachsten Formel: HCNO zusammengesetzt.

Beide Körper, sowie ihre Salze sollen demnächst genauer untersucht werden.

Knallsilber.

Wird Knallnatriumlösung mit salpetersaurem Silber gefällt, so entsteht Knallsilber, welches mit dem aus metallischem Silber dargestellten in allen Eigenschaften übereinstimmt. Durch Erhitzen desselben mit Salzsäure wurde salzsaures Hydroxylamin erhalten. Die Einwirkung von

Chloralkalien und Chlormetallen liefert die betreffenden Doppelverbindungen, welche die Zusammensetzung $C_2N_2AgMeO_2$ haben. Salzsaures Anilin gab ebenfalls ein gut krystallisirendes Salz. — Jodäthyl in ätherischer Lösung wirkte ziemlich heftig auf trocknes Knallquecksilber ein, doch scheint das Produkt ziemlich leicht zersetzlich zu sein, so dass es mir noch nicht gelang, hinreichende Mengen zur Analyse zu erhalten. Durch Einfach-Schwefelkalium wurde ein leicht und heftig explodirender Körper, wahrscheinlich Knallsilberkalium, erhalten.

Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber.

Wie schon Carstanjen und Ehrenberg beobachtet haben, wirkt Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber sehr heftig unter Kohlensäureentwickelung ein. Es bildet sich ein Produkt, welches sich nur mit grosser Mühe durch häufiges unvollständiges Auflösen und Umkrystallisiren aus Wasser in zwei Körper trennen lässt, welche ungefähr bei 73° und 128° schmelzen. Beide Körper, sehr gut krystallisirend, gaben mit Salzsäure einen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich aus concentrirter, kochender Salzsäure umkrystallisiren lässt. Dieses salzsaure Salz, sowohl aus dem bei 73°, als auch aus dem bei 128° schmelzenden Produkte dargestellt, wurde analysirt; es zeigte sich, dass beide Schwefelharnstoff-Quecksilberchlorid: $(CSN_2H_4)_2.HgCl_2$ waren.

Das erste, aus Schwefelharnstoff und Knallquecksilber erhaltene Produkt war ein Gemisch verschieden zusammengesetzter Verbindungen von Schwefelharnstoff und Rhodanquecksilber. Ausserdem bilden sich noch reichliche Mengen von Schwefelquecksilber und Harnstoff, welcher aus den Mutterlaugen auskrystallisirt. Demnach entstehen durch Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Knallquecksilber folgende Körper: Kohlensäure, Schwefelquecksilber, Harnstoff und Schwefelharnstoff-Rhodanquecksilber.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juli 1884.

Notiz über das elektrische Leitungsvermögen der Säuren;

von

Wilh. Ostwald.

Da nach dem Faraday'schen Gesetz jedes elektrolytische Atom unabhängig von seiner Natur eine gleiche Elektricitätsmenge transportirt, so ist das Leitungsvermögen für Elektricität, eine gleiche Zahl von elektrolysirbaren Molekülen vorausgesetzt, nur abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen den Transport ausführen. Diese aber hängt wieder, der von Clausius entwickelten Theorie der Elektrolyse gemäss, wesentlich von der Fähigkeit der Elektrolyte ab, ihre Zonen auszutauschen. Von dieser Fähigkeit wird nun auch die Geschwindigkeit der chemischen Reactionen bedingt. In meinen Studien zur chemischen Dynamik[1]) habe ich gezeigt, dass die Geschwindigkeiten irgend welcher unter dem Einfluss von Säuren verlaufender Reactionen unter einander proportional sind, so dass sie durch eine bestimmte Eigenschaft jeder speciellen Säure bedingt erscheinen, welche ich ihre Affinitätsgrösse genannt habe; es liegt somit der Schluss nahe, dass die Reactionsgeschwindigkeiten dem elektrischen Leitungsvermögen der Säuren proportional sind.

Zur experimentellen Prüfung dieser Anschauung habe ich seit einem halben Jahre Vorarbeiten gemacht, die indessen durch andere Arbeiten vielfach unterbrochen wurden. Inzwischen ist durch eine Ideenreihe, die auf anderem Wege zu einem gleichen Resultat führt, Hr. Svante Arrhenius zu ähnlichen Versuchen geleitet worden und hat dieselben, sowie eine aus ihnen entwickelte, sehr beachtenswerthe Theorie der chemischen Verwandtschaft in zwei Abhandlungen veröffentlicht.[2]) Dem Autor dieser Abhandlungen, die zu dem Bedeutendsten gehören, was auf dem Gebiet der Verwandtschaftslehre publicirt worden ist, kommt nicht nur die Priorität der Publikation, sondern auch die der Idee zu; denn obwohl mir die Wahrscheinlichkeit von Beziehungen zwischen den Affinitätsgrössen und den Leitungsfähigkeiten seit der Veröffentlichung von Kohlrausch's grundlegenden Arbeiten über die letzteren nahe getreten war, habe ich die oben mitgetheilten Ueberlegungen erst machen können, nachdem ich die allgemeinen Gesetzmässigkeiten der Geschwindigkeiten

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 1 (1883); 28, 449 (1883).

[2]) Bijhang till K. Svensk. Vet.-Ak. Hand. Bd. 8, No. 13 u. 14 (1884).

chemischer Reactionen erkannt hatte, d. h. seit etwa einem halben Jahre. Nun ist aber die Arbeit von S. Arrhenius bereits am 6. Juni 1883 der schwedischen Akademie vorgelegt worden; veröffentlicht wurde sie, wie es scheint, etwa im Mai dieses Jahres; zu meiner Kenntniss gelangte sie im Juni d. J., als der Verfasser die Freundlichkeit hatte, sie mir zuzuschicken.

Ich gebe diese Einzelnheiten, um, indem ich die Unabhängigkeit meiner Bestrebungen auf diesem Gebiete von Arrhenius' Arbeiten darlege, nicht in den Schein einer unmotivirten Prioritätsreclamation zu gerathen. Andererseits ist aber die Angelegenheit bedeutend genug, um die Veröffentlichung meinerseits inzwischen angestellter Versuche zu rechtfertigen, durch welche das nicht eben erhebliche Vergleichsmaterial, welches dem schwedischen Forscher zu Gebote stand, sehr beträchtlich erweitert wird. Ich hebe gleich hervor, dass die Proportionalität zwischen dem elektrischen Leitungsvermögen und den Constanten der Geschwindigkeit chemischer Reactionen sich in weitem Umfange bestätigt hat, so dass die Bestimmung des ersteren sich den allgemeinen Methoden der Affinitätsbestimmung gleichwerthig anreiht.

Meine Versuche habe ich an normalen Säurelösungen nach der vorzüglichen Methode von Kohlrausch[1]) mit den Wechselströmen eines kleinen Inductoriums und dem Telephon ausgeführt. Da es sich um vergleichende Messungen handelte, benutzte ich als constanten Vergleichswiderstand in dem einen Zweige der Wheatstone-Kirchhoff'schen Anordnung ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Widerstandsgefäss von gleicher Grösse wie das, welches die zu untersuchenden Flüssigkeiten aufnahm; dadurch wurde gleichzeitig der Einfluss der Temperatur auf Fehler zweiter Ordnung herabgemindert. Die Bestimmungen sind im Uebrigen nur vorläufige, die ich durch genauere zu ersetzen beabsichtige, sowie ich in den Besitz der erforderlichen feineren Messinstrumente gelangt sein werde; sie können Fehler von 3—5 Proc. ihres Werthes enthalten. Immerhin ist diese Genauigkeit bei weitem ausreichend, um die fragliche Beziehung über jeden Zweifel zu erheben.

In der nachfolgenden Tabelle habe ich das Leitungsvermögen der angegebenen Säuren unter I verzeichnet, indem das der Salzsäure = 100 gesetzt wurde. Unter II sind die Geschwindigkeitsgrössen verzeichnet, welche ich bei der Katalyse des Methylacetats durch dieselben Säuren erhalten habe, unter III die entsprechenden Werthe für die Inversion

[1]) Wied. Ann. 11, 653 (1880).

des Rohrzuckers. Eine Uebereinstimmung, wie sie die drei Reihen bieten, habe ich selbst nicht erwartet; dieselbe ist wohl geeignet, jeden Zweifel an der Bedeutung der Affinitätsgrössen zu heben.

	I.	II.	III.
1. Salzsäure, HCl	100	100	100
2. Bromwasserstoff, HBr	101,0	98	111
3. Salpetersäure, HNO_3	99,6	92	100
4. Aethylsulfonsäure, $C_2H_5 . SO_2OH$	79,9	98	91
5. Isäthionsäure, $C_2H_4OH . SO_2OH$	77,8	98	92
6. Benzolsulfonsäure, $C_6H_5 . SO_2OH$	74,8	99	104
7. Schwefelsäure, H_2SO_4	65,1	73,9	73,2
8. Ameisensäure, $HCOOH$	1,68	1,31	1,53
9. Essigsäure, $CH_3 . COOH$	0,424	0,345	0,400
10. Monochloressigsäure, $CH_2Cl . COOH$	4,90	4,30	4,84
11. Dichloressigsäure, $CHCl_2 . COOH$	25,3	23,0	27,1
12. Trichloressigsäure, $CCl_3 . COOH$	62,3	68,2	75,4
13. Glycolsäure, $CH_2OH . COOH$	1,34	—	1,31
14. Methylglycolsäure, $CH_2 . OCH_3 . COOH$	1,76	—	1,82
15. Aethylglycolsäure, $CH_2 . OC_2H_5 . COOH$	1,30	—	1,37
16. Diglycolsäure, $O(CH_2 . COOH)_2$	2,58	—	2,67
17. Propionsäure, $C_2H_5 . COOH$	0,325	0,304	—
18. Milchsäure, $C_2H_4OH . COOH$	1,04	0,90	1,07
19. β-Oxypropionsäure, $C_2H_4OH . COOH$	0,606	—	0,80
20. Glycerinsäure, $C_2H_3(OH)_2 . COOH$	1,57	—	1,72
21. Brenztraubensäure, $C_2H_3O . COOH$	5,00	6,70	6,49
22. Buttersäure, $C_3H_7 . COOH$	0,316	0,300	—
23. Isobuttersäure, $C_3H_7 . COOH$	0,311	0,268	0,335
24. Oxyisobuttersäure, $C_3H_6OH . COOH$	1,24	0,92	1,06
25. Oxalsäure, $(COOH)_2$	19,7	17,6	18,6
26. Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$	3,10	2,87	3,08
27. Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$	0,581	0,50	0,55
28. Aepfelsäure, $C_2H_3OH(COOH)_2$	1,34	1,18	1,27
29. Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	2,28	2,30	—
30. Traubensäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$	2,63	2,30	—
31. Brenzweinsäure, $C_3H_6(COOH)_2$	1,08	—	1,07
32. Citronensäure, $C_3H_4(OH) . (COOH)_3$	1,66	1,63	1,78
33. Phosphorsäure, $PO(OH)_3$	7,27	—	6,21
34. Arsensäure, $AsO(OH)_3$	5,38	—	4,81

Bedenkt man, dass weder die Temperatur, noch die Verdünnung bei den drei verglichenen Versuchsreihen dieselbe war, so darf man die Uebereinstimmung der drei Reihen, deren Unterschiede im Uebrigen ganz gesetzmässig verlaufen, wohl befriedigend nennen.

In Bezug auf die weitgehenden Consequenzen, welche aus diesem Ergebniss gezogen werden können, muss ich auf die oben citirten Arbeiten von S. Arrhenius verweisen. Auch findet sich wohl in Zukunft Gelegenheit, auf die Verschiedenheit der Vorstellungen einzugehen, welche der genannte Forscher und ich uns von der Natur der chemischen Verwandtschaft machen.

Riga, Polytechnikum, Juli 1884.

Ernst Carstanjen †.

Am 13. Juli d. J. ist Dr. Ernst Carstanjen im kräftigsten Mannesalter einem erst langsam sich entwickelnden, zuletzt rasch verlaufenen Leiden erlegen.

Derselbe hat in den Jahren 1872—1882 seine ausgezeichnete Lehrkraft dem unter Leitung des Unterzeichneten stehenden Laboratorium gewidmet. Aus letzterem sind seine wichtigsten Experimentaluntersuchungen hervorgegangen, welche sämmtlich in diesem Journale zur Veröffentlichung gelangten.

E. Carstanjen wurde am 2. Juli 1836 in Duisburg geboren. Die in den Rheinlanden blühende Montanindustrie regte in ihm den Wunsch an, Bergwissenschaften zu studiren; er besuchte zu diesem Zwecke, nach absolvirtem Gymnasium, die Universität Bonn (i. J. 1854), machte sodann in Essen einen zweijährigen praktischen Cursus durch und setzte an der Bergakademie zu Freiberg seine Studien fort.

Bald jedoch scheint Carstanjen der reinen Chemie sich zugewandt zu haben. Seine in Berlin 1861 veröffentlichte Dissertation hatte die Kobaltammoniakverbindungen zum Gegenstand. Nach seiner Promotion trat er, als Assistent Sonnenschein's, während mehrerer Jahre zu diesem Manne in nähere Beziehung. Seine Arbeiten über Thallium[1]) fallen in das Jahr 1867.

Erst nach seiner Uebersiedelung nach Leipzig (i. J. 1868) hat Carstanjen mit Vorliebe der organischen Chemie sich zugewandt. Seine Abhandlungen[2]) geben davon Zeugniss. Zuerst waren es die durch ihre Reactionsfähigkeit ausgezeichneten Chinone, deren Erforschung ihn lange Zeit fesselte. In den letzten Jahren hat ihn das Studium der knallsauren Salze, durch deren Untersuchung Liebig vor nun 60 Jahren sich in die Wissenschaft einführte, auf's Lebhafteste beschäftigt. Die in diesem Hefte enthaltene Abhandlung Ehrenberg's ist wesentlich angeregt durch Carstanjen's erste, diesen Gegenstand betreffende Untersuchung (dies. Journ. [2] 25, 232). Noch ehe seine zweite Abhandlung zum Abschluss gelangt war, musste er, durch qualvolle Leiden gezwungen, seine Thätigkeit einstellen.

H. Kolbe.

---

[1]) Dies. Journ. **101**, 55; **102**, 65 u. 129.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **2**, 51; **3**, 50; **4**, 376 u. 419; **9**, 143; **15**, 398 u. 478; **23**, 421; **25**, 232.

Ueber die Einwirkung von Chlorcyan auf Ortho- und auf Para-Amidophenetol;

von

Dr. J. Berlinerblau.

In der classischen Arbeit von A. W. Hofmann über „flüssige organische Basen" ist unter Anderem auch die Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf Anilin beschrieben worden.[1]) Die Einwirkung der beiden trocknen Agentien auf einander ergab einen neuen Körper, welcher ursprünglich Melanilin benannt wurde.

Das Verhalten von Chlorcyan gegen primäre und secundäre Amine wurde ferner von Cahours und Cloëz untersucht.[2]) Gestützt auf die Resultate, welche schon vorher beim Einleiten von Chlorcyan und Ammoniak in absoluten Aether erhalten wurden (Bildung von Cyanamid), gelangten die beiden Forscher zu der Ansicht, dass Melanilin nicht als ein einfaches Substitutionsderivat des Cyanamids zu betrachten sei. Sie stellten daher die Frage auf: „ob sich das Ammoniak anders verhalte als die zusammengesetzten Ammoniake, oder ob im Gegentheil das Anilin ein ausnahmsweises Verhalten zeige." Das Resultat ihrer Arbeit lieferte die Antwort, dass sich das Anilin in dieser Reaction dem Ammoniak ganz analog verhalte. Indem sie nämlich das Anilin nicht als solches, sondern in ätherischer Lösung der Einwirkung von Chlorcyan aussetzten, erhielten sie eine dem Cyanamid correspondirende Verbindung — das Cyananilid oder Phenylcyanamid von der Zusammensetzung: $C_6H_5N\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}$.

Die Bildung von Melanilin erklärte ein anderer Versuch von Cahours und Cloëz. Sie erhielten diesen Körper durch Kochen von Cyananilid mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung und interpretirten die Hofmann'sche Reaction dahin, dass zunächst dieselbe durch Einleiten von Chlorcyan

[1]) Ann. Chem. Pharm. 67, 129.

[2]) Compt. rend. 38, 354.

in trocknes Anilin gerade so verläuft, wie bei Anwendung von ätherischer Lösung:

$$2\,C_6H_5N\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + ClCN = C_6H_5N\begin{matrix}H\\CN\end{matrix} + C_6H_5NH_2HCl;$$

durch die erhöhte Temperatur der Reaction aber geht gleich ein secundärer Process vor sich — die Vereinigung der beiden Körper zu Melanilin:

$$C_6H_5NHCN + C_6H_5NH_2HCl = C_{13}H_{13}N_3(CN), HCl.$$

Später bestätigte Hofmann[1]) die Resultate der genannten Chemiker und zeigte ferner auf anderem Wege, durch die Entschwefelung des Thioharnstoffs, einen Zusammenhang zwischen Melanilin und Cyananilid. Durch Entschwefelung des monophenylirten Thioharnstoffs erhielt er Cyananilid, aus dem diphenylirten, bei Gegenwart von Ammoniak, das Melanilin:

$$1)\qquad CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + HgO = C_6H_5N\begin{matrix}H\\CN\end{matrix} + HgS + H_2O.$$

$$2)\ CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + HgO + NH_3 = (C_6H_5)_2\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CNH + HgS + H_2O.$$

Infolge seiner Entstehungsweise erkannte Hofmann im letzteren Körper ein Diphenylguanidin.

Ich habe nun untersucht, inwiefern die Chlorcyanreaction bei den Amidophenetolen eine Analogie mit derjenigen des Ammoniaks und Anilins aufweist. Hierzu wurde das Ortho- und Paraamidophenetol verwendet; beide Körper waren durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure aus den correspondirenden Nitrophenetolen dargestellt.

Zur Gewinnung des Chlorcyangases habe ich nach der Gautier'schen Methode verfahren und zu dem Zwecke einen Apparat zusammengestellt, der mir gestattete, mit der Blausäure ohne Gefahr zu operiren.

In einen Kolben, worin sich verdünnte Blausäure befindet, wird unter Kühlung Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit bleibend grünlich erscheint. Hierauf wird der Uebersehuss an Chlor und Blausäure mittelst Quecksilberoxyd nach

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 3, 768.

und nach entfernt und der Kolben durch eine Röhre mit drei U-förmigen Röhren, von welchen die beiden ersten mit Kupferhammerschlag oder Kupferdrehspänen beschickt sind, die letzte aber mit Chlorcalcium gefüllt ist, verbunden. Das Chlorcalciumrohr steht durch einige T-förmige Glasröhren mit vier Flaschen weiter in Verbindung. Auf dieselbe Art werden letztere wiederum mit einer grossen Flasche verbunden, welche als Aspirator dient. Mittelst Klemmschrauben, welche zwischen den einzelnen T-Stücken angebracht sind, ist man in der Lage, den Gasstrom nach Belieben in die vier Glasflaschen zu vertheilen.

Diese letzte Anordnung ist deshalb bequem, weil beim Durchleiten des Gases durch die ätherische Lösung der Basen, die in zwei Flaschen sich befindet, die salzsauren Salze derselben ausgeschieden werden, und nach kurzer Zeit der ganze Inhalt zu einem dicken Brei gesteht, der die Zuleitungsröhre verstopft. Je eine Flasche wurde mit der ätherischen Lösung von Ortho- und Paraamidophenetol gefüllt, die anderen Flaschen enthielten nur absoluten Aether. Anfangs wurden nun die Klemmen so angebracht, dass der Gasstrom nur durch die beiden Flaschen mit der ätherischen Salzlösung gehen konnte; ist die Ausscheidung sodann hinlänglich gross geworden, so habe ich die Klemmen so gestellt, dass das Gas in die Aetherflaschen gelangte, wo es absorbirt wurde. Es genügte alsdann auch nur die Basen mit diesem chlorcanhaltigen Aether auszuschütteln, um die Umsetzung derselben hervorzubringen. Die ätherische Lösung wurde von ausgeschiedenem salzsauren Salz abfiltrirt und durch Destillation eingeengt. Nach völligem Verdunsten des Aethers verblieb ein Rückstand, der zuweilen ein colophoniumartiges Aussehen besass und erst durch Schütteln oder durch Ritzen mit einem scharfen Gegenstand zur Krystallisation gebracht werden konnte, zuweilen aber krystallisirte er gleich von selber aus. Den Krystallen haftete noch immer etwas Amidophenetol an, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur mit ziemlich grossen Substanzverlusten zu entfernen war. Daher war es besser, mit etwas Salzsäure das Rohprodukt zu erwärmen, wodurch sich das lösliche

salzsaure Amidophenetol bildet, während der neue, in Wasser unlösliche Körper unverändert zurückbleibt.

Ortho-Aethoxyphenylcyanamid.

Die von Amidophenetol getrennten Krystalle, aus Alkohol umkrystallisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, hatten den Schmelzpunkt: 94°.

0,3289 Grm. angewandter Substanz gaben 0,021111 Grm. H und 0,217881 Grm. C, und 0,1468 Grm. angew. Substanz 0,002671 Grm. N.

Diese Zahlen stimmen auf das Aethoxyphenylcyanamid.

		Berechnet:	Gefunden:	
C_9	= 108	66,66 %	66,24	—
H_{10}	= 10	6,17	6,41	—
N_2	= 28	17,28	—	17,8
O	= 16	9,89	—	—
	162			

Diese neue Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser, in heissem schmilzt sie, ohne sich merklich zu lösen; hingegen löst sie sich leicht in Alkohol und Aether. Heisse Alkalien und Salzsäure lösen sie ebenfalls leicht, beim Neutralisiren fällt die Verbindung in unveränderter Form wieder aus.

Aus dem Aethylamidophenetol erhielt Förster[1]) durch Einschliessen mit rauchender Salzsäure und Erhitzen auf 130° das salzsaure Aethylamidophenol:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}\right. + 2\,HCl = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\ N\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}\right. HCl + C_2H_5Cl.$$

Um auf analoge Weise zu dem Oxyphenylcyanamid zu gelangen, habe ich meine Substanz mit Salzsäure eingeschlossen. Nach vierstündigem Erhitzen auf 120° stellte sich ein Druck im Rohre ein und beim Oeffnen entwich Chloräthyl. Das Rohr wurde von Neuem erhitzt und zwar so lange, bis der Druck aufhörte. Jedesmal wurde beim Oeffnen eine kleine Probe aus dem Rohre herausgenommen. Nachdem das Erhitzen drei Mal wiederholt war, zeigten sich blos Spuren von Chloräthyl. Schon im Rückstande der ersten

[1]) Dies. Journ. [2] 21, 356.

zwei Proben konnte ich, neben unverändertem Aethoxyphenylcyanamid, Salmiak constatiren; im letzten Rückstande wurde davon eine bedeutende Quantität vorgefunden. Ausserdem entstanden harzige, schlecht aussehende Produkte, unter welchen jedoch salzsaures Amidophenol nachgewiesen werden konnte, indem aus einem wässrigen Extracte durch Soda die freie Base gefällt wurde. Die Zersetzung scheint also im Allgemeinen nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen zu sein:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\begin{matrix} H \\ CN \end{matrix}\end{matrix}\right. + 3HCl + 2H_2O = C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}\right. HCl + NH_4Cl$$
$$+ C_2H_5Cl + CO_2.$$

Leitet man trocknes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von O-Aethoxyphenylcyanamid, so setzt sich alsbald ein dicker Syrup zu Boden. Derselbe konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Jeder Tropfen Wasser regenerirte wieder die ursprüngliche Verbindung. In absolutem Alkohol gelöst, erhält man nach Verdunsten den Syrup unverändert wieder. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wird hingegen die ursprüngliche Cyanamidverbindung regenerirt. Der Syrup als solcher konnte nicht analysirt werden, da er im Exsiccator fortwährend und nach wochenlangem Stehen immer noch Salzsäure abgiebt. Mit sehr concentrirter Platinchloridlösung entsteht eine orangegelbe zähe Masse, die durch Digeriren mit einer Mischung von Aether und Alkohol von überschüssigem Platinchlorid befreit, in ein krystallinisches Pulver sich umwandelte. Dieses konnte ich jedoch nicht rein erhalten und die Platinbestimmungen ergaben keine brauchbaren Resultate. Aus diesem Grunde vermochte ich nicht vermittelst des Platindoppelsalzes die Molecargrösse dieses Cyanamidderivates festzustellen. Es war nämlich von Wichtigkeit, zu constatiren, ob diese Verbindung ebenso, wie Cyananilid und alkylirte Cyanamide sich polymerisirte. Während das einfache Cyanamid erst durch stärkeres Erhitzen zunächst in Dicyandiamid, schliesslich aber in die trimoleculare Verbindung, das Melamin übergeht, so tritt die Polymerisation der alkylirten Cyanamide, wie Hof-

mann[1]) zeigte, mit ausnehmender Leichtigkeit zu alkylirten Melaminen ein.

Ebenso verhält es sich mit dem Cyananilid. Frisch dargestellt, zeigt die Substanz den Schmelzpunkt von 36°, eine bestimmte Zeit sich selbst überlassen oder auch durch gewisse Manipulationen, verändert sie aber ihren Schmelzpunkt auf 162°; alsdann verhält sie sich zu den Lösungsmitteln etwas anders wie früher, und, was das Wichtigste ist, sie bildet ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung:

$$(C_6H_5NHCN)_3\,2HClPtCl_4.$$

Eine derartige Polymerisation konnte ich bei meiner Substanz nicht constatiren. Eine Probe derselben ist nach Verlauf von einem Jahre auf ihren Schmelzpunkt wieder untersucht worden, es zeigte sich aber keinerlei Abweichung von dem früheren: sie schmolz wieder bei 94°. Dieselbe veränderte sich, auch wenn sie mehrmals aus Lösungsmitteln eingedampft oder für sich auf dem Wasserbade geschmolzen wurde, nicht; ihr Schmelzpunkt blieb constant.

Der niedrige Schmelzpunkt von 94° spricht andererseits auch dafür, dass die Verbindung eine einfach moleculare ist. Die Schmelz- resp. Siedepunkte der Amidophenetole und ihrer Derivate sind im Allgemeinen höher, als die der correspondirenden Aniline, und es ist von gewissem Interesse, die folgenden drei Körper in dieser Beziehung zu vergleichen:

	Schmelzpunkt.
C_6H_5NHCN . . .	36—37°
$(C_6H_5NHCN)_3$ . . .	162—163°
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\end{matrix}\right.$ . . .	94°

Para-Aethoxyphenylcyanamid.

Diese Verbindung ist in ganz derselben Weise, wie die Orthoverbindung, aus Chlorcyan und einer ätherischen Lösung von Paramidophenetol erhalten worden. Sie bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 78°, ist sehr leicht

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 3, 264.

löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ergab die Substanz 17,70 % N.

0,4194 Grm. Subst. lieferten 65 Ccm. N bei 750 Mm. Bar. u 23,5°.

Die Verbindung $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NHCN \end{matrix} \right.$ enthält 17,28 % N.

Bei der Gewinnung dieser Substanz ist es mir ein Mal vorgekommen, dass ich statt dieser eine erst bei 160° schmelzende erhielt. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0,1656 Grm. Subst. lieferten 0.1058 Grm. H_2O u. 0.3658 Grm. CO_2.
0,2478 „ „ „ 33,2 Ccm. N bei 752 Mm. Bar. u. 11°.

Diese Daten stimmen auf einen Körper, der sich um ein Plus von 1 Mol. Wasser von der Cyanamidverbindung unterscheidet, nämlich auf die Formel $C_9H_{12}N_2O_2$:

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{12}	= 144	= 60,00 %	60,16	—
H_{12}	= 12	= 6,67 „	7,09	—
N_2	= 28	= 15,55 „	—	15,8
O_2	= 32	= 17,78 „	—	—
	216			

Es war als naheliegend anzunehmen, dass die Cyanamidverbindung durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in den entsprechenden Aethoxyphenylharnstoff: $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OC_2H_5 \\ N \begin{matrix} H \\ CONH_2 \end{matrix} \end{matrix} \right.$ übergegangen war. Um mich zu überzeugen, ob dies wirklich der Fall war, habe ich den Harnstoff auf einem anderen Wege dargestellt.

Para-Aethoxyphenylharnstoff.

Die Bildung dieses Harnstoffs geschieht, wie sonst, in der leichtesten Weise, sobald man salzsaures Amidophenetol mit einer Lösung von Kaliumcyanat versetzt:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix} \right. HCl + CNOKa = KaCl + CO \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ N \begin{matrix} H \\ C_6H_4OC_2H_5 \end{matrix} \end{matrix} \right.$$

Ein Theil der salzsauren Base wird mit einem Theile cyansauren Kaliums in wässriger Lösung vermischt, der Harnstoff scheidet sich alsdann sofort ohne jede Erwärmung aus.

Es scheint, dass eine intermediäre Bildung des cyansauren Salzes, analog dem rhodanwasserstoffsauren bei der Darstellung der Thioharnstoffe, nicht stattfindet. Bei Anwendung reiner Agentien ist die Ausbeute die berechnete. Man muss besonders darauf achten, dass das cyansaure Kali frei von Ammoniak sei, denn sonst bildet sich aus dem salzsauren Amidophenetol nebenbei die freie Base, welche als Oel den Krystallen anhaftet. Eine aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Probe ergab 16 % N.

0,2263 Grm. Subst. lieferten 31,8 Ccm. N bei 760 Mm. Bar. u. 20°.

Die Verbindung: $CO\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ N\begin{matrix} H \\ C_6H_4OC_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}\right.$ enthält 15,55 % N.

Der Körper krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160°. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, löslich in Alkohol, Aether und in heisser concentrirter Salzsäure. Das Platindoppelsalz wird nur schwer gebildet. Der Para-Aethoxyphenylharnstoff hat einen sehr süssen Geschmack. Es gelang mir nicht durch Wasserentziehung, mittelst Phosphorsäureanhydrid aus demselben die Cyanamidverbindung zu erhalten, vielmehr ist er immer unangegriffen zurückgeblieben.

Leitet man in eine alkoholische Lösung des Harnstoffs längere Zeit salpetrige Säure, so scheidet sich ein ziegelrother Niederschlag aus. Derselbe ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und lässt sich auf diese Weise leicht umkrystallisiren. Die Zahlen der Analyse stimmen auf eine Nitroverbindung: $C_9H_{11}N_2O_2NO_2$:

	Berechnet:		Gefunden:	
C_9	= 108	= 48,00 %	47,4	—
H_{11}	= 11	= 3,88 „	5,15	—
N_3	= 42	= 18,66 „	—	19,07
O_4	= 64	= 28,46 „	—	—
	225			

0,225 Grm. Subst. lieferten 0,1043 Grm. H_2O u. 0,391 Grm. CO_2.
0,2299 „ „ „ 38,7 Ccm. N bei 750 Mm. Bar. u. 20,5°.

Da das Einleiten der salpetrigen Säure ziemlich lange dauern musste, ehe die Nitroverbindung ausgefallen war, und

ich schon nach einigen Augenblicken des Einleitens beobachtete, dass der Alkohol sich dauernd gelb färbte, so habe ich die Lösung nach kurzer Zeit der Einwirkung auf etwaige Umwandlung des Harnstoffs geprüft. In der That entstand auf Zusatz von Wasser ein hellgelber amorpher Niederschlag, welcher auch dann sich reichlich bildete, wenn ich den Harnstoff in Salzsäure suspendirte und salpetrige Säure darauf einwirken liess. Als der Niederschlag schnell filtrirt wurde, zeigte er sich sehr homogen, konnte aber keineswegs analysirt werden, weil er sich nach wenigen Augenblicken, an der Luft oder unter einem ausgepumpten Exsiccator, von selbst zersetzte unter Hinterlassung einer widrig riechenden, feuchten, harzigen Substanz. Es ist wahrscheinlich, dass der obigen Nitroverbindung die Bildung einer sehr veränderlichen Nitrosoverbindung vorangeht.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf diesen Harnstoff bietet deshalb ein gewisses Interesse, weil E. Fischer[1]) seiner Zeit den Monophenylharnstoff in eine Nitrosoverbindung überführen wollte, dabei jedoch sich überzeugte, dass salpetrige Säure überhaupt nicht in der Kälte auf den Körper wirkt, in der Wärme dagegen unter Stickstoffentwicklung eine Zersetzung eintritt.

Ich bin nicht in der Lage gewesen, mich weiter mit dieser Reaction zu beschäftigen.

Da die Einwirkung des Chlorcyans auf Amidophenetole in analoger Weise, wie auf Anilin, verläuft, so war es von Interesse, noch zu untersuchen, ob man auf dem anderen Wege, nämlich durch Entschwefelung der betreffenden Thioharnstoffe, ebenfalls zu den gleichen Cyanamidverbindungen gelangen könnte. Die Thioharnstoffe der Phenetole sind bis dahin noch nicht dargestellt worden, und es gelang mir, dieselben leicht nach dem Verfahren von Clermont[2]) (für Phenylthioharnstoff) zu erhalten.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 880.

[2]) Compt. rend. 1876.

Ortho-Aethoxyphenylthioharnstoff.

Ein Molekül salzsaures O-Amidophenetol wird mit einem Molekül Rhodanammonium in wässriger Lösung versetzt und auf dem Wasserbade 2—3 Mal zur Trockne eingedampft, die wachsartige Masse mit warmem Wasser digerirt und nach dem Erkalten filtrirt. Dadurch gehen der gebildete Salmiak und das überschüssige Rhodanammonium in Lösung, während der neue Körper zurückbleibt.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2HCl\end{matrix}\right. + CNSNH_4 = NH_4Cl + C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\N\begin{matrix}H\\CSNH_2\end{matrix}\end{matrix}\right.$$

Clérmont interpretirte die Bildung des Phenylthioharnstoffs in der Weise, dass zunächst das rhodanwasserstoffsaure Anilin entsteht, welches sich gewissermaassen im „statu nascendi" in Thioharnstoff umlagert. Das rhodanwasserstoffsaure Anilin für sich gewonnen soll jedoch bei 190° noch nicht in Thioharnstoff übergehen. Durch zufällige Concentrationsverhältnisse habe ich ein Mal aus salzsaurem Amidophenetol und Rhodanammonium einen geringen Niederschlag sofort erhalten, der sich in der That als rhodanwasserstoffsaures Amidophenetol erwies. Er löste sich sehr leicht in Wasser, und mit Alkali versetzt lieferte er Amidophenetol. Eine derartige Zwischenstufe ist bei der Bildung der Harnstoffe aus cyansaurem Kali nicht bemerkt worden, vielmehr entsteht der Harnstoff, wie oben beschrieben, sofort schon in der Kälte.

Der Orthophenetolthioharnstoff wurde aus Alkohol in schönen Tafeln erhalten. Die Analyse einer im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Probe ergab folgende Zahlen:

0,2041 Grm. Subst. lieferten 0,1243 Grm. H_2O u. 0,4151 Grm. CO_2.
0,2228 „ „ „ 26,5 Ccm. N bei 770 Mm. Bar. und 6°.

Diesen Daten entspricht die Zusammensetzung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\N\begin{matrix}H\\CSNH_2\end{matrix}\end{matrix}\right. .$$

		Berechnet:		Gefunden:	
C_9	= 108	55,1 %		55,4	—
H_{13}	= 12	6,1 „		6,7	—
N_2	= 28	14,2 „		—	14,7
S	= 32	16,3 „		—	—
O	= 16	8,3 „		—	—
	196				

Diese Substanz schmilzt bei 110° und ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, woraus sie durch Wasserzusatz amorph, milchig niederfällt. Ferner löst sie sich in Alkalien und kann daraus durch Säure unverändert abgeschieden werden. Auch in concentrirter Salzsäure löslich, fällt sie durch Verdünnung der Lösung aus. Auf dem Wasserbade mit Salzsäure erwärmt, quillt sie zu einer filzigen Masse auf, die ein Platindoppelsalz liefert.

Dieser O-Phenetolthiobarnstoff lässt sich leicht entschwefeln. Als Entschwefelungsmittel habe ich, nach Rathke's[1]) Methode, frisch dargestelltes Bleioxydhydrat angewandt.

Der Thiobarnstoff wurde mit letzterem und verdünnter Natronlauge zu einem dünnen Brei in einer Reibschale angerührt, das Ganze hierauf in ein Becherglas gegossen und zum Sieden erwärmt. Die Bildung von Schwefelblei geht sehr schnell vor sich; dasselbe setzt sich alsbald zu Boden, worauf man die darüber stehende Flüssigkeit mit alkalischer Bleilösung wiederum prüfen kann. Entsteht damit kein PbS, so wird die Flüssigkeit filtrirt, mit verdünnter Essigsäure angesäuert, bis etwaiger Ueberschuss an Bleioxydhydrat sich wieder löst. Es bleibt alsdann ein weisser krystallisirter Körper ungelöst zurück, der den Schmelzpunkt 94° und alle die Eigenschaften des Aethoxyphenylcyanamids (aus Chlorcyan und Amidophenetol) zeigt.

Der Entschwefelungsprocess geht demnach wie folgt vor sich:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\,H \\ CSNH_2 \end{matrix}\right. + Pb(OH)_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\,H \\ CN \end{matrix}\right. + PbS + 2H_2O.$$

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 772.

Para-Aethoxyphenylthioharnstoff.

Die Bildung dieses Körpers aus P-Amidophenetol und Rhodanammonium ist die gleiche wie die der Orthoverbindung. Die beim Eindampfen auf dem Wasserbade zurückgebliebene Masse wurde nach mehrmaliger Reinigung mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug ca. 80 pCt. der berechneten. Ich habe mich mit einer Schwefelbestimmung begnügt:

0,3188 Grm. Subst. ergaben 0,373 Grm. $BaSO_4$, woraus der Gehalt an Schwefel = 16,06 %. Berechnet: 16,32 %.

Diese Paraverbindung ist etwas leichter in Wasser löslich, als die betreffende Orthoverbindung. Aus verdünntem Alkohol lässt sie sich gut umkrystallisiren. Sie ist ebenfalls in Alkalien löslich. Mit concentrirter Salzsäure und Platinchlorid digerirt, erhält man ein Platindoppelsalz, welches jedoch mit Alkohol und Aether auf dem Filter ausgewaschen, sehr unansehnlich wird. Ich konnte keine Analyse desselben ausführen. Der Para-, sowie auch der Ortho-Aethoxyphenylthioharnstoff schmecken sehr bitter, während die entsprechenden Harnstoffe einen süssen Geschmack besitzen. Die Entschwefelung dieses Paraphenetolthioharnstoffs geht in derselben Weise, wie die der Orthoverbindung vor sich. Das Filtrat von Schwefelblei wird unter Abkühlung mit verdünnter Essigsäure neutralisirt, wodurch ein etwas bräunlich gefärbter Niederschlag zurückbleibt. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether etc. und verhält sich ganz wie die oben beschriebene P-Phenetolcyanamidverbindung.

Rathke ist der Ansicht, dass die Krystalle, welche durch Entschwefelung des Phenylthioharnstoffs, $C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\CSNH_2\end{matrix}\right.$, in alkalischer Lösung und nachheriger Neutralisation mittelst Essigsäure erhalten werden, nicht das Phenylcyanamid selbst, sondern ein Hydrat desselben sind, welches schon im Exsiccator über Schwefelsäure zerfliesst. Die wasserfreie Substanz sei dagegen ein Syrup, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch oberflächlich krystallinisch erstarrt. Das Auflösen in Alkohol und Verdunsten desselben

hat keine andere Wirkung, meint Rathke, als die, die wasserfreie Substanz durch den Wassergehalt des Alkohols in das Hydrat zu verwandeln. Da nun bei der Entschwefelung des Paraphenetolthioharnstoffs auch zunächst eine syrupöse Masse entstanden, die nur schwer krystallisirt erhalten werden konnte, so schien es mir, dass hier ein analoger Fall vorlag. Um dies zu constatiren, habe ich in folgender Weise verfahren.

Zunächst wurden die Krystalle, durch Entschwefelung des reinen Paraphenetolthioharnstoffs erhalten, zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Ein Zerfliessen konnte während 14 Tagen nicht bemerkt werden, auch zeigte sich der Schmelzpunkt vom ersten Tage bis zum letzten ziemlich constant: 77°—80°.

Ein anderer Theil der Krystalle wurde in wenig Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit so viel kaltem Wasser versetzt, dass gerade eine Trübung entstand; hierauf wurde wiederum bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erhielt ich ziemlich grosse nadelförmige Krystalle, welche wiederum im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, durchaus nicht zerflossen und stets den Schmelzpunkt 78° zeigten. Zum dritten Versuch habe ich den erhaltenen Syrup in concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst und hierauf die Lösung mit heissem Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten zeigten sich die Krystalle wiederum von denselben Eigenschaften, wie die obigen.

Eine Stickstoffbestimmung der aus Alkohol erhaltenen Probe ergab 17,5 % N.

Die Verbindung: $C_6H_4 \begin{cases} O\,C_2H_5 \\ N\,\begin{matrix} H \\ CN \end{matrix} \end{cases}$ enthält 17,28 % N.

Dieselbe Verbindung mit blos 1 aq. hätte einen Stickstoffgehalt von nur 15,5 %. Diese Belege zeigen zur Genüge, dass hier kein Hydrat vorliegt.

Die Metallverbindungen der Phenetolcyanamide.

Beilstein und Geuther[1]) haben zuerst bemerkt, dass Cyanamid seine zwei Wasserstoffe gegen Metalle austauschen kann. Später hat sich namentlich Drechsel[2]) sehr eingehend mit dem Studium dieser Verbindungen befasst. Die schweren Metalle, wie Silber, Kupfer, können aus ihren Verbindungen mit Cyanamid durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, dabei hinterbleibt nach Verdampfung des Filtrats ein bei 190° schmelzender Körper, welcher nicht rückwärts in die Metallverbindung des Cyanamids übergeführt werden kann. Dieser letztere Körper ist als Tricyantriamid oder Melamin (Param) erkannt worden, welcher sich auch dann bildet, wenn Cyanamid längere Zeit aufbewahrt wird.

In der Hoffnung, eine etwaige Polymerisation der Phenetolcyanamide auf eine analoge Weise zu bewerkstelligen, versuchte ich, auch hier Metallverbindungen, ähnlich denen des Cyanamids, darzustellen. Dies gelang leicht.

O-Phenetolcyanamidnatrium. Bringt man eine Auflösung von Natrium in Alkohol in eine alkoholische Lösung von Orthophenetolcyanamid, so bildet sich alsbald ein weisser Niederschlag. Die Reaction geht quantitativ vor sich. Diese Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser. Sie bildet ganz feine mikroskopische, atlasglänzende Nadeln. Bis 320° erhitzt, schmilzt sie noch nicht. Mit verdünnten Säuren setzt sie sich sofort um, indem das ursprüngliche Phenetolcyanamid vom Schmelzpunkt 94° regenerirt wird. Dieses kann von Neuem in die Natriumverbindung umgewandelt werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1768 Grm. Subst. lieferten 0,3794 Grm. CO_2 u. 0,09 Grm. H_2O.
0,3590 „ „ „ 45 Ccm. N bei 758 Mm. Bar. und 8°.
0,4428 „ „ „ 0,1745 Grm. Na_2SO_4.

Diese Resultate führen zu der Zusammensetzung:

$$C_9H_9N_2ONa.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 108, 93.
[2]) Dies. Journ. [2] 11, 16 u. 21.

		Berechnet:		Gefunden:		
C_9	= 108	58,69 %		58,52	—	—
H_9	= 9	4,9 „		5,65	—	—
N_2	= 28	15,22 „		—	15,09	—
Na	= 23	12,50 „		—	—	12,7
O	= 16	8,69 „		—	—	—
	174					

Dieser empirischen Zusammensetzung zufolge vertritt das Natrium den Amidwasserstoff, so dass dem Körper die Zusammensetzung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\begin{matrix} Na \\ CN \end{matrix}\end{matrix}\right.$$

zukommt. Darnach vollzieht sich die Umsetzung mit Säure, wie folgt:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\begin{matrix} Na \\ CN \end{matrix}\end{matrix}\right. + HCl = NaCl + C_6H_4\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\begin{matrix} H \\ CN \end{matrix}\end{matrix}\right.$$

Im Allgemeinen ist diese Natriumverbindung stabiler, als die des einfachen Cyanamids. So habe ich z. B. durch Einleiten von Kohlensäure in ihre wässrige Lösung durchaus keine Veränderung constatiren können, während die Cyanamidnatriumverbindung schon an der Luft Kohlensäure anzieht.

Schliesst man Phenetolcyanamidnatrium mit Jodäthyl im Einschmelzrohr ein und erhitzt es auf über 100°, so bildet sich eine braune ölige Flüssigkeit, die ich wegen der spärlichen Ausbeute nicht untersuchen konnte. Wahrscheinlich ist dies: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \end{matrix}\end{matrix}\right.$. Eine analoge Verbindung haben Cloëz und Cahours[1]) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Aethylanilin erhalten, nämlich $C_6H_5N\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right.$, eine bei 271° siedende Flüssigkeit.

Von besonderem Interesse schien mir die Einwirkung von freiem Jod auf diese Natriumverbindung zu sein. Analog

[1]) Ann. Chem. Pharm. 90, 91.

den zwei möglichen Auffassungen über die Constitution des Cyanamids:

$$1)\ C\begin{cases}=N\\ NH_2\end{cases} \quad \text{und} \quad 2)\ C\begin{cases}=NH\\ NH\end{cases}$$

würde auch dem Phenetolcyanamid die eine oder die andere zukommen:

$$1)\ C\begin{cases}=N\\ N\begin{matrix}C_6H_4OC_2H_5\\ H\end{matrix}\end{cases} \quad \text{oder} \quad 2)\ C\begin{cases}=NH\\ NC_6H_4OC_2H_5\end{cases}$$

und der Natriumverbindung:

$$1)\ C\begin{cases}=N\\ N\begin{matrix}C_6H_4OC_2H_5\\ Na\end{matrix}\end{cases} \quad \text{oder} \quad 2)\ C\begin{cases}=N\,Na\\ NC_6H_4OC_2H_5\end{cases}.$$

Wenn nun die Reaction mit Jod nach folgender empirischen Gleichung verlaufen würde:

$$2\,C_9H_9N_2ONa + 2J = 2\,NaJ + C_{18}H_{16}N_4O_2,$$

so müsste dem neuen Körper, je nachdem, folgende Constitution zukommen:

$$1)\ \begin{matrix}C\begin{cases}=N\\ N-C_6H_4OC_2H_3\end{cases}\\ C\begin{cases}=N\,C_6H_4OC_2H_5\\ N\end{cases}\end{matrix} \quad \text{oder} \quad 2)\ \begin{matrix}C\begin{cases}=N-C_6H_4OC_2H_5\\ N\end{cases}\\ |\\ C\begin{cases}=N\\ NC_6H_4OC_2H_5\end{cases}\end{matrix}.$$

Die erste dieser Verbindungen liesse sich als ein substituirter Hydrazokörper betrachten. Diacetylhydrazobenzol z. B. lässt sich vermittelst Salzsäure in Benzidin umwandeln. Leider waren die physikalischen Eigenschaften des neuen Körpers derartige, dass ich nichts damit anstellen konnte. Bringt man nämlich in eine wässrige Lösung von Phenetolcyanamidnatrium tropfenweise eine Lösung von Jod in Jodkalium, so entsteht mit jedem Tropfen eine milchige Trübung, bis sich nach und nach ein voluminöser Niederschlag bildet. Filtrirt man denselben ab, so bräunt er sich auf dem Filter und hinterbleibt als eine harzige unansehnliche Masse. Sie ist in allen den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform löslich, aus jedem derselben bleibt aber stets nur eine harzige Masse zurück. Ausserdem ist die Substanz löslich in concentrirter heisser Salzsäure und

wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Der Niederschlag zeigt sich aber stets für eine Analyse untauglich, und ich musste von der weiteren Untersuchung in dieser Richtung absehen. Auch bei Benutzung von alkoholischer Jodlösung konnte ich keine besseren Resultate erlangen.

O-Phenetolcyanamidsilber wird leicht aus der obigen Natriumverbindung mittelst salpetersauren Silbers erhalten. Es fällt käsig, genau wie Chlorsilber, sofort nieder, sobald man beide Agentien in wässriger Lösung zusammenbringt. Diese Verbindung explodirt nicht und schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. — Die Analyse ergab 40,18 % Ag; die Verbindung: $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}Ag\\CN\end{matrix}\end{cases}$ enthält 40,15 % Silber.

Auch dieser Körper setzt sich leicht mit Jodlösung um, und zwar scheint derselbe Körper, wie oben bei der Natriumverbindung beschrieben, zu entstehen. Mit Jodäthyl bildet sich ebenfalls, neben Jodsilber, eine ölige Flüssigkeit, aber die Ausbeute war auch hier eben so spärlich, wie bei der Natriumverbindung.

Aus der Natriumverbindung habe ich ferner mit schwefelsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid und den alkalischen Erden Metallverbindungen erhalten, welche die Abkunft dieser aromatischen Substanz vom Cyanamid documentiren. Sie sind meist weiss, die Kupferverbindung jedoch dunkelviolett.

Bei dem Paraphenetolcyanamid konnte ich mit Natriumalkoholat keinen Niederschlag erzielen, hingegen erhält man in der leichtesten Weise die Silberverbindung, wenn man salpetersaures Silber in die alkoholische Lösung dieses Körpers hineinbringt. Diese Silberverbindung ist von dem Orthophenetolcyanamidsilber äusserlich nicht zu unterscheiden.

0,239 Grm. Substanz ergaben 0,0961 Grm. Ag = 40,20 % Ag, die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}CN\\Ag\end{matrix}\end{cases}$ enthält 40,15 % Ag.

Ich habe schon oben bemerkt, dass nach der Behandlung

des Cyanamidsilbers mit Schwefelwasserstoff das Tricyantriamid erhalten wird, welches nicht mehr in die Metallverbindung übergeführt werden kann. Es war also auch hier von Wichtigkeit, die Metallverbindung der Phenetolcyanamide auf ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff zu untersuchen. Ich habe zu diesem Zwecke das P-Phenetolcyanamidsilber in Wasser suspendirt und kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sofort schied sich Schwefelsilber ab. Der Niederschlag wurde filtrirt und mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten Krystalle vom Schmelzpunkt 78°. Dieser Körper war nichts anderes, als das ursprüngliche P-Phenetolcyanamid, welches wiederum von Neuem mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von P-Phenetolcyanamidsilber lieferte. Ganz so verhielt sich auch O-Phenetolcyanamidsilber; in dem alkoholischen Auszug des Schwefelwasserstoff-Niederschlages konnte ich auch noch die oben beschriebene Natriumverbindung mit Natriumäthylat erhalten.

Es war mir von Interesse vergleichsweise zu untersuchen, ob man auch bei Phenylcyanamid derartige Metallverbindungen erhalten könnte; mit Natriumalkoholat entstand jedoch kein Niederschlag. Mit salpetersaurem Silber erhielt ich einen Körper mit 46,01 % Ag, als ich die amorphe Masse (frisch dargestellt durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin in Aether) sofort dazu benutzte. Nach längerem Stehenlassen (ca. 14 Tage) enthielt die zähe Masse eine Silberverbindung mit nur 39,09 % Ag, während durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die zähe Masse in einen krystallisirten Körper überging, der eine Silberverbindung mit 32 % Ag lieferte.

Ich war nicht in der Lage, diese Verhältnisse näher zu untersuchen, es war für mich vorläufig nur das wichtig, dass keine dieser Silberverbindungen der Formel $C_6H_5N\left\{\begin{matrix}CN\\Ag\end{matrix}\right.$ entspricht, da diese 48 % Ag verlangt. In der Literatur habe ich diesbezüglich nur eine Angabe von Feuerlein[1])

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1602.

gefunden. Seine Silberverbindung ist in dem Handbuch von Beilstein (S. 917) als nach der Formel $2C_7H_6N_3Ag_2O$ zusammengesetzt aufgeführt; wie dieselbe jedoch erhalten wurde, ist nicht angegeben. Da diese Verbindung 46,1% Ag verlangt, so scheint die erste von den von mir erhaltenen obigen Verbindungen (mit 46,01% Ag) mit selbiger übereinzustimmen. Ich werde diese Verhältnisse noch näher verfolgen.

Organisch-chem. Laboratorium von Prof. R. Schmitt am Polytechnikum Dresden, im September 1884.

Wirkungsweise von Chlorkohlensäureäther auf stickstoffhaltige organische Verbindungen;

von

Ernst von Meyer.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf primäre Amine, welche dadurch in Abkömmlinge des Carbaminsäureäthers umgewandelt werden, regt die Frage an, ob auch complicirter zusammengesetzte, Stickstoff enthaltende Körper in gleicher Weise durch obiges Agens verändert werden. Zur Prüfung dieser Frage habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Riess die Einwirkung des chlorkohlensauren Aethyls auf Kyanäthin studirt. Auf meine Veranlassung hat Herr Schöne das Verhalten einiger Amide u. a. Körper zu genanntem Aether geprüft (s. weiter unten). Herr Seidel, welcher eine umfassende Untersuchung der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs und des Harnstoffs begonnen hat, wird demnächst darüber berichten.

Kyanäthin und Chlorkohlensäureäther.

Das Kyanäthin, welches, wie ich früher nachgewiesen habe, eins seiner drei Stickstoffatome mit 2 At. Wasserstoff

verbunden, als Amid, enthält, verhält sich dem entsprechend gegen Chlorkohlensäureäther wie ein primäres Amin. Ein Mol. des letzteren tritt in Wechselwirkung mit zwei Mol. der Base; neben dem salzsauren Salz des Kyanäthins entsteht Carboxäthylkyanäthin, gemäss folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_9H_{12}N_2(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}} + ClCOOC_2H_5 = C_9H_{12}N_2NH_2 . HCl$$

$$+ \underbrace{C_9H_{12}N_2N\begin{matrix}H\\COOC_2H_5\end{matrix}}_{\text{Carboxäthylkyanäthin.}}$$

Zur Gewinnung der neuen Verbindung lässt man zweckmässig einen Ueberschuss von Chlorkohlensäureäther (3 Gew.-Thle.) auf Kyanäthin (2 Thle.) einwirken; schon nach kurzem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade beginnt die Reaction unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure und Chloräthyl. Ein Theil des überschüssigen Chlorkohlensäureäthers zersetzt sich in diese beiden Gase noch unterhalb seiner Siedetemperatur: eine Beobachtung, welche auch bei der Wechselwirkung desselben Aethers mit einigen anderen Körpern gemacht wurde. Nach Beendigung der Gasentwickelung und Verjagen des unzersetzten Chlorkohlensäureäthers behandelt man das zähe Produkt mehrmals mit warmem Benzol, welches nur das Carboxäthylkyanäthin aufnimmt, während salzsaures Kyanäthin davon nicht gelöst wird. Nach Abdestilliren des Benzols bleibt das Carboxäthylkyanäthin als dickflüssiges Oel zurück, welches im Exsiccator allmählich fest wird; dasselbe siedet nahezu unzersetzt gegen 247° und erstarrt in der Vorlage zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche sehr leicht schmilzt, sich talgartig anfühlt und auf Papier Fettflecke erzeugt. In Wasser ist das Carboxylkyanäthin mit deutlich alkalischer Reaction ziemlich löslich; die intensiv bitter schmeckende Lösung scheidet beim Erwärmen die Base in Oeltropfen ab. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wird dieselbe sehr leicht aufgenommen.

Analyse des Carboxäthylkyanäthins:

0,8824 Grm. desselben gaben 0,8513 Grm. CO_2 = 0,23217 Grm. C = 60,71 pCt. C und 0,2742 Grm. H_2O = 0,03047 Grm. H = 7,96 pCt. H.

0,2959 Grm. lieferten 45,6 Cm. N (bei 13° und 750 Mm. Druck) = 0,053174 Grm. N = 17,97 pCt. N.

	Formel.	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	144	60,75	60,71
H_{19}	19	8,00	7,96
N_3	42	17,72	17,97
O_4	32	13,53	—
	237	100,00	

Das Carboxäthylkyanäthin wird von Säuren in der Kälte sehr leicht gelöst, von Basen daraus wieder abgeschieden. Durch Erwärmen desselben mit letzteren, sowie auch durch längeres Erhitzen mit Wasser erfährt es Zersetzung in Kohlensäure, Alkohol und Kyanäthin, gemäss der Gleichung:

$$C_9H_{19}N_2N\overset{H}{COOC_2H_5} + H_2O = CO_2 + C_2H_5OH + C_9H_{13}N_3NH_2.$$

Die kalt bereitete wässrige Lösung des Carboxäthylkyanäthins giebt mit manchen Metallsalzen, z. B. mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, salpetersaurem Silber, Fällungen. Die mit letzterem erhaltene ist flockig und hat, nach vorsichtigem Trocknen bei 100°, die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}N_3O_4Ag$ vermuthlich $= C_9H_{13}N_3N\overset{Ag}{COOC_2H_5} + H_2O$, enthält also nach letzterer Formel 1 At. Silber an Stelle des einen, nicht substituirten Amidwasserstoffs vom Carboxäthylkyanäthin.

0,2109 Grm. der Silberverbindung gaben, im Schiffchen verbrannt, 0,3047 Grm. CO_2 = 0,0831 Grm. C = 39,4 pCt. und 0,1083 Grm. H_2O = 0,01203 Grm. H = 5,7 pCt. H, sowie 0,0628 Grm. Ag = 30,1 pCt.

0,2552 Grm. Substanz lieferten 25,4 Cm. N (bei 10° und 751 Mm. Druck) = 0,030053 Grm. N = 11,85 pCt.

0,3301 Grm. Substanz hinterliessen, geglüht, 0,0988 Grm. Ag = 29,93 pCt.

	Formel.	Berechnet.	Gefunden.	
C_{12}	144	39,77	39,40	—
H_{20}	20	5,53	5,70	—
N_3	42	11,61	11,85	
O_4	48	13,26	—	—
Ag	108	29,83	30,10	29,93
	362	100,00		

Einwirkung von Ammoniak und von Anilin auf das Carboxäthylkyanäthin.

Das oben beschriebene Carboxäthylkyanäthin kann nach seiner Zusammensetzung und Entstehungsweise auch als Derivat des Carbaminsäureäthers betrachtet werden, und zwar als Kyanconylcarbaminsäureäther:

$$\left.\begin{matrix}(C_9H_{13}N_2)'\\ H\end{matrix}\right\}NCOOC_2H_5,$$

insofern unter Kyanconyl das einwerthige Radical $C_9H_{13}N_2$ (Kyanconiin — 1 At. H) verstanden wird. Aehnlich, wie aus Carbaminsäureäther durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen Harnstoff und Abkömmlinge desselben entstehen, bilden sich aus Carboxäthylkyanäthin Körper, welche zum Harnstoff in Beziehung stehen.

Ammoniakgas, in die erwärmte Benzollösung des Carboxäthylkyanäthins geleitet, erzeugt unter Abspaltung von Alkohol eine schwierig krystallisirende Base, vermuthlich Carbamidokyanäthin (oder Kyanconylharnstoff), deren Entstehung aus folgender Gleichung erhellt:

$$C_9H_{13}N_2NHCOOC_2H_5 + H_3N = C_2H_5OH + (C_9H_{13}N_2)NH(CONH_2).$$

Ihrer ungünstigen, halbfesten Beschaffenheit, sowie ihrer geringen Beständigkeit wegen ist bislang diese Base noch nicht in analysirbarem Zustande erhalten worden.

Anilin tritt mit Carboxäthylkyanäthin unter Bildung einer sehr beständigen Verbindung, des Carbanilidokyanäthins in Wechselwirkung:

$$C_9H_{13}N_2(NHCOOC_2H_5) + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N = C_2H_5OH + \underbrace{(C_9H_{13}N_2)NH(CONHC_6H_5)}_{\text{Carbanilidokyanäthin.}}.$$

Gelindes Erwärmen gleicher Moleküle von beiden Verbindungen genügt, um die Reaction einzuleiten und zu Ende zu führen; die anfangs klare Flüssigkeit erstarrt plötzlich zu einer Krystallmasse; gleichzeitig macht sich starker Geruch nach Alkohol bemerkbar. Durch Umkrystallisiren des Produktes aus kochendem 90proc. Alkohol gewinnt man das

Carbanilidokyanäthin in langen, seideglänzenden Nadeln von 184° Schmelztemperatur; es ist in heissem Alkohol, sowie Benzol leicht, in den kalten Flüssigkeiten wenig, in Wasser gar nicht löslich.

Analyse des Carbanilidokyanäthins.

0,2675 Grm. desselben gaben 0,664 Grm. CO_2 = 0,181 Grm. C = 67,35 pCt. und 0,1748 Grm. H_2O = 0,0194 Grm. H = 7,26 pCt.

0,2707 Grm. Substanz lieferten 46,6 Cm. N (bei 15° und 750 Mm. Druck) = 0,053851 Grm. N = 19,89 pCt.

	Formel.	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	192	67,60	67,35
H_{10}	20	7,04	7,26
N_4	56	19,72	19,89
O	16	5,64	—
	284	100,00	

Das Carbanilidokyanäthin ist im Gegensatz zu dem Carboxäthylkyanäthin gegen Säuren und Basen höchst beständig; selbst von heissem alkoholischen Kali wird es nicht verändert. Säuren lösen dasselbe leicht auf, ohne bestimmte Salze zu bilden. Charakteristisch ist sein Verhalten zu verdünnter Salzsäure; erwärmt man nämlich mit letzterer eine Probe desselben und kühlt dann die Lösung ab, so erstarrt sie zu einem dicken Magma feiner Nadeln der Base so vollständig, dass man das Gefäss umkehren kann. — Im Strom von Chlorwasserstoff erhitzt, erfährt das Carbanilidokyanäthin Zersetzung in salzsaures Kyanäthin und eine in Gestalt dicker Nebel übergehende, krystallinisch erstarrende Verbindung, welche mit Wasser sofort in Salzsäure und cyansaures Phenyl zerfällt. Das Carbanilidokyanäthin ist demnach in letzteres und in Kyanäthin gespalten worden, welche beiden sich mit Chlorwasserstoff vereinigt haben:

$$C_9H_{13}N_2NHCONHC_6H_5 = C_9H_{13}N_2(NH_2) + \left.\begin{matrix}CO\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N.$$

Chloracetyl verbindet sich mit Carbanilidokyanäthin zu einer weissen, pulverigen Masse, welche, in kaltem Wasser löslich, beim Erwärmen jedoch damit in Essigsäure, Salzsäure und den ursprünglichen Körper zerfällt.

Das Carbanilidokyanäthin, welches sich, wie oben gezeigt, in Kyanäthin und cyansaures Phenyl spalten lässt, kann aus diesen beiden sehr leicht wieder dargestellt werden. Digerirt man auf dem Wasserbade Kyanäthin mit einem Ueberschuss des cyansauren Phenyls, so resultirt eine lockere Krystallmasse, welche, mit kaltem Benzol gewaschen, dann aus heissem umkrystallisirt wird; man erhält so reines Carbanilidokyanäthin, welches durch seine Schmelztemperatur, sein Verhalten zu Salzsäure, endlich durch eine Stickstoffbestimmung mit dem, durch successive Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Anilin aus Kyanäthin dargestellten identificirt wurde.

0,1591 Grm. lieferten 27 Ccm. N (bei 20° und 759 Mm. Druck) = 0,03083 Grm. N = 19,4 pCt. N (berechn. 19,7).

Nach dieser Entstehungsweise des Carbanilidokyanäthins ist man berechtigt, dasselbe als Abkömmling des Phenylharnstoffs zu betrachten, nämlich als Kyanconylphenylharnstoff, dessen Bildung der von Methylphenylharnstoff aus Methylamin und cyansaurem Phenyl analog ist:

$$\underbrace{(C_9H_{10}N_2)NH_2}_{\substack{\text{Kyanconylamin}\\ \text{(Kyanäthin)}}} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CO\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_9H_{10}N_2)'\\ CONHC_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Kyanconylphenylharnstoff}}$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CO\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CH_3\\ CONHC_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Das Kyanmethin verhält sich nach Versuchen von Hrn. Keller gegen cyansaures Phenyl ebenso, wie Kyanäthin. In ganz anderer Weise reagirt dieser Phenyläther auf die, nur 2 At. Stickstoff im Molekül enthaltenden Abkömmlinge des Kyanäthins auf die sog. Oxybase, $C_9H_{14}N_2(OH)$, auf Chlorkyan- und Kyanconiin, $C_9H_{13}N_2Cl$, resp. $C_9H_{14}N_2$. Die Untersuchung dieser Reactionen ist noch nicht abgeschlossen. — Die bislang noch nicht bekannte Einwirkung des cyansauren Phenyls auf andere basische Körper (Guanidin und Derivate, Pyridin, Chinolin u. a.) hat auf meine Veranlassung Hr. Gumpert in Angriff genommen.

Oxybase (aus Kyanäthin): $C_9H_{13}N_2(OH)$ und Chlorkohlensäureäther.

Die „Oxybase", welche kein Amid, dagegen muthmasslich Imid enthält, wird ebenfalls von Chlorkohlensäureäther schon in gelinder Wärme angegriffen; erhitzt man zu stark, so tritt unter lebhafter Gasentwickelung (von Kohlensäure und Chloräthyl) Zersetzung ein: die Oxybase wird regenerirt. Die zuerst erfolgende Wechselwirkung beider Körper lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_9H_{13}N_2(OH) + ClCOOC_2H_5 = C_9H_{12}N_2(OH).HCl + (C_9H_{12}N_2OH)COOC_2H_5.$$

Neben der salzsauren Verbindung der Oxybase bildet sich deren Carboxäthylderivat; letzteres wird durch Behandeln des Produktes mit Benzol aufgelöst, während das salzsaure Salz zurückbleibt (0,422 Grm. des Salzes gaben 0,2943 Grm. AgCl, entsprechend 17,3 pCt. Cl, berechn. 17,5). Die Benzollösung hinterlässt ein dunkel gefärbtes Oel, welches der Destillation im Vacuum unterworfen wurde; ein hellgelbes Liquidum ging dabei über, aus welchem sich nach starkem Abkühlen in geringer Menge Nadeln der „Oxybase" absetzten. Die davon abgegossene Flüssigkeit ist deren Carboxylderivat: $(C_9H_{12}N_2OH)COOC_2H_5$.

0,1605 Grm. derselben lieferten 15,6 Ccm. N (bei 17° und 754 Mm. Druck) = 0,01805 Grm. N = 11,25 pCt., berechn. 11,75 pCt.

Die Verbindung zersetzt sich durch gelindes Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung des betreffenden Salzes der Oxybase, in Wasser ist sie kaum löslich.

Im Anschluss an obige Mittheilung über die Oxybase sei erwähnt, dass ich den früher[1]) schon vergeblich gemachten Versuch, dieselbe zu acetyliren, ohne Erfolg wiederholt habe. Durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid auf 180° bis 190° resultirt eine dunkle Lösung; der nach vorsichtigem Verjagen des Anhydrids bleibende Rückstand liefert durch Umkrystallisiren aus Benzol nur die ursprüngliche Oxybase.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 272.

Obwohl letztere ein Hydroxyl enthält, wird dessen Wasserstoff nicht durch Acetyl ersetzt.

Kyanäthin dagegen lässt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° leicht acetyliren, und zwar wird eins seiner Amidwasserstoffatome durch Acetyl substituirt. Das von dem Anhydrid befreite Produkt wird im Vacuum destillirt; Acetylkyanäthin: $C_9H_{13}N_2N\begin{matrix}H\\CH_3CO\end{matrix}$ geht als zähflüssiges gelbes Oel über, welches allmählich krystallinisch erstarrt; es schmilzt gegen 59°, löst sich leicht in kaltem, schwerer in heissem Wasser. Alkalien, sowie Mineralsäuren zerlegen dasselbe in Essigsäure und Kyanäthin.

0,385 Grm. Acetylkyanäthin lieferten 67,5 Ccm. N (bei 20° und 756 Mm. Dr.) = 0,077 Grm. N = 20,0 pCt., berechn. 20,3 pCt.

Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf einige Amide.

Um zu prüfen, ob sich die Säureamide gegen Chlorkohlensäureäther analog dem Harnstoff verhalten, nämlich in Carboxäthylderivate übergehen, hat Hr. Schöne folgende Versuche angestellt.

Auf Acetamid wirkt genannter Aether unter Entwickelung von Salzsäuregas und von wenig Kohlensäure ein; es gelang nicht, Carboxäthylacetamid: $(CH_3CONH)COOC_2H_5$ in dem Produkte nachzuweisen. Das letztere ist krystallinisch, besteht zum Theil aus Chlorammonium, welches durch eine tief greifende Zersetzung entstanden zu sein scheint, in Folge deren auch Essigäther, wie aus dem Geruche zu schliessen ist, sich gebildet hat.

Benzamid wird ebenfalls von Chlorkohlensäureäther schon in gelinder Wärme angegriffen; ausser Chlorwasserstoff entweichen Chloräthyl und Kohlensäure. Ein Theil des Produktes erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch, ein anderer bleibt zunächst ölig, wird aber allmählich fest. Der erstere Körper bildet, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol, zuletzt aus Alkohol schöne, an der Luft bestän-

dige Nadeln von 178° Schmelztemperatur; er hat die Zusammensetzung eines $^2/_3$ salzsauren Benzamids:

$$(C_6H_5CONH_2)_3 . (HCl)_2 .$$

0,2773 Grm. desselben gaben:

CO_2	= 0,592 Grm.	H_2O	= 0,1315 Grm.
C	= 58,06 %	H	= 5,27 %

0,1153 Grm. Substanz gaben: N = 10,00 Ccm. entsprech. 9,75 %.
0,1407 Grm. Subst gaben: AgCl = 0,0815 Grm. entspr. 16,63 % Cl.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{21}	= 58,00 %	58,06
H_{19}	= 5,27	5,27
N_3	= 9,63	9,75
Cl_2	= 16,30	16,63
O_3	= 10,80	—
	100,00	

Der zuerst ölige, dann fest werdende Körper besteht, neben geringen Mengen Benzoësäureäther, aus dem schon bekannten unbeständigen salzsauren Benzamid:

$$C_6H_5CONH_2 . HCl.$$

Carboxäthyl-Benzamid scheint unter obigen Bedingungen nicht entstanden zu sein.

Auch aus Acetanilid gelang es nicht, mittelst Chlorkohlensäureäther eine carboxäthylirte Verbindung zu gewinnen, vielmehr resultirte unverändertes Acetanilid, obwohl die Entwickelung von Salzsäure auf eine Einwirkung jenes Aethers schliessen liess.

Auf Chinolin endlich wirkt Chlorkohlensäureäther nach Versuchen des Hrn. Schöne unter Entwickelung von Kohlensäure ein; das in kleinen Warzen krystallisirte, schwach roth gefärbte Produkt ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether sowie Benzol schwer löslich; wegen seiner ausserordentlichen Zerfliesslichkeit lässt es sich schwer in reinem Zustande gewinnen. Die deshalb nicht gut stimmenden Analysen desselben führen gleichwohl auf die Zusammensetzung des salzsauren Aethylchinolins: $C_9H_6(C_2H_5)N.HCl$.

0,1510 Grm. Subst. gaben:

CO_2	= 0,3715 Grm.	H_2O	= 0,0925 Grm.
C	= 67,10 %	H	= 6,82 %

0,328 Grm. Substanz gaben: 21,8 Ccm. N = 7,58 pCt. N.
0,330 Grm. Substanz gaben: AgCl = 0,2455 entspr. 18,40 pCt. Cl.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{11}	= 68,39 %	67,10
H_{11}	= 6,22	6,82
N	= 7,26	7,58
Cl	= 18,13	18,40
	100,00	99,90

Die Entstehung dieses Salzes erklärt sich einfach daraus, dass das aus Chlorkohlensäureäther nascirende Chloräthyl sich mit Chinolin direct vereinigt:

$$C_9H_7N + ClCOOC_2H_5 = CO_2 + C_9H_7(C_2H_5)NCl.$$

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, October 1884.

Einfache und ergiebige Methode der Darstellung von Anthranilsäure;

von

H. Kolbe.

In einer vorläufigen Mittheilung „über Isatin" habe ich kürzlich (S. 85 dieses Bandes) die von mir Isatosäure genannte Verbindung als dasjenige Oxydationsprodukt des Isatins kurz beschrieben, welches zu dieser in ähnlicher Beziehung steht, wie die Monocarbonsäuren überhaupt zu ihren Aldehyden.

Durch Erhitzen mit starker wässriger Salzsäure auf dem Wasserbade erfährt diese Isatosäure unter starkem Schäumen, Zersetzung in Kohlensäure und Anthranilsäure, welche nach dem Eindampfen zur Trockne in chemischer Verbindung mi Salzsäure als weisse Krystallmasse hinterbleibt.

Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gewinnt man diese Chlorwasserstoff-Anthranilsäure in grossen farblosen Krystallen.

Der Process ist durch folgende Gleichung leicht zu interpretiren:

$$\underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COOH}_{\text{Stickstoffbenzoyl-Carbonsäure (Isatosäure)}} + HCl + H_2O = \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}COOH.HCl}_{\text{Anthranilsäure}} + CO_2.$$

Die wässrige Lösung derselben, mit Ammoniak gefällt, dann mit Essigsäure versetzt, liefert einen reichlichen Niederschlag von Anthranilsäure, welche nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle chemisch rein ist. Was bei jener Behandlung mit Ammoniak und Essigsäure in Lösung bleibt, kann noch durch Fällen mit essigsaurem Kupfer, Zersetzen des blauen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats krystallisirt erhalten werden.

Die Ausbeute an Anthranilsäure kommt der berechneten nahe.

Leipzig, 27. September 1884.

Ueber die Zersetzung des Benzonitrils mittelst rauchender Schwefelsäure;

von

A. Pinner.

Unter diesem Titel veröffentlicht im letzten Heft dieses Journals[1]) Hr. Fr. Gumpert die Mittheilung, dass er nach einer von Hrn. Klein und mir in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[2]) vor sechs Jahren ganz beiläufig gegebenen Bemerkung die Umwandlung von Benzonitril in Kyanphenin durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure vergeblich versucht habe. Die irrthümliche Meinung des Hrn. Gumpert, dass er nach unseren Angaben gearbeitet habe, veranlasst mich zu folgender Erwiderung. Hr. Gumpert liess je 7 Grm. stark rauchender Schwefelsäure

[1]) Bd. 30, 87 ff.
[2]) Bd. 11, 764.

in je 10 Grm. durch Eis gekühltes Benzonitril eintropfen und erhielt als Hauptprodukt Dibenzamid. In der erwähnten Notiz von Klein und mir heisst es aber: Löst man Benzonitril in rauchender Schwefelsäure etc., d. h. doch nichts anderes, als dass wir das Benzonitril in die (überschüssige) Schwefelsäure eingetragen haben. Wir haben damals als uns nicht weiter interessirend, die Mengenverhältnisse nicht mit der Waage bestimmt, denn es lag in keiner Weise in unserer Absicht, eine Darstellungsmethode für Kyanphenin ausfindig zu machen.

In Folge der Mittheilung des Hrn. Gumpert habe ich jetzt abermals ein paar Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzonitril in folgender Weise angestellt.

1) In 50 Grm. schwach rauchender Schwefelsäure, welche durch Einstellen des Gefässes in Wasser kühl gehalten wurde, liess ich unter Umschütteln 10 Grm. Benzonitril eintropfen. Die klare Flüssigkeit liess ich 48 Stunden stehen, goss sie dann langsam in die sechsfache Menge kalten Wassers, filtrirte den Niederschlag und wusch ihn erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus. So erhielt ich ca. 1,1 Grm. eines weissen Pulvers, welches bei 280° schmolz und sich als Kyanphenin erwies.

2) In 100 Grm. der rauchenden Schwefelsäure liess ich in gleicher Weise 10 Grm. Benzonitril eintropfen und behandelte die Lösung nach 24stündigem Stehen wie vorher. Der aus Kyanphenin bestehende Rückstand wog 1,05 Grm.

Es scheint nach meinen Versuchen ein längeres Stehenlassen des Gemisches von Schwefelsäure und Nitril die Ausbeute an Kyanphenin zu vermehren, während eine übergrosse Menge von Schwefelsäure ohne Einfluss zu sein scheint.

Die Ausbeute an Kyanphenin beträgt demnach nur etwas mehr als 10 Proc., ist jedoch immerhin gross genug, um nicht als spurenhaft zu gelten.

Zugleich will ich noch bemerken, dass ich schon vor längerer Zeit die auch von Hrn. Gumpert gefundene Identität des von mir als Benzimidobenzoat bezeichneten Körpers $C_{14}H_{11}NO_2$ mit Dibenzamid nachweisen konnte, und dass ich letzthin Gelegenheit genommen habe, darauf auf-

merksam zu machen. Ueber die Constitution des von mir als Dibenzimidooxyd bezeichneten Körpers $C_{14}H_{12}N_2O$ lässt sich vorläufig mit Sicherheit nichts sagen.

Berlin, 25. September 1884.

Ueber Oxychloride und analoge Verbindungen von Metallen;

von

G. André.[1])

Von den zahlreichen, in dieser Abhandlung niedergelegten Beobachtungen sind nur die chemischen, nicht die thermochemischen, in diesem Auszuge wiedergegeben.

Calciumoxychlorid.

Eine so zu nennende Verbindung ist schon vor langer Zeit durch Erhitzen einer Lösung von Chlorcalcium mit Kalk erhalten und von Berthollet als durch Vereinigung des ersteren mit viel Kalk entstanden betrachtet worden. H. Rose[2]), welcher diesen in langen Nadeln krystallisirenden Körper näher untersuchte und seine Zersetzbarkeit durch Wasser, Alkohol, Kohlensäure kennen lehrte, drückte seine Zusammensetzung durch die Formel: $CaCl_2 . 2CaO . 15H_2O$ aus. Nach Beesley[3]) ist dieselbe folgende:

$$CaCl_2 . 3CaO . 14H_2O.$$

Eine ganz ähnliche Formel legt Ditte[4]) der Verbindung zu.

Man gewinnt dieselbe durch Zusatz von etwa 40 Grm. gelöschtem Kalk zu einer siedenden Lösung von 500 Grm. krystallisirtem Chlorcalcium in 1500 Grm. Wasser; das Filtrat

---

[1]) Auszug aus Ann. Chim. Phys. [6] 3, 66—129.
[2]) Pogg. Ann. 93, 612.
[3]) Jahresber. d. Chem. 1850, S. 299.
[4]) Compt. rend. 91, 576.

setzt nach einiger Zeit Nadeln des Calciumoxychlorids ab, welches, lufttrocken, die Zusammensetzung:

$$CaCl_2 . 8 CaO . 16 H_2O$$

besitzt, wie schon Ditte angegeben hat. Dasselbe verliert im Vacuum 13 Mol. Wasser und wird undurchsichtig. Die Ausbeute daran ist gering.

Die gleiche Verbindung entsteht durch Erhitzen einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium mit Strontianhydrat; die aus dem Filtrat abgeschiedenen Krystalle sind reines Calciumoxychlorid, Strontian hat demnach Kalk aus dem Chlorcalcium in Freiheit gesetzt.

Bariumoxychlorid.

Ein Bariumoxychlorid, dessen Analyse zu der Formel $BaCl_2, BaO, 8 H_2O + {}^1/_{10} (BaO + 10 H_2O)$ geführt hat, krystallisirt beim Erkalten einer aus 200 Grm. krystallisirtem Chlorbarium, 60 Grm. Aetzbaryt und 500 Grm. Wasser bereiteten Lösung in Form perlmutterglänzender, zu Warzen vereinigter Blättchen, welche bei 50° von der Mutterlauge getrennt (bei 40° beginnt die Ausscheidung von Baryt) und sodann zwischen Papier getrocknet ein homogen aussehendes Präparat darstellen.

Von Wasser und von Alkohol wird diese Substanz sehr leicht verändert. Im Vacuum hinterlässt dieselbe:

$$BaCl_2, BaO, 3 H_2O + {}^1/_{10} BaO, H_2O.$$

Die Behauptung von E. Beckmann[1]), dass Bariumoxychlorid entsprechend der Formel: $BaCl_2, BaO, 5 H_2O = Ba\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + 2 H_2O$ zusammengesetzt sei, wird insofern bestätigt, als eine Lösung, welche neben den oben angegebenen Mengen Chlorbarium und Wasser nur halb so viel Aetzbaryt enthält, beim Erkalten Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung liefert. Bei wiederholten Darstellungen nach der ersten Vorschrift werden dagegen aufs Neue Präparate erzielt, welche (jetzt frei von Barythydrat) einen grösseren

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 2151 u. dies. Journ. [2] 27, 126.

Wassergehalt aufweisen. Demnach erscheint die Annahme mehrerer Hydrate nicht als unzulässig.[1])

Strontiumoxychlorid.

Das wahre Strontiumoxychlorid: $Sr\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, mit verschiedenen Mengen Wasser krystallisirend, entsteht durch Erhitzen einer mit Strontianhydrat und Chlorstrontium gesättigten Lösung mit Strontian. Die Verbindungen (je nach den Versuchsbedingungen 8 Mol., 11 Mol., 13 resp. 14 Mol. Wasser enthaltend) krystallisiren in schönen, durchsichtigen Blättern, welche im Vacuum Wasser verlieren und undurchsichtig werden unter Bildung des Oxychlorids: $Sr\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$ (André giebt nach alter Schreibweise die Zusammensetzung: SrCl, SrO, HO an). Durch Wasser, sowie Alkohol wird dasselbe zersetzt.

Magnesiumoxychlorid.

Verschiedene Angaben über die Bildung von Magnesiumoxychloriden liegen in der früheren Literatur vor; einem derselben wurde die Zusammensetzung $MgCl_2 . MgO . 14 H_2O$ beigelegt.[2]) Aehnlich zusammengesetzt ist die vom Verf. auf folgende Weise dargestellte Verbindung. Man fügt zu der siedenden Lösung von 400 Grm. Chlormagnesium in 500 Grm. Wasser 20 Grm. gebrannter Magnesia und filtrirt; der nach längerem Stehen abgeschiedene Niederschlag besteht aus mikroskopischen Nädelchen. Zwischen Papier getrocknet, hat er die Zusammensetzung: $Mg\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} . 15 H_2O$ (nach André MgCl, MgO, 16 HO). Im Vacuum verliert diese Verbindung 10 Mol. Wasser; an der Luft erhärtet sie. Wasser und Alkohol zersetzen dieselbe gleich anderen Oxychloriden.

---

[1]) Hr. Dr. Beckmann wird demnächst, wie er mir mittheilt, die Versuche André's wiederholen. E. v. M.

[2]) Krause. Ann. Chem. Pharm. 165, 38.

Oxychloride des Zinks, Chlorzink-Ammoniakverbindungen und entsprechende Bromide.

Verf. hat eine grosse Zahl theils schon bekannter[1]), theils neuer Körper beschrieben, zunächst mehrere Chlorzink-Ammoniakverbindungen, welche durch verschiedenartiges Behandeln von Chlorzink mit wässrigem Ammoniak, resp. durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Chlorammonium-Lösung dargestellt sind. Dieselben krystallisiren gut; ihre Zusammensetzung wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$ZnCl_2 . 5 NH_3 . H_2O;\ 2 ZnCl_2 . 4 NH_3 . {}^1/_2 H_2O;$$
$$ZnCl_2 . 2 H_3N . {}^1/_2 H_2O.$$

Durch überschüssiges Wasser erfahren dieselben sämmtlich Zersetzung.

Ein Ammoniak-Zinkchlorid von der Zusammensetzung: $6 ZnCl_2 . ZnO . 12 H_3N . 4 H_2O$ entsteht durch Auflösen von Chlorzink in concentrirtem wässrigen Ammoniak und durch nachheriges Eindampfen der bis zum Sieden sich erhitzenden Flüssigkeit als reichlicher krystallinischer Niederschlag. Durch Wasser wird derselbe unter Bildung unlöslichen Zinkoxychlorids zerlegt.

Eine andere Verbindung: $ZnCl_2 . 3 ZnO . 2 NH_3 . 5 H_2O$ wird durch Erhitzen des Chlorzinkammoniaks:

$$ZnCl_2 . 2 H_3N . {}^1/_2 H_2O$$

(s. oben) mit Wasser (über 100°) in perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen.[2])

Zinkoxychloride verschiedener Zusammensetzung entstehen auf folgende Weise: Durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Chlorzinklösung oder durch unvollständige Fällung letzterer mit Ammoniak erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung: $ZnCl_2 . 3 ZnO . 5 H_2O$. — Wird eine Lösung von Chlorzink zur Syrupconsistenz eingedunstet und dann mit Wasser versetzt, so entsteht eine flockige Fällung, welche, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung:

---

[1]) Bezügl. älterer Angaben vergl. Kane, Ann. Chim. Phys. [2] 72, 290. Divers. Jahresber. d. Chem. 1868, S. 239.

[2]) Bezügl. anderer Ammoniak-Zinkoxychloride vergl. das Original S. 91 ff.

$ZnCl_2 . 5 ZnO . 8 H_2O$ hat. — Durch Erhitzen einiger oben erwähnten Ammoniak-Zinkoxychloride mit viel Wasser bilden sich Zinkoxychloride, als amorphe Niederschläge, z. B. aus $ZnCl_2 . 2 NH_3 . {}^1/_2 H_2O$ eine Verbindung: $ZnCl_2 . 8 ZnO . 10 H_2O$ u. a. m.

Bromzink-Ammoniak-Verbindungen[1]) lassen sich auf gleiche Weise, wie die chlorhaltigen Körper darstellen. Durch Eintragen von Zinkoxyd in kochender Lösung von Bromammonium entsteht ein aus feinen Nadeln bestehendes Salz: $3 ZnBr_2 . 6 H_3N . H_2O$, welches durch Kochen mit viel Wasser Zersetzung (unter Abscheidung von Zinkoxyd) erfährt. — Durch Auflösen von Bromzink in überschüssiger kalter Ammoniakflüssigkeit und nachheriges Verdunsten erhält man einen krystallinischen Körper: $3 ZnBr_2 . 8 NH_3 . 2 H_2O$. Unter anderen Bedingungen bildet sich eine Verbindung: $3 ZnBr_2 . 10 H_3N . H_2O$ in feinen Nadeln. Beide erfahren durch Kochen mit Wasser Zersetzung.

Zinkoxybromide. — Durch Auflösen von Zinkoxyd in heisser Bromzinklösung entsteht ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Oxybromid: $ZnBr_2 . 4 ZnO . 13 H_2O$. Ein ähnlich zusammengesetztes, aber amorphes Oxybromid: ($ZnBr_2 . 4 ZnO . 19 H_2O$) ist Produkt der ungenügenden Fällung von Bromzink mit Ammoniak. — Durch Erhitzen von Bromzink (in wenig Wasser gelöst) mit wenig Zinkoxyd bildet sich eine Verbindung: $ZnBr_2 . 5 ZnO . 6 H_2O$ in kleinen Krystallen.

Doppelsalze des Chlor- und Brombleis; Bleioxy-Chloride und -Bromide.

Eine grosse Zahl von Doppelsalzen des Chlor- resp. Brombleis mit Chlor- resp. Bromammonium lässt sich unter verschiedenen Bedingungen darstellen. — Wird zu einer kalt gesättigten, dann zum Sieden erhitzten Salmiaklösung Chlorblei so lange zugefügt, als davon sich auflöst, so scheidet sich ein Salz: $PbCl_2 . 9 H_4NCl . 1{}^1/_2 H_2O$ krystallinisch ab. Je

[1]) Vergl. Rammelsberg, Pogg. Ann. 55, 240.

nach der Concentration der Lösung von Chlorammonium und nach der Geschwindigkeit der Bildung von Niederschlägen entstehen verschieden zusammengesetzte Salze, nämlich: $4\,PbCl_2 . 22\,H_4NCl . 7\,H_2O$; $4\,PbCl_2 . 18\,H_4NCl . 5\,H_2O$ und $PbCl_2 . 6\,H_4NCl . H_2O$, sämmtlich krystallinisch, durch Wasser in ihre Componenten zerfallend. — Aehnliche, aber nicht gleiche Doppelsalze werden durch Eintragen von Bleiglätte in concentrirte heisse Salmiaklösung erzeugt (z. B. $PbCl_2 . 18\,NH_4Cl . 4\,H_2O$; $PbCl_2 . 10\,H_4NCl . H_2O$ und $PbCl_2 . 6\,H_4NCl . H_2O$); dieselben zersetzen sich mit Wasser, aber nicht unter Bildung von Chlorblei, sondern von Bleioxychloriden. — Doppelsalze von Bromblei und Brom-ammonium bilden sich auf ähnliche Weise, wie die obigen chlorhaltigen, krystallisiren ebenfalls, sind aber nur z. Thl. analog zusammengesetzt, z. B. das durch Eintragen von Bleiglätte in heisses Bromammonium gewonnene:

$$PbBr_2 . 6\,H_4NBr . H_2O.$$

Bleioxychloride. — Mehrere Angaben über solche Körper, z. B. $PbCl_2 . PbO$, $PbCl_2 . 3\,PbO$, $PbCl_2 . 5\,PbO$ u. a. m., liegen vor; dieselben sind z. Thl. durch Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Bleioxyd oder kohlensaurem Blei z. Thl. auf nassem Wege dargestellt. — Durch Eingiessen der Lösung von Bleioxyd und Chlorammonium, welche ein Doppelsalz (s. oben) enthält, in viel Wasser scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung: $PbCl_2 . 2PbO\left(O\left\{\begin{matrix}PbCl\\PbCl\end{matrix}\right.?\right)$ hat. Das Salz: $PbCl_2 . 6\,H_4NCl . H_2O$ liefert das nämliche Oxychlorid durch Zersetzung mit heissem Wasser. Dasselbe und andere Oxychloride des Bleis entstehen durch unvollständige Fällung von Chlorbleilösungen mit Kalilauge. — Das normale Bleioxychlorid: $Pb\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, durch Erhitzen des obigen Doppelsalzes (von Chlorblei und Chlorammonium) mit Wasser auf 200° erzeugt, scheidet sich beim Erkalten in schönen glänzenden Nadeln ab.

Bleioxybromide werden analog den Oxychloriden

bereitet. Die Verbindung: $PbBr_2 . PbO$ (bei 100° getrocknet) ist Produkt der Einwirkung von viel Wasser auf das Doppelsalz: $PbBr_2 . 6 H_4NBr . H_2O$, ein weisser amorpher Niederschlag. Durch Zersetzen desselben Salzes mit Wasser im Rohr bei 200° erhält man ein in feinen Nadeln krystallisirendes Oxybromid: $Pb \left\{ \begin{matrix} OH \\ Br \end{matrix} \right. . H_2O$ (resp. $^1/_2 H_2O$).

Quecksilberoxychloride. — Durch Untersuchungen von Millon[1]), Roucher[2]) und Thaulow[3]) sind schon mehrere hierher gehörige Verbindungen bekannt geworden. Verf. hat die Darstellung einiger derselben sowie neuer beschrieben, auch ihr thermochemisches Verhalten studirt. — Das Oxychlorid: $HgCl_2 . HgO \left(O \left\{ \begin{matrix} HgCl \\ HgCl \end{matrix} \right. ? \right)$ entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Sublimat und Quecksilberoxyd auf 300° im geschlossenen Rohr (von ersterem nimmt man einen kleinen Ueberschuss). Dasselbe ist dunkelrothbraun, durch Wasser leicht zersetzbar.[4])

Mehrere Oxychloride von der Zusammensetzung: $HgCl_2 . 2 HgO$ scheinen zu existiren; auf trocknem Wege bildet sich ein solches durch Erhitzen der Componenten in richtigem Verhältniss, auf nassem durch Vermischen von 1 Vol. gesättigter Lösung von kohlensaurem Kali und 3 Vol. ebenfalls concentrirter Sublimatlösung; ersteres ist ein dunkelrothbraunes, letzteres ein purpurrothes Pulver. Beide erfahren durch Wasser Zersetzung.

Die Verbindung: $HgCl_2 . 3 HgO$, durch tropfenweisen Zusatz von Sodalösung oder Kalilauge zur kochenden Sublimatlösung entstehend, ist eine braune amorphe Fällung, welche auch durch Vermischen gleicher Volume gesättigter Lösungen von Quecksilberchlorid und von doppelt kohlensaurem Natron erhalten wird. — Auch Oxychloride von der

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 18, 372.
[2]) Das. [3] 27, 353.
[3]) Dies. Journ. 31, 370.
[4]) Wie Verf. dies Produkt gereinigt hat, ist nicht angegeben.
E. v. M.

Zusammensetzung: $HgCl_2 . 4 HgO$ sind auf nassem, wie trocknem Wege dargestellt. — Auf die den Oxychloriden ähnlichen Quecksilberoxybromide verschiedener Zusammensetzung sei kurz verwiesen.[1])

Ueber die Durchlässigkeit des Silbers für Sauerstoff;

von

L. Troost.[2])

Das Platin, sowie das Eisen lassen, wie bekannt, bei lebhafter Rothgluth Wasserstoff durch sich hindurchgehen.[3]) Diese Eigenthümlichkeit scheint zu der Fähigkeit des Wasserstoffs, sich in jenen Metallen aufzulösen oder mit ihnen unbeständige Verbindungen einzugehen, in naher Beziehung zu stehen. — Das Silber, welches bekanntlich im geschmolzenen Zustand Sauerstoff aufnimmt, lässt diesen beim Erkalten nicht vollständig entweichen. Hiernach liegt der Gedanke nahe, dass Silber bei genügend hoher Temperatur für Sauerstoff ebenso permeabel sei, wie Platin und Eisen

---

[1]) Die oben im Auszuge mitgetheilte Abhandlung André's lässt in jedem ihrer Abschnitte die eigenartigen Schwierigkeiten erkennen, mit denen die Untersuchung anorganischer Verbindungen von einigermaassen complicirter Zusammensetzung verbunden ist. Die bei organischen Körpern fast immer zur Verfügung stehenden Reinigungsmethoden versagen völlig bei den Metalloxychloriden. Dass kein einziger ernstlicher Versuch gemacht worden ist, die chemische Constitution derselben aufzuklären, spricht deutlich für den Mangel an Hülfsmitteln zur Lösung dieser wichtigsten Frage. Die zahlreichen, vom Verf. mit den Oxychloriden angestellten thermischen Versuche können nicht zur Ermittelung der Constitution dienen. So befindet man sich trotz vieler thatsächlicher Angaben noch in einem dunkeln Gebiete.

E. v. M.

[2]) Auszug aus Compt. rend. 98, 1427.

[3]) Deville u. Troost, das. 56, 977; 57, 968.

für Wasserstoff. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Ein von einem Platincylinder umschlossenes Rohr von reinem Silber (von 1 Cm. innerem Durchmesser und 1 Mm. Wandstärke) wurde in einem geeigneten Muffelofen in Cadmiumdampf erhitzt. Das Silberrohr konnte mittelst einer Sprengel'schen Pumpe luftleer gemacht werden, während seine Aussenfläche von Gasen (Sauerstoff etc.) umspült wurde. Man beobachtet, dass Sauerstoff, sobald das Silber auf die Temperatur des siedenden Cadmiums gebracht ist, durch die Rohrwandung langsam hindurchgeht. 6,1 Ccm. des Gases wurden in einer Stunde gesammelt; auf 1 □M. Wandfläche beträgt dies 1700 Ccm. Sauerstoff.

Lässt man statt Sauerstoff atmosphärische Luft in den Apparat, so wird ebenfalls ein, wennschon langsamer Durchgang von Sauerstoff, dem nur eine Spur Stickstoff beigemengt ist, beobachtet. In der Stunde gingen nur 3,2 Ccm. Sauerstoff durch die Wand des Rohres.

Bei Anwendung eines Silberrohres von halber Wandstärke ($^1/_2$ Mm.) drang ungefähr die doppelte Menge Sauerstoff, als bei obigen Versuchen, durch die Wandung: 12 Ccm. O (oder 3330 Ccm. auf 1 □M. Fläche) und aus atmosphärischer Luft 5,9 Ccm. (oder 1640 Ccm. auf 1 □M.).

Das Durchdringen von Sauerstoff durch die Wandung des erhitzten Silberrohres erfolgt nicht nur, wenn das Innere des letzteren evacuirt wird, sondern auch, wenn dasselbe von einem anderen Gase, z. B. Kohlensäure, erfüllt ist.

Andere Gase, wie Kohlenoxyd, Kohlensäure etc. werden von dem erhitzten Silber in nur sehr geringem Maasse durchgelassen, am wenigsten Stickstoff. — Verf. hält es für möglich, gestützt auf die Permeabilität des Silbers für Sauerstoff, diesen in reinem Zustande aus der atmosphärischen Luft mittelst eines geeigneten Apparates zu gewinnen.

Ueber Verbindungen des Chlorgolds mit den Chloriden des Phosphors;

von

L. Lindet.[1])

Das Goldchlorür, AuCl, welches noch nicht im krystallisirten Zustande bekannt, überhaupt wenig untersucht ist, geht mit Dreifach-Chlorphosphor eine Verbindung: $AuCl.PCl_3$ ein, welche in folgender Weise bereitet wird. Das durch Erhitzen von Goldchlorid auf 185°—190° dargestellte Goldchlorür löst sich beim Erhitzen mit überschüssigem Dreifach-Chlorphosphor (auf 120°) in letzterem auf; nach dem Erkalten des Röhreninhalts hat sich die Verbindung: $AuCl.PCl_3$ in farblosen, schiefen Prismen ausgeschieden. Dieselbe ist an trockner Luft beständig; oberhalb 100° giebt sie Dreifach-Chlorphosphor ab unter Hinterlassung eines complicirt zusammengesetzten Produktes. Wasser zerlegt die Verbindung sofort unter Abscheidung von Gold. Durch Einwirkung von Chlor oder von Fünffach-Chlorphosphor wird dieselbe verwandelt in eine Doppelverbindung von Goldchlorid und Fünffach-Chlorphosphor: $AuCl_3.PCl_5$. Der nämliche Körper entsteht durch Behandeln von Goldchlorid mit Fünffach-Chlorphosphor, leichter noch durch mehrstündiges Erhitzen von Goldchlorür (1 Mol.) mit einer Lösung von Fünffach-Chlorphosphor (2 Mol.) in Dreifach-Chlorphosphor auf 120°—130° (im Rohr). Die neue Verbindung: $AuCl_3.PCl_5$ hat sich nach dem Erkalten in citronengelben, mikroskopischen Nadeln abgeschieden. Für sich auf 120° erhitzt, zerlegt sie sich in ihre Componenten. Durch Wasser erfährt sie Zersetzung unter Bildung verschiedener Produkte.

Die beiden oben beschriebenen Doppelverbindungen entstehen neben einander durch Erhitzen von Goldchlorid mit Dreifach-, sowie von Gold mit Fünffach-Chlorphosphor.

[1]) Auszug aus Compt. rend. 98, 1382.

Ueber die Constitution einiger einfacher Cyanverbindungen;

von

G. Calmels.[1])

Die Frage sollte geprüft werden, ob ausser dem Cyansilber andere Cyanüre sich fähig erweisen, durch Wechselwirkung mit Alkyljodüren Carbylamine zu erzeugen.

Fein gepulvertes Cyanquecksilber wurde mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl im Rohr auf 110° eine halbe Stunde lang erhitzt. Das dunkelrothe, teigige Produkt besteht aus Quecksilberjodid, Methylcarbylamin und einem theerigen Polymerisirungsprodukt des letzteren. Durch Rectificiren lässt sich reines Methylcarbylamin gewinnen.

Auch Cyanzink setzt sich mit Jodäthyl bei der Siedetemperatur dieses, wennschon sehr langsam, um in Jodzink und Aethylcarbylamin, welches als leichte Schicht auf dem mit überdestillirten, unangegriffenen Jodäthyl schwimmt. Die Cyanüre des Quecksilbers und des Zinks verhalten sich demnach ähnlich dem Cyansilber.

Um zu prüfen, wie Jodcyan constituirt ist, ob es als normale oder als Iso-Cyanverbindung reagirt, wurde Aluminiumäthyl in ätherischer Lösung mit Jodcyan zusammengebracht; sofort scheidet sich Jodaluminium aus; in Lösung findet sich Cyanäthyl, kein Aethylcarbylamin, so dass die Reaction durch folgende Gleichung zu interpretiren ist:

$$Al(C_2H_5)_3 + 3(\dot{C}N)J = AlJ_3 + 3C_2H_5(CN).$$

Trägt man dagegen Jodcyan in die ätherische Lösung von Zinkäthyl ein, so scheidet sich Cyanzink aus, das Jod tritt mit dem Aethyl zusammen. Anders wiederum verhält sich Jodcyan zu Methylzinkjodid, insofern neben Cyanzink Jodzink und neben Jodmethyl Methylcarbylamin erzeugt werden. Letzteres ist vielleicht secundär durch Wechselwirkung des Cyanzinks und Jodmethyls entstanden.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 99, 239.

In welcher Weise die Reaction zwischen Jodcyan und Organometallen von der Temperatur abhängt, lehrt der Versuch mit Quecksilbermethyl: wird letzteres mit Jodcyan (in ätherischer Lösung) auf 50° erwärmt, so bilden sich Cyanquecksilber und Jodmethyl:

$$Hg\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + 2CNJ = Hg\begin{cases}CN\\CN\end{cases} + 2CH_3J.$$

Erhitzt man aber das Gemisch auf 110°, so entsteht neben Quecksilberjodid Methylcarbylamin. Aus der Bildung des letzteren muss geschlossen werden, dass in irgend einem Stadium obiger Reactionen eine Umsetzung des im Jodcyan enthaltenen normalen Cyans in das Isocyan der Carbylamine stattgefunden hat.

Ueber Phtalalkohol und zugehörige Verbindungen;

von

A. Colson.[1])

Der Phtalalkohol, sowie das ihm entsprechende Bromid und das Chlorid waren bislang noch nicht in reinem Zustande dargestellt; um die bezüglich dieser Verbindungen vorhandenen Widersprüche zu heben, hat Verf. die genannten Substanzen untersucht.

Phtalalkohol: $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$ (Glycol orthoxylénique), von Hessert durch Reduction des Phtalylchlorids dargestellt und als ein zwischen 56° und 62° schmelzendes Produkt beschrieben, wird rein gewonnen durch Zersetzung des Ortho-Xylylenbromids: $C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases}$ (s. u.) mit kochender, stark verdünnter Lösung von kohlensaurem Kali (analog der Darstellung von Glycol aus Aethylenbromid). Nach dem Verschwinden des Bromids wird die Lösung zur Trockne ge-

[1]) Auszug aus Compt. rend. 98, 1543.

bracht (zuletzt im Vacuum), der Rückstand giebt an Aether den gebildeten Phtalalkohol ab, welcher daraus in rhombischen Tafeln krystallisirt. Derselbe schmilzt zwischen 64,2° und 64,8°, löst sich bei 16° in etwa 6 Thln. Wasser, in 5 Thln. Aether, leichter noch in Alkohol. — Concentrirte kochende Chlor- oder Bromwasserstoffsäure verwandeln den Phtalalkohol in das entsprechende Xylylenchlorid, resp. -bromid.

Das Xylylenbromid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\right.$ (Bibromure orthoxylénique), welches zur Gewinnung des Phtalalkohols dient, wird durch Einwirkung von Brom auf Orthoxylol, welches auf 140° erhitzt ist, gewonnen; man steigert allmählich die Temperatur auf 190°. Das feste Produkt ist nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol das Bromid, welches bei 94,6° schmilzt, entgegen der Angabe von Radziszewski und Wispeck[1]), welche die isomere Paraverbindung unter Händen gehabt haben.

Xylylenchlorid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right.$ (Bichlorüre orthoxylénique), durch Erhitzen des Phtalalkohols mit dem 20fachen Gewicht starker Salzsäure entstehend, bildet Krystalle von 54,8° Schmelztemperatur, welche leicht sublimiren. Nach Hessert ist dies Chlorid eine Flüssigkeit. Die Angabe Rayman's[2]), dass dasselbe bei 103° schmelze, stimmt auf die isomere Paraverbindung.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1743.
[2]) Bull. soc. chim. 26, 532.

Ueber den Perseït;

von

A. Muntz und V. Marcano.[1])

Mit dem Namen Perseït bezeichnen die Verf. eine dem Mannit ähnliche und isomere Zuckerart, welche in den Früchten des Laurus Persea, eines in den Tropen sehr verbreiteten Baumes, reichlich vorkommt. Melsens hatte schon früher durch eine Analyse dieser Zuckerart nachgewiesen, dass sie mit dem Mannit gleich zusammengesetzt sei. Die Verf. haben die Verschiedenheit beider gezeigt.

Die Gewinnung des Perseïts geschieht am besten aus den Kernen der Früchte; aber auch deren Fleisch kann dazu dienen. Die zuvor getrockneten, dann gemahlenen Kerne werden mit 75—80proc. Alkohol ausgekocht; den Rückstand des Extractes löst man in Wasser, fügt dazu basisch essigsaures Blei und dampft das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat stark ein. Der als mehliges Pulver abgeschiedene Perseït wird, nach Behandeln seiner wässrigen Lösung mit Thierkohle, aus 90proc. Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn so als weisse, voluminöse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 183,5°. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_{14}O_6$ ausgedrückt. In heissem Wasser löst er sich leicht, in kaltem schwieriger (100 Thle. bei 74° gesättigter Lösung enthalten 44 Thle., bei 14° nur 6,3 Thle.). Alkohol nimmt von dem Perseït nur wenig auf; aus heissem Alkohol krystallisirt letzterer in einem Haufwerk feiner mikroskopischer Nadeln.

Von dem ihm sehr ähnlichen Mannit unterscheidet sich Perseït besonders durch seine Schmelztemperatur, sodann auch durch sein schwächeres Drehungsvermögen nach Zusatz von Borax. Dulcit, welcher, bei gleicher Zusammensetzung, auch denselben Schmelzpunkt hat, wie Perseït, wirkt

[1]) Auszug aus Ann. Chim. Phys. [6] 3, 279 ff.

in mit Borax versetzter Lösung gar nicht auf das polarisirte Licht ein.

Perseit vermag alkalische Kupferlösung nicht zu reduciren, auch nicht, wenn man ihn vorher mit verdünnten Säuren erhitzt hat. Derselbe lässt sich nicht in alkoholische Gährung versetzen.

Durch Kochen mit Salpetersäure wird Perseit in Oxalsäure umgewandelt; Schleimsäure bildet sich dabei nicht, und das unterscheidet ihn wesentlich von dem so ähnlichen Dulcit. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure führt denselben in ein Trinitroderivat über, welches durch Schlag heftig explodirt und sich auch von selbst allmählich zersetzt; aus kochendem Alkohol krystallisirt es in voluminösen Massen aus.

Durch Erhitzen auf 250° giebt Perseit Wasser ab, ohne sich stark zu bräunen, und geht theilweise in ein, dem Mannitan Berthelot's analoges Produkt über. — Concentrirte Schwefelsäure erzeugt aus jenem eine Aetherschwefelsäure.

Was nun die Menge des Perseits in den verschiedenen Theilen der Frucht und je nach dem Zustand von deren Reife betrifft, so zeigt es sich, dass das Fleisch der Frucht, wie ihre Kerne während der Entwickelung reichliche Quantitäten davon enthält. Mit dem Eintritt völliger Reife sinkt der Gehalt des Fleisches an Perseit ganz beträchtlich, während die Menge Oel darin zunimmt. — Eine ähnliche Beobachtung hat de Luca bei Untersuchung der Oliven gemacht, deren Mannit in dem Maasse zurücktritt, als ihr Oelgehalt sich vermehrt.

Ueber Dreifach-Fluorphosphor;

von

H. Moissan.[1])

Der Dreifach-Fluorphosphor soll nach früherer Angabe ein gegen 60° siedendes Liquidum sein. Nach neuesten Untersuchungen des Verf. ist derselbe vielmehr ein Gas. Zu seiner Gewinnung lässt man Phosphor-Kupfer auf Fluorblei (frei von Silicium) in einem Messinggefäss einwirken, welches mit einem bleiernen Abzugsrohr versehen ist; das entweichende Gas wäscht man mit wenig Wasser und trocknet es dann mittelst Schwefelsäure, mit der Bimssteinstücke getränkt sind.

Dreifach-Fluorphosphor lässt sich bei 24° selbst durch einen Druck von 180 Atmosphären (in dem Cailletet'schen Apparat) nicht verdichten; erniedrigt man aber plötzlich diesen hohen Druck auf 50 Atmosphären, so verwandelt sich das Gas vorübergehend in eine Flüssigkeit. Bei — 10° und unter 40 Atmosphären Druck ist Dreifach-Fluorphosphor eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, welche Glas nicht angreift.

Das specifische Gewicht des gasigen Dreifach-Fluorphosphors beträgt 3,022 (berechnet nach dem Molecular-gewicht $PF_3 = 3,077$). — Bei Gegenwart von Luft ist das Gas nicht brennbar; mit seinem halben Volum Sauerstoff gemischt, lässt es sich entzünden und explodirt heftig. — In reinem Zustande raucht dasselbe an der Luft nicht; mit Wasser in Berührung erfährt es, analog dem Dreifach-Chlorphosphor, jedoch langsam Zersetzung in Fluorwasserstoff und phosphorige Säure gemäss der Gleichung:

$$PF_3 + 3H_2O = 3HF + PO_3H_3.$$

Selbst bei der Temperatur des siedenden Wassers ist die obige Zerlegung des Dreifach-Fluorphosphors verhältniss-

[1]) Aus Compt. rend. 99, 655.

mässig langsam. — Von Kali- oder Natronlauge wird das Gas rapid unter Wärmeentwickelung verschluckt; Barytwasser oder Pottaschelösung absorbiren dasselbe viel langsamer. Alkohol nimmt das Gas ebenfalls unter Wärmeerzeugung auf und giebt es in der Siedehitze nicht wieder ab. — Mit Brom vereinigt sich dasselbe sofort. — Die Lösungen von Chromsäure, sowie von übermangansaurem Kali oxydiren das Gas leicht.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich Dreifach-Fluorphosphor zu einer weissen wolligen Masse, welche sich in Wasser löst. — Durch Erhitzen des Gases mit Bor, Silicium, Natrium verschwindet es unter Bildung von Fluoriden (BF_3, SiF_4, NaF).

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Dreifach-Fluorphosphors zu trocknem Sauerstoff.[1]) Lässt man durch ein Gemisch beider Gase (im Verhältniss 2 : 1) den elektrischen Funken schlagen, so erfolgt unter Explosion Verminderung des Volums, und man erhält ein anderes Gas, welches — im Gegensatz zum Dreifach-Fluorphosphor — von Wasser sehr schnell absorbirt wird unter Bildung von Phosphorsäure und Fluorwasserstoff: das durch die Verpuffung mit Sauerstoff entstandene Gas ist Phosphoroxyfluorid: POF_3, dessen Untersuchung noch fortgesetzt wird.

Die Analyse des Dreifach-Fluorphosphors wurde folgendermaassen ausgeführt: Zur Bestimmung des Phosphors leitet man ein gemessenes Volum des Gases in Kalilauge und oxydirt die entstandene phosphorige Säure durch Salpetersäure zu Phosphorsäure, welche in phosphorsaure Ammon-Magnesia übergeführt wird etc. — Das Fluor lässt sich dadurch bestimmen, dass man das abgemessene Gas über Quecksilber in einem gebogenen Glasrohr zur schwachen Rothgluth erhitzt; dabei zerfällt es in Phosphor, welcher sich theils krystallinisch, theils amorph abscheidet, und in

---

[1]) Davy hatte schon die Idee, Fluorphosphor in einem Gefässe von Flussspath mit Sauerstoff zu verbrennen, um auf diese Weise freies Fluor darzustellen.

Fluor, welches mit dem Silicium des Glases zu Fluorsilicium wird; letzteres zersetzt sich mit Wasser in bekannter Weise. Das Gasvolumen vermindert sich um ein Viertel, was auch aus der Zersetzungsgleichung:

$$4\,PF_3 + 3\,Si = 3\,SiF_4 + 4\,P$$

gefolgert werden muss: aus 4 Vol. Gas vom Dreifach-Fluorphosphor werden 3 Vol. Fluorsilicium.

Ueber einige Abkömmlinge des Kyanäthins;

von

Carl Riess.

Das Kyanäthin wurde von Kolbe und Frankland[1]) im Jahre 1847 entdeckt und zwar durch die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl dargestellt. Später unterzog E. v. Meyer[2]) diese Base einer eingehenden, noch nicht abgeschlossenen Untersuchung, deren Resultate in diesem Journal mitgetheilt sind. Auf seine Anregung ist die nachfolgend mitgetheilte Arbeit in Angriff genommen worden.

Von den Derivaten des Kyanäthins lud das Monobromkyanäthin zur näheren Untersuchung ein. Durch den Eintritt eines Bromatoms an Stelle eines Wasserstoffatoms im Kyanäthin ist die Möglichkeit gegeben, andere Atome oder zusammengesetzte Radicale an Stelle des Broms einzuführen. In Folgendem sollen einige darauf hinzielende Versuche und im Anschluss an diese die Einwirkung des Chlors, sowie die des Jods auf Kyanäthin beschrieben werden.

I. Einwirkung von Brom auf Kyanäthin.

Monobromkyanäthin: $C_8H_{14}BrN_3$.

Durch die Einwirkung von Brom auf eine wässrige, saure Lösung des Kyanäthins entsteht neben anderen Produkten vorwiegend Monobromkyanäthin.[3]) Von vielen Versuchen, eine ergiebigere Darstellungsweise desselben zu finden, erwies sich die nachstehende Methode als die zweckmässigste.

Zur Gewinnung des Monobromkyanäthins dient das bromwasserstoffsaure Salz des Kyanäthins. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus den concentrirten Lösungen in langen, zu Büscheln vereinigten, gestreiften Prismen. Man löst Kyanäthin in wässriger Bromwasserstoffsäure, mit einem kleinen Ueberschuss der letzteren

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 65, 269.

[2]) Dies. Journ. [2] 22, 261 ff.; 26, 337 ff.

[3]) E. v. Meyer, das. 26, 350 ff.

und fügt eine, dem angewandten Kyanäthin gleiche Gewichtsmenge Brom hinzu. Sofort findet die Ausscheidung eines durch Brom gefärbten schweren Oeles statt. Dieses Oel ist ein Polybromid des bromwasserstoffsauren Kyanäthins und erstarrt in kurzer Zeit zu grossen, compakten, spiessigen Krystallen. Man erhitzt diese, in eine Röhre eingeschlossene Mischung 4—5 Stunden lang im Wasserbade auf 80°—100°. Am besten giebt man in eine Röhre nicht mehr als 30 Grm. Kyanäthin und ebensoviel Brom. Nach dem Erkalten zeigt sich die Röhre mit nadelförmigen Krystallen ausgekleidet. Diese Krystalle, welche das bromwasserstoffsaure Salz des Monobromkyanäthins sind, werden nach Entfernen des überschüssigen Broms durch einige Tropfen wässriger schwefliger Säure von der Mutterlauge getrennt, zerrieben und in der genügenden Menge kalten Wassers gelöst. Durch Fällen mit Ammoniak giebt diese Lösung reines Bromkyanäthin vom Schmelzpunkt 153°. Die Mutterlauge des Salzes liefert nach dem Eindampfen noch mehr bromwasserstoffsaures Bromkyanäthin. Man erhält auf diese Weise eine dem verbrauchten Kyanäthin gleiche Menge an reinem Bromkyanäthin, also 67 % der berechneten Ausbeute. Aus der heissen Lösung seiner Salze scheidet sich das Bromkyanäthin durch Fällen mit kaustischen Alkalien in kleinen Nadeln ab. Das Monobromkyanäthin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; etwas schwerer löslich in Methylalkohol, als in Aethylalkohol.

0,1426 Grm. der Base gaben durch Glühen mit Kalk und Fällen mit Silbersalpeter 0,1600 Grm. $AgBr$ = 32,824 % Br. Berechnet für: $C_9H_{11}BrN_3$ = 32,787 % Br.

Salze des Monobromkyanäthins.

Mit den Mineralsäuren bildet das Bromkyanäthin gut krystallisirende Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das schwefelsaure und das salpetersaure Salz des Bromkyanäthins krystallisiren in compakten, rhombischen Krystallen, das chlor-, brom- und jodwasserstoffsaure Salz in zugespitzten Prismen desselben Systems.

0,2537 Grm. des salpetersauren Salzes gaben bei 7° und 763 Mm.

Druck 38,2 Cem. N = 0,04652378 Grm. N = 18,34 % N. Die Verbindung $(C_9H_{14}BrN_3)HNO_3$ enthält 18,24 % N.

Mit manchen Metallchloriden bildet das salzsaure Monobromkyanäthin Doppelsalze.

Das salzsaure Monobromkyanäthin-Platinchlorid, $(C_9H_{14}BrN_3.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in rhombischen Oktaëdern, welche zu warzenförmigen Krystallgruppen vereinigt sind.

I. 0,3949 Grm. des Platindoppelsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0864 Grm. Pt = 21,87 % Pt.

II. 0,4426 Grm. derselben Verbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0946 Grm. Pt = 21,37 % Pt.

Berechnet für $(C_9H_{14}BrN_3.HCl)_2PtCl_4$ = 21,61 % Pt.

Das Goldchloriddoppelsalz: $(C_9H_{14}BrN_3.HCl)AuCl_3$ krystallisirt aus der wässrigen Lösung in citronengelben glänzenden Nadeln, aus Alkohol in Blättchen.

0,3975 Grm. des Golddoppelsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1339 Grm. Au = 33,68 % Au.

Berechnet für $(C_9H_{14}BrN_3.HCl)AuCl_3$ = 33,73 % Au.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz fällt beim Vermischen einer Lösung des salzsauren Bromkyanäthins mit Quecksilberchlorid als voluminöser, weisser Niederschlag aus, der sich in verdünntem Alkohol löst und daraus in seideglänzenden Nadelaggregaten krystallisirt.

Dem Monobromkyanäthin, sowie allen, in Folgendem beschriebenen Basen haftet ein eigenthümlicher, penetranter Geruch an, der durch Erwärmen der Substanz noch deutlicher hervortritt und sich den Kopfnerven unangenehm bemerkbar macht.

Bei der wiederholten Darstellung des Monobromkyanäthins wurde die Beobachtung gemacht, dass beim Auflösen des nach beendigter Reaction erhaltenen bromwasserstoffsauren Salzes in kaltem Wasser stets eine kleine Menge Substanz ungelöst blieb. Dieselbe wurde gesammelt, unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und erwies sich durch ihre Eigenschaften als Tribromkyanäthin (dessen Beschreibung weiter unten folgt).

Aus dem Monobromkyanäthin hervorgehende Basen. Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromkyanäthin. Aethoxylkyanäthin: $C_9H_{14}(C_2H_5O)N_3$.

Bromkyanäthin (26 Grm.) wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Natrium (3 Grm.) in Alkohol 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit hatte sich alles Brom als Bromnatrium abgeschieden. Der Alkohol wurde nun von der vom Bromnatrium getrennten Lösung abdestillirt, und die hinterbleibende zähe Flüssigkeit, welche neben der entstandenen Base noch überschüssiges Natriumäthylat enthielt, mit wenig Wasser versetzt. Es schied sich auf der Oberfläche ein braun gefärbtes Oel ab, welches nebst der wässrigen Lösung mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung der Base liess sich durch Schütteln mit Thierkohle leicht entfärben und wurde mit Aetzkalk getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine zähe Flüssigkeit, welche unter dem Exsiccator zu einer festen, aus rhombischen Blättchen bestehenden Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt der wiederholt bei 100° und über Schwefelsäure getrockneten Base liegt bei 115°; sie sublimirt aber schon bei 100° in schönen, rhombischen Blättchen. Die geschmolzen gewesene und wieder erstarrte Base ist sehr hart und hat faserig krystallinische Textur. Das Aethoxylkyanäthin ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; diese Lösung reagirt alkalisch und scheidet schon durch gelindes Erwärmen die Base in Oeltropfen ab, die sich nach dem Erkalten wieder lösen. Concentrirte Lösungen der fixen Alkalien scheiden die Base aus ihrer wässrigen Lösung ebenfalls als Oel ab. Von Alkohol, Aether und Chloroform wird das Aethoxylkyanäthin leicht gelöst, ebenso von Säuren. Die Base besitzt den oben erwähnten charakteristischen Geruch, welcher namentlich beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung deutlich hervortritt. Die Lösung der Base in Wasser giebt mit der neutralen Lösung eines Kupfersalzes einen grünen, mit der eines Bleisalzes einen weissen, amorphen Niederschlag. Diese Niederschläge erwiesen sich als die Oxydhydrate der betreffenden Metalle.

Die Base ist über 300° unzersetzt destillirbar und erstarrt in der Vorlage wieder zu schönen, rhombischen Krystallen. Die Zusammensetzung des Aethoxylkyanäthins wurde durch folgende Analysen festgestellt:

I. 0,3945 Grm. der Base gaben bei 3° und 753 Mm. Druck 64,6 Ccm. N = 0,0789476 Grm. N = 20,01 % H.

II. 0,3351 Grm. gaben 0,7743 Grm. CO_2 = 63,28 % C und 0,2780 Grm. H_2O = 9,21 % H.

III. 0,2942 Grm. gaben 0,5658 Grm. CO_2 = 63,26 % C und 0,2439 Grm. H_2O = 9,21 % H.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{11} =	132	63,15 % C	—	63,28	63,26
H_{19} =	19	9,09 „ H	—	9,21	9,21
N_3 =	42	20,09 „ N	20,01	—	—
O =	16	7,65 „ O	—	—	—
	209				

Die Entstehung der Base erhellt ohne Weiteres aus folgender Gleichung:

$$C_9H_{14}BrN_3 + NaOC_2H_5 = C_9H_{11}(OC_2H_5)N_3 + NaBr.$$

Die in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salze des Aethoxylkyanäthins krystallisiren gut aus ihren stark eingeengten Lösungen. Mit Silber-, Platin- und Goldsalzlösungen bildet die Base krystallinische Doppelsalze. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen weissen, voluminösen Niederschlag, der beim Erwärmen unter der Flüssigkeit leicht zu einem Oel schmilzt.

Das **Silberdoppelsalz**: $[C_9H_{14}(C_2H_5O)N_3]AgNO_3$ wird als krystallinischer Niederschlag erhalten durch Neutralisiren der mit Silbersalpeter versetzten salpetersauren Lösung der Base mit Ammoniak. Derselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in zugespitzten Prismen aus.

I. 0,3223 Grm. der Silberverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0906 Grm. Ag = 28,11 % Ag.

II. 0,3169 Grm. derselben gaben durch Fällen mit HCl 0,1184 Grm. AgCl = 0,0891 Grm. Ag = 28,12 % Ag.

III. 0,2031 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0572 Grm. Ag = 28,16 % Ag.

IV. 0,3234 Grm. gaben bei 10° und 765 Mm. Druck 0,04798288 Grm. N = 14,83 % N.

Berechn. für obige Formel = 28,23 % Ag u. 14,77 % N.

Das Platinchloriddoppelsalz:

$$[C_9H_{14}(C_2H_5O)N_3 . HCl]_2 PtCl_4$$

krystallisirt in kleinen, orangegelben gekreuzten Nadeln.

I. 0,4423 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1030 Grm. Pt = 23,28 % Pt.

II. 0,3133 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0728 Grm. Pt = 23,08 % Pt.

III. 0,3747 Grm. gaben bei 9° und 737 Mm. Druck 33,6 Ccm. N = 0,0391776 Grm. N = 10,45 % N.

Berechnet für obige Formel: 23,49 % Pt und 10,15 % N.

Das Goldchloriddoppelsalz:

$$C_9H_{14}(C_2H_5O)N_3 . HCl . AuCl_3$$

scheidet sich in citronengelben Nadeln aus, wenn man eine warme salzsaure Lösung der Base in die ebenfalls erwärmte Lösung von Goldchlorid giesst.

I. 0,3540 Grm. der Goldverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,1265 Grm. Au = 35,73 % Au.

II. 0,3044 Grm. derselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1038 Grm. Au = 35,54 % Au.

Berechnet für: $[C_9H_{14}(C_2H_5O)N_3 . HCl]AuCl_3$ = 35,88 % Au.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethoxylkyanäthin. Aethoxyloxybase: $C_9H_{13}(C_2H_5O)N_3(OH)$.

Wird salpetrige Säure in eine Eisessiglösung des Aethoxylkyanäthins geleitet, so tritt nach kurzer Zeit heftige Reaction ein, indem unter starkem Erwärmen und Aufschäumen der Lösung Stickstoff entweicht. Nach beendigter Einwirkung wird die Lösung mit Wasser versetzt und einige Male aufgekocht, um die Essigsäure möglichst zu entfernen. Die hierauf bis auf ein geringes Quantum eingedunstete Lösung scheidet, mit Ammoniak neutralisirt, die neue Base als farbloses Oel auf der Flüssigkeit schwimmend ab. Dieselbe wird durch Ausschütteln mit Aether der wässerigen Lösung entzogen und hinterbleibt nach Verdampfen des Aethers als zähe Flüssigkeit, die unter dem Exsiccator nach kurzer Zeit zu einer langstrahlig-kugelig-krystallinischen Masse erstarrt.

Die Base schmilzt schon bei 51° und ist in ihrem ganzen Verhalten dem vorher beschriebenen Aethoxylkyanäthin sehr ähnlich. Ihre Lösung in Wasser, die sich bei gelindem Erwärmen durch Abscheidung der Base wolkig trübt, reagirt neutral. Mit Quecksilberchlorid giebt sie einen voluminösen Niederschlag; die durch Fällen der wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber erhaltene Silberverbindung hat die Zusammensetzung: $[C_9H_{11}Ag(C_2H_5O)N_2(OH)]$.

Die Analyse der Base ergab nachstehende Werthe:

I. 0,3359 Grm. der Base gaben 0,2620 Grm. H_2O = 8,66 % H und 0,7716 Grm. CO_2 = 62,60 % C.

II. 0,3388 Grm. gaben bei 8° und 749 Mm. Druck 38,0 Ccm. N = 0,0452814 Grm. N = 13,35 % N.

III. 0,3064 Grm. gaben bei 6° und 749 Mm. Druck 34,2 Ccm. H = 0,04099896 Grm. N = 13,38 % N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{11} =	132	62,85 % C	62,60	—	—
H_{18} =	18	8,57 „ H	8,66	—	—
N_2 =	28	13,33 „ N	—	13,35	13,38
O_2 =	32	15,23 „ O	—	—	—
	210				

Für die obige Silberverbindung wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0,3036 Grm. derselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1033 Grm. Ag = 34,02 % Ag.

II. 0,3676 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,1254 Grm. Ag = 34,05 % Ag.

III. 0,2977 Grm. gaben bei 7° und 768 Mm. Druck 21,8 Ccm. N = 0,0267268 Grm. N = 8,98 % N.

Berechnet für: $[C_9H_{11}Ag(C_2H_5O)N_2(OH)]$ = 34,06 % Ag und 8,83 % N.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf Aethoxylkyanäthin.

Dieser Versuch wurde in der Voraussetzung unternommen, dass sich hierbei eine Dioxybase von der Zusammensetzung: $C_9H_{12}(OH)N_2(OH)$ bilden würde. — 5 Grm. des Aethoxylkyanäthins wurden mit überschüssiger concentrirter Salzsäure längere Zeit im Rohr auf 180°—200° erhitzt. Beim Erhitzen auf 130° hatte noch keine Einwirkung statt-

gefunden. Der Inhalt der Röhre war nach beendigter Reaction schwach braun gefärbt; es hatte sich Chlorammonium abgeschieden und auf der Flüssigkeit schwamm eine Schicht von Aethylchlorid. Als die zur Verjagung der Salzsäure eingedampfte Lösung mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein schweres Oel unter der Flüssigkeit ab. Dieses wurde der wässrigen Lösung mittelst Aether entzogen. Die mit Thierkohle entfärbte und mit Kalk getrocknete ätherische Lösung hinterliess eine zähe Flüssigkeit, die unter dem Exsiccator zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Die Base ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, etwas leichter in heissem. Aus letzterer Lösung, sowie aus Alkohol oder Aether krystallisirt sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 151°. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Die salpetersaure Lösung der Base giebt mit Silbersalpeter einen weissen, amorphen Niederschlag, der im Ueberschuss von Säure oder Ammoniak löslich ist. Diese Silberverbindung ist löslich in heissem verdünntem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch wieder ab. Die Silberverbindung giebt bei gelindem Erhitzen zuerst Wasser ab, hierauf sublimirt bei etwas gesteigerter Temperatur ein Körper in Nadeln, der aus heissem Wasser gut krystallisirt und dessen wässrige Lösung deutlich sauer reagirt.

Goldchlorid scheidet aus der salzsauren Lösung der Base eine Goldverbindung in gelben Oeltropfen ab. Chlorwasser und Bromwasser geben mit der Lösung der Base eine milchige Trübung, die bald der Ausscheidung eines flockigen weissen Niederschlages (Polychlorid resp. -bromid?) Platz macht. Da die Base stets nur in geringer, zur Analyse unzureichender Menge erhalten wurde, so musste die Analyse ihrer Silberverbindung zur Feststellung ihrer Zusammensetzung dienen.

I. 0,6576 Grm. der Ag-Verbindung gaben, mit CuO verbrannt, 0,3469 Grm. CO_2 = 35,12 % C und 0,2964 Grm. H_2O = 5,00 % H.

II. 0,3397 Grm. gaben bei 7° und 759 Mm. Druck 0,03202688 Grm. N = 9,46 % N.

III. 0,2753 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0972 Grm. Ag = 35,30 % Ag.

Die Verbindung: $C_8H_{12}Ag(OH)N_2(OH).H_2O$ enthält:

Formel.	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
$C_9 = 108$	35,07 % C	35,12	—	—
$H_{16} = 16$	5,19 „ H	5,00	—	—
$N_2 = 28$	9,09 „ N	—	9,46	—
$O_2 = 48$	15,58 „ O	—	—	—
$Ag = 108$	35,07 „ Ag	—	—	35,30
308	100,00			

Diesen gefundenen Werthen der Silberverbindung nach kommt der freien Base höchst wahrscheinlich die Zusammensetzung einer Dioxybase: $C_9H_{12}(OH)N_2(OH)$ zu.

Einwirkung von Natriummethylat auf Monobromkyanäthin.

Methoxylkyanäthin: $C_9H_{14}(CH_3O)N_2 + 1$ aq.

10 Grm. Bromkyanäthin wurden mit 2 Grm. in Methylalkohol gelöstem Natrium versetzt und vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es hatte sich nach dieser Zeit noch kein Bromnatrium abgeschieden; ebenso, als ein Theil der Lösung im Rohre mehrere Stunden bis gegen 140° erhitzt wurde. Dagegen fand sofort Einwirkung statt, als ein bedeutender Ueberschuss an methylalkoholischem Natrium angewandt wurde (auf 10 Grm. Bromkyanäthin 5 Grm. Natrium). Es schied sich jetzt schon beim Erhitzen der Lösung im Wasserbade reichlich Bromnatrium ab. Die von letzterem abfiltrirte Lösung wurde in gleicher Weise behandelt, wie dies bei der Darstellung der Aethoxylverbindung angegeben ist. Die Base hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers als weisse, aus rhombischen Krystallen bestehende Masse. Sie besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, ist in Alkohol und Aether leicht, etwas weniger in kaltem Wasser löslich. Heisses Wasser nimmt grosse Mengen der Base auf, die dann beim Erkalten in grossen rhombischen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser sich abscheidet. Das Methoxylkyanäthin verwittert an der Luft und schmilzt in wasserfreiem Zustande bei 130°, sublimirt aber schon bei 70° in rhombischen Blättchen. Die Lösung der Base in Wasser reagirt alkalisch und fällt, wie die entsprechende Aethoxyl-

verbindung, aus den neutralen Kupfer- und Bleisalzen die Oxydhydrate. Die wasserfreie Base ist in Aether schwieriger löslich, als die wasserhaltige. Ihre Salze mit den Mineralsäuren sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiren gut aus ihren stark eingeengten Lösungen. Die wässrige Lösung der Aethoxyl-, als auch Methoxylbase schmeckt intensiv bitter und brennend. Mit den Lösungen der Gold-, Platin- und Quecksilberchloride geht die Base Doppelverbindungen ein, desgleichen mit Silbersalpeter.

Das Goldchloriddoppelsalz:

$$[C_9H_{14}(CH_3O)N_3 . HCl]AuCl_3$$

krystallisirt in Nadelaggregaten oder glänzenden Blättchen;

das Platinchloriddoppelsalz:

$$[C_9H_{14}(CH_3O)N_3 . HCl]_2PtCl_4$$

in schönen, spitzen Rhomboëdern;

das Silbernitratdoppelsalz:

$$[C_9H_{14}(CH_3O)N_3]AgNO_3$$

in Nadeln und das Quecksilberchloriddoppelsalz in tetragonalen Prismen.

Für die wasserfreie Base wurden durch die Analyse folgende Werthe gefunden:

I. 0,2923 Grm. gaben beim Verbrennen 0,6584 Grm. CO_2 = 61,43 % C und 0,2360 Grm. H_2O = 8,97 % H.

II. 0,2905 Grm. gaben bei 18° und 756 Mm. Druck 55,2 Ccm. N = 0,06341928 Grm. N = 21,83 % N.

1,3251 Grm. der lufttrocknen Base verloren nach längerem Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht 0,1153 Grm. Krystallwasser = 8,70 % H_2O. Berechnet für $[C_9H_{14}(CH_3O)N_3] + 1aq$ = 8,45 % H_2O.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{10}	= 120	61,53 % C	61,43	—
H_{17}	= 17	8,72 „ H	8,97	—
N_3	= 42	21,54 „ N	—	21,83
O	= 16	8.20 „ O	—	—
	195			

I. 0,3809 Grm. des Goldchloriddoppelsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1397 Grm. Au = 36,67 % Au.

II. 0,3624 Grm. derselben Verbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,1325 Grm. Au = 36,56 % Au.

III. 0,3124 Grm. desselben gaben bei 17° und 750 Mm. Druck 22,0 Ccm. N = 0,00145 Grm. N = 8,063 % N.

Berechnet für $[C_9H_{14}(CH_3O)N_3 . HCl]AuCl_3$ = 36,82 % Au und 7,86 % N.

I. 0,3909 Grm. des obigen Silberdoppelsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1143 Grm. Ag = 29,24 % Ag.

II. 0,3690 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0 Grm. Ag = 29,33 % Ag.

III. 0,5159 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1520 Grm. Ag = 29,46 % Ag.

IV. 0,2586 Grm. desselben gaben bei 14° und 756 Mm. Druck 34,0 Ccm. N = 0,011703 Grm. N = 15,38 % N.

Berechnet für: $[C_9H_{14}(CH_3O)N_3]AgNO_3$ = 29,53 % Ag und 15,34 % N.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Methoxylkyanäthin. Methoxyloxybase: $C_9H_{12}(CH_3O)N_2(OH)$.

Wird das Methoxylkyanäthin (in gleicher Weise wie das entsprechende Aethoxylkyanäthin behufs Ueberführung in die Aethoxyloxybase) mit salpetriger Säure behandelt, so tritt dieselbe Reaction wie dort ein. Nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Methoxyloxybase als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Die Base krystallisirt in Prismen und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, desgleichen in Säuren und Alkalien. Ihre Lösung in Wasser reagirt neutral; starke Alkalien und eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali scheiden die Base aus der wässrigen Lösung krystallinisch ab. Mit Goldchlorid bildet sie ein Doppelsalz in gelben Blättchen:

$$[C_9H_{12}(CH_3O)N_2(OH) . HCl]AuCl_3.$$

0,3040 Grm. des Goldchloriddoppelsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1111 Grm. Au = 36,54 % Au.

Berechnet für obige Zusammensetzung: 36,75 % Au.

Ihre Silberverbindung: $C_9H_{11}Ag(CH_3O)N_2(OH) + {}^1/_2H_2O$ scheidet sich aus der salpetersauren Lösung der Base auf Zusatz von Silbersalpeter als flockiger, weisser Niederschlag aus, der bald krystallinisch wird. Derselbe schmilzt in heissem Wasser zu einer harzigen Masse, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Das lufttrockne Silbersalz giebt bei gelindem Erhitzen zuerst Wasser ab.

I. 0,2542 Grm. der Silberverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0875 Grm. Ag = 34,42 % Ag.

II. 0,3035 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1051 Grm. Ag = 34,60 % Ag.

III. 0,3136 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1087 Grm. Ag = 34,66 % Ag.

Berechnet für die angegebene Zusammensetzung 34,61 % Ag.

Brom wirkt hauptsächlich zerstörend auf Methoxylkyanäthin ein. 3 Grm. des letzteren wurden in bromwasserstoffsaurer Lösung mit 5 Grm. Brom im Rohre einige Stunden auf 100° erhitzt. Es war jetzt alles Brom in Reaction getreten und unter der farblosen Flüssigkeit befand sich eine geringe Menge eines gelblichen Oeles, das sich durch Erwärmen leicht löste. Nach Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Druck viel Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure, die wässrige Lösung enthielt hauptsächlich Bromammonium nebst kleinen Mengen eines durch Natronlauge ausfällbaren weissen Körpers. Die vollständige Untersuchung dieser Substanz musste wegen ihrer Unreinheit und geringen Menge unterbleiben.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Monobromkyanäthin.

Monobromoxybase: $C_9H_{12}BrN_2(OH)$.

Starke Salzsäure wirkt in höherer Temperatur auf Bromkyanäthin ebenso ein, wie auf Kyanäthin. Das Bromatom wird nicht eliminirt, dagegen tritt an Stelle des sich als Chlorammonium ausscheidenden Amids Hydroxyl und es entsteht die schon von E. v. Meyer[1]) aus Bromkyanäthin mittelst salpetriger Säure erhaltene bromirte Oxybase:

$$C_9H_{12}BrN_2(NH_2) + HCl + H_2O = C_9H_{12}BrN_2(OH) + NH_4Cl.$$

10 Grm. Monobromkyanäthin wurden mit rauchender Salzsäure vier Stunden im Rohre auf 200° erhitzt. Es hatten sich nach dieser Zeit Chlorammoniumkrystalle abgeschieden. Die von letzteren abfiltrirte, noch stark salzsaure Lösung hinterlies nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 357.

krystallinischen Rückstand. Dieser bleibt beim Verdünnen mit dem mehrfachen Volumen Wasser grösstentheils ungelöst und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die noch saure, wässrige Mutterlauge giebt durch Neutralisiren mit Ammoniak noch mehr von der Base. Die Bromoxybase ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem, leicht löslich in Alkohol, und krystallisirt aus der heissen wässrigen oder alkoholischen Lösung in seideglänzenden, federförmigen Nadelaggregaten vom Schmelzpunkt 171°. Die Base ist in verdünnten Alkalien oder Ammoniak leicht löslich. Bemerkenswerth ist, dass das Bromoxykyanäthin nur in concentrirten Mineralsäuren löslich ist, mit denen es gut krystallisirende Salze bildet, sich dagegen beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser unverändert wieder abscheidet. Diesem Verhalten, sowie seiner leichten Löslichkeit in Alkalien nach verhält es sich gleichzeitig wie eine schwache Base und Säure.

Einwirkung von Anilin auf Monobromkyanäthin. Anilidkyanäthin: $C_9H_{14}(C_6H_5NH)N_3$.

Wird Bromkyanäthin mit überschüssigem Anilin, worin sich ersteres leicht löst, mehrere Stunden im Rohre auf 200° bis 230° erhitzt, so findet reichliche Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin statt. Es wurde die Lösung von diesem Salz abfiltrirt, mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen und das überschüssige Anilin im Wasserdampfstrome abdestillirt. Es hinterblieb ein schweres, braun gefärbtes Oel unter dem Wasser, welches dem letzteren durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde. Die mit Thierkohle entfärbte, ätherische Lösung lässt die neue Base nach Verdunsten des Aethers als zähe, bald krystallinisch erstarrende Masse zurück. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_9H_{14}BrN_3 + 2(C_6H_5NH_2) = C_9H_{14}(C_6H_5NH)N_3 + C_6H_5NH_2 . HBr.$$

Das Anilidkyanäthin ist vollständig unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, scheidet sich aus dieser Lösung nach längerem Stehen in stark glänzenden, zu Gruppen ver-

einigten, harten Blättchen ab. Dieselben schmelzen bei 125°. Säuren lösen die Base leicht; Natronlauge oder Ammoniak scheiden sie aus der sauren Lösung wieder in Blättchen ab. Die Lösung der Base in Salzsäure giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, voluminösen Niederschlag. Die geschmolzene Base erstarrt nach dem Erkalten zu einem harten, durchsichtigen Glase. Durch Erwärmen unter Wasser schmilzt sie zu einem Oel. Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung dienten folgende Analysen:

I. 0,3051 Grm. der Base gaben 0,7847 Grm. CO_2 = 70,29 % C und 0,2192 Grm. H_2O = 7,98 % H.

II. 0,3745 Grm. derselben gaben bei 16° und 755 Mm. Druck 70,8 Ccm. N = 0,08199348 Grm. N = 21,89 % N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{16} =	180	70,31 % C	70,29	—
H_{20} =	20	7,81 „ H	7,98	—
N_4 =	56	21,87 „ N	—	21,89
	256			

Nachstehende Reactionen wurden noch mit dem Monobromkyanäthin ausgeführt; doch musste die Analyse der daraus hervorgegangenen Körper unterbleiben, da es nicht gelang, die betreffenden Substanzen in genügender Menge und Reinheit zu erhalten.

Wird Bromkyanäthin in ätherischer Lösung mit fein zerschnittenem Natrium längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so überzieht sich das Natrium mit einer Kruste von Bromnatrium. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Eindunsten eine zähe, krystallinisch erstarrende, in Wasser unlösliche Masse (vielleicht $\left\{\begin{matrix} C_9H_{14}N_3 \\ C_9H_{14}N_3 \end{matrix}\right\}$?).

5 Grm. Bromkyanäthin wurden mit 10 Ccm. Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 190°—200° erhitzt. Der stark braun gefärbte Inhalt der Röhre wurde auf dem Sandbade zur Verjagung des überschüssigen Essigsäureanhydrids eingedampft, der zähe Rückstand mit wenig Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die braune ätherische Lösung zeigte grüne Fluorescenz, die beim Digeriren

mit Thierkohle verschwand. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein öliger, neutral reagirender, in Wasser unlöslicher, dagegen leicht in Alkohol und Benzol löslicher Körper.

Durch Erhitzen des Bromkyanäthins mit alkoholischem Ammoniak (oder mit Chlorzinkammoniak und absolutem Alkohol) explodirte die Röhre stets mit grosser Heftigkeit, als die Temperatur 180° erreicht hatte. Ein besseres Resultat ergab vorsichtiges Zusammenschmelzen von Bromkyanäthin mit überschüssigem Chlorzinkammoniak. Wird die nach dem Erkalten zerkleinerte Schmelze mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt dieser daraus eine nach Verdunsten des Aethers in Nadeln hinterbleibende Base auf. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser; ihre wässrige Lösung reagirt deutlich alkalisch und trübt sich beim Erwärmen durch Abscheidung der Base als Oel. Ebenso scheiden starke Kali- oder Natronlauge die Base in Oeltropfen wieder ab. Sie verhält sich in dieser Beziehung dem Aethoxyl- und Methoxylkyanäthin analog. Mit Chlorzink bildet das salzsaure Salz der Base ein in Wasser lösliches und daraus in Prismen krystallisirendes Chlorzinkdoppelsalz. Die Base wurde noch nicht näher untersucht; sie ist wahrscheinlich Amidokyanäthin:

$$C_9H_{14}(NH_2)N_3.$$

Cyankalium wirkt reducirend auf Bromkyanäthin ein und erzeugt wieder Kyanäthin. Eine Lösung von Bromkyanäthin in Alkohol wurde mit überschüssigem Cyankalium versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es hatte sich durch diese Behandlung viel Bromkalium abgeschieden. Die davon abfiltrirte Lösung hinterliess nach Verjagen des Alkohols einen krystallisirten Körper, der sich durch seine Eigenschaften (Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit, durch Bildung der Au-, Pt- und der Ag-Verbindung), sowie durch folgende Stickstoffbestimmung als Kyanäthin erwies.

0,4457 Grm. desselben gaben bei 19° und 751 Mm. Druck 99,0 Ccm. N = 0,1124343 Grm. N = 25,22 % N.

Berechnet für $C_9H_{15}N_3$ = 25,45 % N.

Tribromkyanäthin: $C_9H_{12}Br_3N_3$.

Brom erzeugt aus Kyanäthin bei Gegenwart von Wasser wesentlich nur Monobromkyanäthin; in geringer Menge bildet sich nebenbei Tribromkyanäthin. Bei Ausschluss von Wasser entsteht dagegen vorwiegend Tribromkyanäthin. Behufs Darstellung desselben wurde in folgender Weise verfahren:

5 Grm. Kyanäthin wurden in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und unter Abkühlen 12 Grm. Brom eingetragen. Diese Mischung wurde im Rohr zehn Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre nach beendigter Reaction entwich etwas Bromwasserstoffsäure. Grössere Mengen derselben gehen beim Abdestilliren des Chloroforms fort. Der hinterbleibende zähe, durch etwas Brom schwach gelb gefärbte Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Das Brom wurde durch einige Tropfen wässriger schwefliger Säure entfernt, und die neue Base unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildete jetzt schöne, perlmutterglänzende rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 126°. Das Tribromkyanäthin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, fast unlöslich in heissem Wasser; es scheidet sich beim Verdünnen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser unter voraufgehender milchiger Trübung in den erwähnten Blättchen ab. Concentrirte Säuren lösen die Base, lassen aber beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser dieselbe wieder krystallinisch fallen. Ebenso scheiden kaustische Alkalien die Base aus der sauren Lösung wieder ab. Ein Goldchloriddoppelsalz des Tribromkyanäthins scheidet sich nach längerem Stehen der mit Goldchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base in seideglänzenden, citrongelben Nadeln aus.

0,1120 Grm. der Base gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit $AgNO_3$ 0,1570 Grm. AgBr = 59,65 % Br.

Berechnet für: $C_9H_{12}Br_3N_3$ 59,70 % Br.

Tribromoxybase: $C_9H_{10}Br_3N_2(OH)$.

Lässt man salpetrige Säure auf Tribromkyanäthin in Eisessiglösung einwirken, so entsteht unter Stickstoffentwickelung die correspondirende Tribromoxybase:

$$C_9H_{10}Br_2N_2(NH_2) + HNO_2 = C_9H_{10}Br_2N_2(OH) + N_2 + H_2O.$$

Dieselbe scheidet sich nach beendigter Reaction beim Eintragen der Eisessiglösung in viel Wasser in kleinen, schneeweissen Nadelaggregaten ab. Die Base schmilzt bei 149° und ist ihrem ganzen Verhalten nach der Monobromoxybase sehr ähnlich. Sie löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und scheidet sich auf Zusatz von Säuren, selbst durch Einleiten von Kohlensäure, wieder krystallinisch ab.

II. Einwirkung von Chlor auf Kyanäthin.

Trichlorkyanäthin: $C_9H_{12}Cl_3N_3$.

Ein dem Monobromkyanäthin entsprechendes Monochlorkyanäthin darzustellen gelang nicht, da Chlor bei Gegenwart von Wasser viel zu energisch auf Kyanäthin einwirkt, wie folgender Versuch zeigt. 5 Grm. Kyanäthin wurden in wenig Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, und in diese Lösung unter Erwärmen Chlor eingeleitet. Nach kurzer Zeit entwich viel Salzsäure und Kohlensäure, ferner ein flüchtiger, stechend riechender (wahrscheinlich chlorhaltiger) Körper, dessen Dämpfe die Augen stark angreifen. Aus der stark sauren Lösung schied sich beim Erkalten viel Chlorammonium aus, so dass zuweilen die ganze Masse zu einem Brei von Salmiakkrystallen erstarrte. Ausser diesem Salz enthielt die Lösung keinen festen Körper.

Bei einem anderen Versuch wurde, ohne zu erwärmen, Chlor in Wasser geleitet, welches Kyanäthin suspendirt enthielt. Das Kyanäthin löste sich bald unter Wärmeentwickelung auf, während sich auf der Flüssigkeit eine geringe Menge eines gelblichen Oeles ansammelte. Die wässrige Lösung enthielt unverändertes Kyanäthin als salzsaures Salz und Chlorammonium. Dieses Kyanäthin wurde nach dem Ausfällen durch seine Eigenschaften, sowie durch die Zusammensetzung seines Platin- und Golddoppelsalzes als solches bestimmt.

0,1847 Grm. des Goldchloriddoppelsalzes gaben 39,71 % Au.

0,3321 Grm. des Platinchloriddoppelsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0889 Grm. Pt = 26,76 % Pt.

Berechnet für $(C_9H_{15}N_3 . HCl)AuCl_3$ = 39,00 % Au und
für $(C_9H_{15}N_3 . HCl)_2PtCl_4$ = 26,54 „ Pt.

Aehnlich verhält sich Kyanäthin gegen wässrige Chlorkalklösung. Wird es mit dieser gelinde erwärmt, so tritt bald unter Aufschäumen Reaction ein; es entweicht der oben erwähnte, scharf riechende Körper, während sich der grösste Theil des Kyanäthins als salzsaures Salz löst. Auf der Flüssigkeit schwimmt eine kleine Menge eines schön roth färbten Oeles, dessen Färbung auf Zusatz von Ammoniak noch zunimmt.

Ganz anders verläuft indess der Process, wenn Chlor unter Ausschluss von Wasser auf Kyanäthin einwirkt. Als indifferentes Lösungsmittel für letzteres wurde Chloroform genommen. 5 Grm. Kyanäthin wurden in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst, und in diese Lösung am Rückflusskühler Chlor eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit tritt beträchtliche Erwärmung ein, so dass das Chloroform zu sieden beginnt, während die Lösung sich vorübergehend schön roth färbt. Man leitet so lange Chlor ein, bis sich die Flüssigkeit wieder abgekühlt hat, worauf das Chloroform abdestillirt wird. Es hinterbleibt eine hellroth gefärbte zähe Masse, die bald krystallinisch erstarrt. Diese wurde in absolutem Alkohol gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Versetzt man nun die alkoholische Lösung unter Umrühren mit so viel Wasser, bis eine bleibende milchige Trübung entstanden ist, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Trichlorkyanäthin in schönen, perlmutterglänzenden, rhombischen Blättchen ab. Dasselbe schmilzt bei 110° und ist in seinen Eigenschaften dem Tribromkyanäthin vollkommen ähnlich. Das Goldchloriddoppelsalz des Trichlorkyanäthins krystallisirt ebenfalls in seideglänzenden, citronengelben, leicht löslichen Nadeln.

Die Analyse des Trichlorkyanäthins gab nachstehende Werthe:

I. 0,3235 Grm. der Base ergaben durch Verbrennen 0,4799 Grm. CO_2 = 40.45 %, C und 0,1239 Grm. H_2O = 4,25 % H.

II. 0,3569 Grm. derselben gaben bei 20° und 753 Mm. Druck 0,0532651 Grm. N = 15,81 % N.

III. 0,2854 Grm. derselben gaben bei 26° und 753 Mm. Druck 0 04462346 Grm. N = 15,36 % N.

IV. 0,2719 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit $AgNO_3$ 0,4362 Grm. AgCl = 39,70 % Cl.

V. 0,3754 Grm. derselben gaben bei gleicher Behandlung 0,6134 Grm. AgCl = 39,32 % Cl.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_9 = 108	40,22 % C	40,45	—	—	—	—
H_{12} = 12	4,47 „ H	4,25	—	—	—	—
N_3 = 42	15,64 „ N	—	15,81	15,69	—	—
Cl_3 = 106,5	39,66 „ Cl	—	—	—	39,70	39,32
268,5						

Salpetrige Säure erzeugt mit Trichlorkyanäthin in Eisessiglösung die entsprechende Trichloroxybase:

$$C_9H_{10}Cl_3N_3(OH),$$

welche ebenfalls in feinen Nadelaggregaten krystallisirt. Sie schmilzt bei 132° und verhält sich der Tribromoxybase analog. Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung dienten folgende Analysen:

I. 0,3267 Grm. der Trichloroxybase ergaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit $AgNO_3$ 0,5262 Grm. AgCl = 39,84 % Cl.

II. 0,2633 Grm. derselben gaben bei 19° und 749 Mm. Druck 24,6 Ccm. N = 10,58 % N.

Berechnet für: $C_9H_{10}Cl_3N_3(OH)$ = 39,51 % Cl und 10,38 % N.

Von den Reactionen des Trichlorkyanäthins sind noch folgende zu erwähnen:

Alkoholisches Natron scheidet beim Kochen mit Trichlorkyanäthin am Rückflusskühler nach kurzer Zeit Chlornatrium ab. Nach Abdestilliren des Alkohols hinterbeibt ein braun gefärbtes Oel. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Diese Base enthält kein Chlor mehr und gleicht ihren Eigenschaften nach dem Aethoxyl- und Methoxylkyanäthin; vermuthlich kommt ihr die Zusammensetzung: $C_9H_{12}(C_2H_5O)_3N_3$ zu.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trichlorkyanäthin im Rohre bei 130° wird ebenfalls eine ölige, chlorfreie Base (vielleicht Triamidokyanäthin:

$$C_9H_{12}(NH_2)_3N_3)$$

erhalten, die in Wasser und Säuren leicht löslich ist und mit den Lösungen der edlen Metalle amorphe, unlösliche

Niederschläge giebt. Von der braungelben, nach dem Trocknen schwer zerreiblichen Platinverbindung wurden folgende Werthe durch die Analyse erhalten:

I. 0,2963 Grm. derselben gaben bei 20° und 745 Mm. Druck 52,4 Ccm. N = 0,05947876 Grm. N = 20,07 % N.

II. 0,3408 Grm. derselben hinterliessen nach dem Glühen 0,0807 Grm. Pt = 23,67 % Pt.

III. 0,3092 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit $AgNO_3$ 0,3369 Grm. AgCl = 26,95 % Cl.

Diese Werthe stimmen ungefähr mit den nach der Formel: $[C_9H_{18}(NH_2)_3N_3 . HCl]_2PtCl_4$ berechneten überein; eine solche Verbindung enthält: 20,19 % N, 23,63 % Pt und 25,60 % Cl.

Concentrirte Schwefelsäure ist selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung auf das Trichlorkyanäthin. Rauchende Salpetersäure erzeugt damit schon in der Kälte unter Stickstoffentwickelung die Trichloroxybase.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Trichloroxybase.

Ein Gemenge gleicher Moleküle Trichloroxybase (15 Grm.) und Fünffach-Chlorphosphor (12 Grm.) wurde in einer Retorte gelinde erwärmt. Es trat bald heftige Reaction ein, in Folge deren Phosphoroxychlorid und Salzsäure abdestillirten. Es wurde noch einige Zeit auf 160° erhitzt, dann der ölige Rückstand, der beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarrte, mit Wasser versetzt. Die mit Natronlauge übersättigte wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb ein farbloses Oel, das im Wasserdampfstrome abdestillirt wurde. Dieser Körper ist wahrscheinlich ein vierfach gechlortes Kyanconiin und geht aus der Trichloroxybase mittelst Fünffach-Chlorphosphor durch Austausch des Hydroxyls gegen Chlor hervor. Das Auftreten von Phosphoroxychlorid und Salzsäure bei dieser Reaction spricht dafür, dass der Process nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_9H_{10}Cl_3N_3(OH) + PCl_5 = C_9H_{10}Cl_4N_3Cl + POCl_3 + HCl.$$

Die geringe Menge des erhaltenen Oeles liess keine Ana-

lyse zu; daher musste die Annahme, dass die Base die eben genannte Zusammensetzung besitze, durch die Zurückverwandlung derselben in die Trichloroxybase mittelst concentrirter Schwefelsäure bestätigt werden. Das Oel wurde zu diesem Zweck mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit gelinde erwärmt und die Lösung hierauf in Wasser eingetragen. Dabei schied sich ein Körper in Nadeln ab, der sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als die Trichloroxybase (Schmelzpunkt 132°) erwies.

Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Trichloroxybase.

Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt in höherer Temperatur reducirend auf die Trichloroxybase ein und regenerirt die Oxybase. 2 Grm. Trichloroxybase wurden mit 5 Ccm. stark rauchender Jodwasserstoffsäure sechs Stunden lang im Rohre auf 200° erhitzt. Es hatte sich jetzt viel Jod abgeschieden, daneben ein grünschillerndes, krystallinisches Polyjodid der entstandenen Base. Das Jod wurde durch wässrige schwefelige Säure entfernt, die Lösung schwach alkalisch gemacht und mit Kohlensäure gesättigt. Aether entzog dieser Lösung durch Schütteln damit einen festen Körper, der nach Verdunsten des Aethers in Nadeln hinterblieb. Dieser Körper enthielt kein Chlor mehr und erwies sich durch seinen Schmelzpunkt (156°), seine Löslichkeit in Wasser und charakteristische Krystallform, sowie durch die Bildung der Silberverbindung als die Oxybase[1]: $C_9H_{13}N_2(OH)$. Das eliminirte Chlor konnte als Salzsäure in der wässrigen Lösung nachgewiesen werden.

III. Einwirkung von Jod auf Kyanäthin.

Monojodkyanäthin: $C_9H_{14}JN_3$.

Jod schmilzt schon in gelinder Wärme mit trocknem Kyanäthin zusammen und bildet damit ein Polyjodid. Wird dieses in Säure gelöst und diese Lösung mit starker Natronlauge übersättigt, so scheidet sich unverändertes Kyanäthin

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 267 ff.; 26, 342.

wieder ab. Das Polyjodid des Kyanäthins krystallisirt in dunklen, im auffallenden Lichte metallglänzenden Nadeln aus einer mit alkoholischer Jodtinctur versetzten wässrigen Lösung eines Kyanäthinsalzes.

Selbst als Kyanäthin mit überschüssigem Jod in absolutem Alkohol gelöst, vier Stunden auf 210° erhitzt wurde, war dasselbe unverändert geblieben. Es hatte sich Jodäthyl gebildet, und das Kyanäthin fand sich nach Eindampfen der Lösung als jodwasserstoffsaures Salz vor.

Auch unter analogen Bedingungen, unter denen sich das Monobromkyanäthin bildet, d. h. durch mehrstündiges Erhitzen einer sauren, wässrigen Lösung des Kyanäthins mit Jod im Rohre auf 100°, gelang es nicht, ein Jodsubstitutionsprodukt des Kyanäthins zu erhalten.

Erst durch folgende eigenthümliche Reaction wurde es möglich, Jod in das Kyanäthin einzuführen und ein Monojodsubstitutionsprodukt zu erhalten. 1 Theil Kyanäthin wurde in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, dazu $1^1/_2$ Theile Jod gesetzt und diese Lösung unter allmählichem tropfenweisem Zusatz von concentrirter Salpetersäure so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis alles Jod verschwunden war. Die Salpetersäure vermittelt hier offenbar den Eintritt des Jods, vielleicht unter vorübergehender Bildung von Jodsäure. Die filtrirte klare Lösung lässt auf Zusatz von Natronlauge das Monojodkyanäthin in zugespitzten kleinen, weissen Prismen fallen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zur Analyse genügend rein sind. Die Base ist leicht löslich in Säuren und kaustischen Alkalien; sie schmilzt bei 152° unter Zersetzung, indem sich Jod abscheidet. Auffallend ist ihre Löslichkeit in verdünnter Natronlauge, aus welcher Lösung die Base durch Einleiten von Kohlensäure nicht gefällt wird. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren bleibt das Monojodkyanäthin unverändert, dagegen zersetzen Natronlauge oder wässriges Ammoniak die Base leicht unter Bildung von Jodnatrium resp. Jodammonium und Rückbildung von Kyanäthin. Nascirender Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefelsäure eliminirt das Jod; man kann dasselbe auf diese Weise leicht

quantitativ bestimmen. Ihre saure, mit Jodtinctur versetzte, wässrige Lösung scheidet nach einiger Zeit ein Polyjodid des Monojodkyanäthins in grün schillernden Blättchen ab.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Goldchlorid einen aus citronengelben Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich leicht in heissem verdünntem Alkohol löst und beim Erkalten daraus in orangegelben Blättchen krystallisirt. Dieses Goldchloriddoppelsalz hat die Zusammensetzung: $(C_9H_{14}JN_3 . HCl) AuCl_3$. Mit Platinchlorid konnte keine Doppelverbindung erhalten werden, da aus der salzsauren, mit Platinchlorid versetzten Lösung des Monojodkyanäthins sich beim Eindampfen das salzsaure Salz der Base unverändert wieder abschied.

Analyse des Jodkyanäthins:

I. 0,2095 Grm. der Base gaben bei 19° und 756 Mm. Druck 26,8 Ccm. N = 0,03064580 Grm. N = 14,62 % N.

II. 0,2773 Grm. derselben gaben durch Reduction mit Zn und verd. H_2SO_4 und Fällen mit $AgNO_3$ 0,2254 Grm. AgJ = 43,93 % J.

Berechnet für: $C_9H_{14}JN_3$ 14,48 % N und 43,94 % J.

Für das Goldchloriddoppelsalz wurden folgende Werthe gefunden:

I. 0,3278 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1043 Grm. Au = 31,20 % Au.

II. 0,4021 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1251 Grm. Au = 31,11 % Au.

III. 0,2869 Grm. desselben gaben bei 18° und 755 Mm. Druck 16,4 Ccm. N = 0,01881572 Grm. N = 6,52 % N.

$(C_9H_{14}JN_3 . HCl) AuCl_3$ enthält 31,22 % Au und 6,65 % N.

Gegen salpetrige Säure ist das Monojodkyanäthin (in Eisessiglösung) merkwürdigerweise indifferent. Dieser Umstand ist um so auffallender, da aus allen, im Vorhergehenden beschriebenen Abkömmlingen des Kyanäthins die betreffenden Derivate der Oxybase durch salpetrige Säure erhalten wurde. Indessen führte ein anderer Versuch, der in Folgendem beschrieben ist, zur Gewinnung der Jodoxybase.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Monojodkyanäthin.

Monojodoxybase: $C_9H_{12}JN_2(OH)$.

Rauchende Salpetersäure, tropfenweise in eine Eisessiglösung des Monojodkyanäthins eingetragen, wirkt heftig darauf ein; unter Aufschäumen entweicht Stickstoff. Man fährt so lange unter Abkühlen der Lösung mit dem Eintragen der Säure fort, als sich noch Gasbläschen entwickeln. Eine Ausscheidung von Jod findet dabei nicht statt. Wird nun die klare Lösung in Wasser eingetragen, so krystallisirt die entstandene Base noch nicht aus; erst durch Neutralisiren der sauren Lösung mit Natronlauge fällt die Monojodoxybase in Nadeln nieder. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Säuren und Alkalien. Desgleichen nimmt Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol eine grosse Menge der Base auf. Sie krystallisirt aus verdünntem heissem Alkohol in schönen Nadelaggregaten, die in ihrem Aussehen vollkommen den Krystallen der Monobromoxybase gleichen. Die Monojodoxybase schmilzt bei 157°. Die mit salpetersaurem Silber versetzte salpetersaure Lösung der Base lässt beim Neutralisiren mit Ammoniak eine weisse flockige Silberverbindung fallen, die leicht in überschüssiger Salpetersäure oder Ammoniak löslich ist. Wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit beim Trocknen konnte diese Silberverbindung nicht analysirt werden.

Die gefundenen Werthe der Monojodoxybase sind folgende:

I. 0,3150 Grm. derselben gaben bei 13° und 765 Mm. Druck 25,6 Ccm. N = 0,03045632 Grm. N = 9,66 % N.

II. 0,4222 Grm. derselben gaben durch Reduction mit Zn und verd. H_2SO_4 und nachheriges Fällen mit $AgNO_3$ 0,3374 Grm. AgJ = 43,18 % J.

Der Zusammensetzung: $C_9H_{12}JN_2(OH)$ entsprechen 9,58 % N und 43,49 % J.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure und von Salzsäure auf Monojodkyanäthin.

Oxybase: $C_9H_{13}N_2(OH)$.

Wird zu der entfärbten sauren Lösung des Monojodkyanäthins, wie sie bei der Darstellung des letzteren nach

beendigter Reaction erhalten wird, noch mehr Salpetersäure hinzugefügt und anhaltend auf dem Wasserbade erhitzt, so wird alles Jod wieder frei. Man erhitzt so lange unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure, bis kein Jod mehr entweicht und die Lösung klar und farblos geworden ist. Beim Neutralisiren der stark sauren Lösung mit Natronlauge scheidet sich eine jodfreie Base in Nadeln ab; der neutralen Mutterlauge werden die letzten Reste der Substanz durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Die Base war nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügend rein und erwies sich durch ihren Schmelzpunkt (157°), ihre Krystallform, Löslichkeit in Wasser, sowie durch nachstehende Stickstoffbestimmung als identisch mit der aus Kyanäthin durch salpetrige Säure hervorgehenden Oxybase [1]): $C_9H_{11}N_4(OH)$.

0,3000 Grm. der Base gaben bei 11° und 764 Mm. Druck 42,4 Ccm. N = 0,05082912 Grm. N = 16,94 % N.

$C_9H_{11}N_4(OH)$ enthält: 16,86 % N.

Ebenso, wie verdünnte Salpetersäure, wirkt concentrirte Salzsäure auf Jodkyanäthin ein; werden die beiden letzteren im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, so scheidet sich Jod ab; die Lösung enthält neben Chlorammonium die salzsaure Verbindung der Oxybase, welche aus der stark eingeengten, dann mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung mittelst Kohlensäure gefällt wurde. Aus Weingeist umkrystallisirt, besass dieselbe den Schmelzpunkt 156° und nach folgenden Analysen die ihr zukommende Zusammensetzung $C_9H_{14}N_2O$:

I. 0,4361 Grm. der Base gaben, mit CuO verbrannt, 1,0423 Grm. CO_2 = 65,18 % C und 0,3290 Grm. H_2O = 8,38 % H.

II. 0,2183 Grm. derselben gaben bei 15° und 771 Mm. Druck 31,2 Ccm. N = 0,03686532 Grm. N = 16,88 % N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_9	= 108	65,06	65,18	—
H_{14}	= 14	8,43	8,38	—
O	= 16	9,63	—	—
N_2	= 28	16,86	—	16,88
	166			

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 26, 342.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass, wie schon eingangs erwähnt, im Monobromkyanäthin das Bromatom durch andere Radicale ersetzbar ist. Im Monobromkyanäthin und seinen nächsten Derivaten, sowie im Tribrom- und Trichlorkyanäthin ist das Amid des Kyanäthins noch unverändert enthalten; daher gehen durch die Einwirkung von salpetriger Säure aus diesen Basen die entsprechenden Oxybasen durch Austausch des Amids gegen Hydroxyl hervor.

Die Oxybase (Oxykyanconiin: $C_9H_{13}N_2(OH)$) [1]) hat noch basische Eigenschaften: Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze und mit manchen Metallsalzen Doppelverbindungen. Durch die Einführung eines Bromatoms in dieselbe werden diese basischen Eigenschaften bedeutend abgeschwächt: die Monobromoxybase ist fast unlöslich in Wasser und bildet keine Salze, wird dagegen von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen.

Durch den Eintritt von drei Atomen Brom resp. Chlor an Stelle von ebensoviel Wasserstoffatomen des Kyanäthins sind die basischen Eigenschaften des letzteren fast ganz vernichtet: das Tribrom- oder Trichlorkyanäthin bildet keine Salze mehr und verhält sich beständig gegen starke Säuren; mit Hülfe stark basischer Agentien (wie alkoholisches Natron oder Ammoniak) gelingt es dagegen leicht, die drei Brom- oder Chloratome gegen andere Radicale auszutauschen, wodurch dann wieder Verbindungen mit stark basischen Eigenschaften entstehen. Dieses Verhalten erinnert lebhaft an dasjenige der Haloïdsubstitutionsprodukte des Anilins.

Bemerkenswerth sind die abweichenden Eigenschaften des Monojodkyanäthins von denen des Monobromkyanäthins. Der Umstand, dass das Monojodkyanäthin in Natronlauge leicht löslich ist, ferner, dass salpetrige Säure ohne Einwirkung auf dasselbe bleibt, indem erst rauchende Salpetersäure die Monojodoxybase: $C_9H_{12}JN_2(OH)$ bildet; endlich, dass Salpetersäure bei Gegenwart von Wasser, sowie Salzsäure aus jenem die Oxybase: $C_9H_{13}N_2(OH)$ erzeugt, — lässt vermuthen, dass im Monojodkyanäthin das Jod die Stelle eines anderen (viel-

[1]) Das. [2] 22, 267.

leicht Amid-)Wasserstoffatoms einnimmt, als das Brom im Monobromkyanäthin. Welches Wasserstoffatom des Kyanäthins der Einwirkung des Jods bei Gegenwart von Salpetersäure unterliegt, darüber muss eine weitere Untersuchung des Monojodkyanäthins Aufschluss geben.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Mai 1884.

Beiträge zur Kenntniss der Disulfone.

Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon;

nach Untersuchungen von Robert Otto und Hermann Damköhler mitgetheilt

von

Robert Otto.[1])

Aus der Klasse der den Ketonen entsprechenden Sulfone ist eine nicht geringe Zahl solcher dargestellt und genauer untersucht worden, welche das Radical Sulfuryl, SO_2, einmal enthalten und die man deshalb Monosulfone nennen kann. Im Vergleich zu dieser Kategorie von Sulfonen sind unsere Kenntnisse von den Disulfonen — so wollen wir diejenigen Verbindungen, welche das Sulfuryl zweimal, entweder neben zwei divalenten Alkoholradikalen oder neben einem solchen und zwei einwerthigen Alkylen enthalten, nennen — noch ausserordentlich dürftig. Zu den Disulfonen gehört wahrscheinlich das bei der Behandlung von „Schwefeläthylen" mit Salpetersäure u. a. entstehende Produkt, welches in siedendem Wasser ganz unlöslich ist, und sich aus seiner Lösung in sehr concentrirter Salpetersäure in mikroskopischen, an den Enden stumpf zugespitzten Prismen abscheidet, wofür Crafts[2]) die Formel $C_2H_4SO_2$ aufgestellt und weiter

---

[1]) Ein Theil dieser Untersuchungen ist schon i. J. 1881 als Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde der philosophischen Facultät in Jena von H. Damköhler vorgelegt und publicirt worden.

[2]) Ueber die Oxydationsprodukte des Schwefeläthylens, Compt. rend. 55, 332; i. Ausz. Ann. Chem. Pharm. 125, 123.

angegeben hat, dass es sich in wässrigem Aetzkali ohne Schwärzung auflöse und dabei in einem durch Zusatz von Säuren zu der Lösung nicht fällbaren, anscheinend mit schwach sauren Eigenschaften begabten Körper umgewandelt werde. Höchst wahrscheinlich entspricht jenes Oxydationsprodukt nicht der einfachsten Formel, die sich aus seiner elementaren Zusammensetzung ableiten lässt, d. h. ist nicht Aethylensulfon, $C_2H_4SO_2$, vielmehr das in die Kategorie der Disulfone gehörende Diäthylendisulfon, $\begin{matrix} CH_2-SO_2-CH_2 \\ CH_2-SO_2-CH_2 \end{matrix}$. Unzweifelhaft stellt nämlich das Sulfid, als dessen Oxydationsprodukt der in Rede stehende Körper auftritt, und welches von Crafts durch Erhitzen des Produktes der Einwirkung von Schwefelkalium auf Aethylenbromid mit Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff auf 150° [1]) und von Husemann [2]) durch Erhitzen der Quecksilberverbindung des Aethylensulfhydrats mit Aethylenbromid auf 150°, sowie durch Erwärmen von Carbsulfürdisulfäthylen, $CS\left\{\begin{matrix} S \\ S \end{matrix}\right\}C_2H_4$, neben $CSBr_2$, erhalten wurde, nach der von Husemann ermittelten Dampfdichte, das Diäthylendisulfid, $\begin{matrix} CH_2-S-CH_2 \\ CH_2-S-CH_2 \end{matrix}$, dar.

Zu den Disulfonen gehört auch das von E. Beckmann [3]) aus dem Aethylendiäthylsulfid durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat gewonnene Aethylendiäthylsulfon:

$$\begin{matrix} CH_2-SO_2-C_2H_5 \\ CH_2-SO_2-C_2H_5 \end{matrix},$$

eine in kurzen, harten, farblosen, bei 136,5° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei hoher Temperatur unzersetzt siedet, in der Wärme in Wasser und Al-

[1]) Ueber das Schwefeläthylen und eine Verbindung desselben mit Brom: Compt. rend. 54, 1277; i. Ausz. Ann. Chem. Pharm. 124, 110. Ferner: Ueber das unmittelbare Produkt der Einwirkung von Bromäthylen auf Einfach-Schwefelkalium; Ann. Chem. Pharm. 127, 220.

[2]) Ueber schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe C_nH_{2n}: Ann. Chem. Pharm. 126, 269.

[3]) Ueber die Oxydation der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen: dies. Journ. [2] 17, 439.

kohol, auch in concentrirter Salpetersäure und in Schwefelsäure leicht löslich ist, dagegen von Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wenig aufgenommen wird. Dieses Sulfon soll beim Erwärmen mit alkalischen Laugen Zersetzung unter Bildung von „nicht genau studirten Salzen" erleiden, aber durch nascirenden Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure, wie durch Jodwasserstoffsäure, Phosphorpentachlorid und eine wässrige Lösung von Kaliumpermanganat nicht verändert werden. Ausser diesen Disulfonen ist unseres Wissens in der Literatur nur noch ein der Kategorie der aromatischen Körper angehörendes Disulfon, das Aethylendiphenylsulfon, erwähnt worden. Dieses soll einer kurzen Mittheilung von Blomstrand zufolge[1]) F. Ewerlöf durch Oxydation des aus Aethylenbromid und Natriumphenylmercaptid entstehenden Aethylenschwefelphenyl mittelst Chromsäure „als einen festen Körper und entsprechend der Formel des Phenyläthylensulfons: $\begin{matrix} CH_2-SO_2-C_6H_5 \\ | \\ CH_2-SO_2-C_6H_5 \end{matrix}$" erhalten haben.

In Anbetracht dieser mangelhaften Kenntnisse über die in Rede stehenden Verbindungen erschien ein genaueres Studium derselben angezeigt, zumal die von dem Einen von uns bei Gelegenheit seiner experimentellen Arbeiten über die Constitution der von den Sulfonsäuren sich durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidenden Sulfinsäuren gefundene Entstehungsweise der Sulfone aus sulfinsauren Salzen und den Halogenverbindungen von Alkoholradicalen[2]), welche nicht nur eine sehr einfache Beziehung zwischen den Sulfonen und den Sulfinsäuren aufgeklärt, sondern auch die Frage nach der Valenz des Schwefelatoms dieser Säuren und der Rolle des darin durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatoms ihrer Lösung näher gebracht hat, auch ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Disulfonen an die Hand giebt. Wir glaubten zunächst zwei der Reihe der aromatischen Körper angehörenden Sulfone,

---

[1]) Ueber einige Schwefeläther des Aethylens, Ber. Berl. chem. Ges. 4, 716 u. 717.

[2]) R. Otto, Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1272.

das bereits von dem Einen von uns gelegentlich der oben erwähnten Arbeiten aus Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium erhaltene Aethylendiphenylsulfon und das Aethylendiparatolylsulfon studiren zu sollen, theils weil wir annehmen durften, dass diese Verbindungen leichter fassbare Zersetzungsprodukte liefern würden, als der Klasse der Fettkörper angehörende Disulfone, theils aber auch, weil die zu der Darstellung jener Sulfone erforderlichen aromatischen Sulfinsäuren weit leichter zu beschaffen sind, als beispielsweise die Aethylsulfinsäure und ihre Homologen.

A. Aethylendiphenylsulfon.[1])

I. Darstellung und Eigenschaften des Aethylendiphenylsulfons.

Die Darstellung des Aethylendiphenylsulfons gelingt leicht mittelst der von dem Einen von uns (a. a. O.) angegebenen Methode: durch Einwirkung von Aethylenbromid auf benzolsulfinsaures Natrium: $C_2H_4Br_2 + 2C_6H_5SO_2Na = C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + 2NaBr$.

100 Theile (2 Mol.) benzolsulfinsaures Natrium, am einfachsten nach R. Otto und R. Schiller[2]) durch successive Behandlung von Benzolsulfonchlorid mit Zinkstaub und Natriumcarbonat darstellbar, werden mit 58 Theilen (1 Mol.) Aethylenbromid in der zur Lösung hinreichenden Menge verdünnten Spiritus am Rückflusskühler bis etwa zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Bald beginnt das Sulfon sich in glänzenden Nadeln auszuscheiden, und nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit mit einer Krystallmasse dicht erfüllt. Nach 8—10stündigem Erwärmen riecht zwar die Flüssigkeit noch stark nach Aethylenbromid und enthält auch noch unzersetztes sulfinsaures Salz, doch findet von da an eine weitere Bildung von Sulfonverbindung kaum noch statt, wahrscheinlich in Folge des Eintritts eines Gleichgewichtszustandes. Nun destillirt man den Spiritus und das unzersetzte Aethylenbromid ab, lässt die wässrige Flüssigkeit erkalten, sammelt

[1]) Der Einfachheit wegen ist diese Bezeichnung statt der correcteren: Aethylendiphenyldisulfon hier, wie im Folgenden gebraucht.

[2]) R. Otto u. R. Schiller: Eine neue Darstellungsweise der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure. Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1584.

das Sulfon auf einem Filter, befreit es durch Waschen mit Wasser vom Bromnatrium und benzolsulfinsaurem Natrium und krystallisirt es schliesslich, wenn man es in den Zustand vollkommener Reinheit überführen will — für die meisten Verwendungen ist es so schon rein genug — einmal aus siedendem absolutem Alkohol um. Die wässrige, vom Sulfon abgehende Flüssigkeit, die, wie schon gesagt, noch eine gewisse Menge sulfinsauren Salzes enthält, giebt eingedunstet und von Neuem mit dem alkoholischen, das unverändert gebliebene Aethylenbromid enthaltendem Destillate, wie oben angegeben, behandelt, noch eine Quantität allerdings in der Regel etwas unreineren Sulfons.

Durchschnittlich wurden nur 75 Proc. der berechneten Ausbeute an Sulfon erhalten, was wohl wesentlich darauf zurückzuführen sein dürfte, dass das angewandte benzolsulfinsaure Salz stets etwas kohlensaures Natrium und auch wohl, bei der leichten Zersetzbarkeit der Sulfinsäure, eine gewisse Menge sulfonsaures Salz enthalten haben wird.

Das Aethylendiphenylsulfon krystallisirt aus Alkohol in langen, leichten, farblosen und geruchlosen Nadeln oder in Blättchen von Glasglanz oder Seideglanz, die bei andauerndem Erhitzen in concentrirter Lösung in weit schwerere und kleinere Krystalle sich verwandeln. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich; sehr wenig löst es sich in heissem Wasser, nicht gerade leicht in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig auf. Aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten in der dichteren Form. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Es schmilzt bei 179,5°—180°.

0,2468 Grm. gaben 0,491 Grm. CO_2 = 0,133901 Grm. C und 0,106 Grm. H_2O = 0,011777 Grm. H.

Berechnet für $\begin{matrix} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ \vert \\ CH_2-SO_2C_6H_5 \end{matrix}$			Gefunden in 100 Theilen
C_{14}	= 168	= 54,2	54,3
H_{14}	= 14	= 4,5	4,8
S_2	= 64	= 20,6	—
O_4	= 64	= 20,7	—
	310	100,0	

II. Verhalten des Aethylendiphenylsulfons gegen nascirenden Wasserstoff in saurer und alkalischer Lösung.

Wie E. Beckmann[1]) nachgewiesen und der Eine von uns[2]) bestätigt hat, verhalten sich die Sulfone mit einwerthigen Alkylen, sowohl die, welche der Fettkörperreihe, als auch die, welche der Reihe der aromatischen Verbindungen angehören, vollkommen indifferent gegen nascirenden Wasserstoff, sei es in saurer, sei es in alkalischer Lösung.

Analog diesen Sulfonen wird das Aethylendiphenylsulfon durch Wasserstoff in saurer Lösung, wie folgender Versuch ergiebt, nicht verändert.

5 Grm. Sulfon wurden in salzsäurehaltigem Weingeist gelöst und durch Zusatz von Zinkgranalien mehrere Tage der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unter gelindem Erwärmen am Rückflusskühler ausgesetzt. Aus der resultirenden alkoholischen Flüssigkeit wurde fast die gesammte Menge (4,5 Grm.) des unveränderten, zwischen 179° und 180° schmelzenden Sulfons wiedergewonnen.

Anders verhält sich das Sulfon in alkalischer Flüssigkeit gegen Wasserstoff im Entstehungszustande.

30 Grm. Sulfon wurden in Wasser unter zeitweiligem Zufügen kleiner Mengen von Natriumamalgam vier Tage hindurch am Rückflusskühler gelinde erwärmt und hierauf von der entstandenen alkalischen Lösung nach Entfernung des Quecksilbers etwa 100 Ccm. abdestillirt. Nachdem aus einer Probe des Destillates durch Behandeln desselben mit Jod und Natronlauge eine deutliche Menge Jodoform erhalten und so das Vorhandensein von Alkohol in dem Destillate wahrscheinlich gemacht war, wurde der Rest desselben mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zunächst am Rückflusskühler erwärmt, dann der Destillation bis fast zur Trockne unterworfen. Das stark sauer reagirende Destillat zeigte deutlichen Geruch nach Essigsäure und lieferte durch Behandlung mit Silbercarbonat ein aus der heiss gesättigten

---

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

Lösung beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirendes Salz, welches, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse sich als essigsaures Silber erwies.

0,3065 Grm. hinterliessen geglüht 0,197 Grm. = 64,3 % Ag. Die Verbindung $C_4H_3AgO_2$ enthält 64,7 % Ag.

Der alkalische, wässrige, nach dem Abdestilliren des Spiritus verbleibende Rückstand hatte beim Erkalten perlmutterglänzende Schuppen abgeschieden. Aus der durch Zusatz von Wasser hergestellten Lösung, die beim Schütteln mit Aether an diesen nichts abgab, fällte Salzsäure einen gelblichen, krystallinischen, auf blaues Lackmuspapier zunächst röthend, bald aber bleichend einwirkenden Körper in reichlicher Menge, der aus Alkohol in zu Büscheln gruppirten Nadeln krystallisirte, sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe löste, mit Zink und Schwefelsäure widrig riechendes Phenylsulfhydrat entwickelte und bei 83°—84° schmolz [1]), Eigenschaften, welche denselben als Benzolsulfinsäure charakterisirten. Das durch Behandlung mit Barytwasser daraus dargestellte Bariumsalz lieferte auf benzolsulfinsaures Barium stimmende Zahlen:

0,470 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,268 Grm. $BaSO_4$ = 0,15755 Grm. = 33,5 % Ba.

Die Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2Ba$ enthält 32,7 % Ba.

Unter der Einwirkung des Natriumamalgams war demnach das Sulfon gemäss folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2-SO_2C_6H_5 \end{matrix} + 2\,NaOH + H_2 = 2\,C_6H_5NaSO_2 + C_2H_6O + H_2O$$

in benzolsulfinsaures Natrium und Aethylalkohol übergeführt worden.

Da die Sulfinsäuren durch nascirenden Wasserstoff leicht und glatt zu Mercaptanen reducirt werden — eine Reaction, die ja bekanntlich von R. Otto und R. Schiller für die

[1]) Reine Benzolsulfinsäure schmilzt, wovon wir uns wiederholt überzeugt haben, bei 83°—84°. Der Eine von uns giebt in seiner ersten Abhandlung über die Säure (Ann. Chem. Pharm. 141, 365) irrthümlicher Weise den Schmelzpunkt derselben zu 68°—69° an.

von ihnen empfohlene Methode zur Darstellung der Mercaptane indirect aus den Chloriden der Sulfonsäuren verwerthet worden ist[1]) — so war anzunehmen, dass bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam auf das Sulfon, neben Alkohol, nicht Benzolsulfinsäure, sondern Benzolsulfhydrat resultiren würde. Der Versuch, bei welchem 10 Grm. Sulfon in alkoholischer Lösung acht Tage — bis zum Eintritt einer reichlichen Wasserstoffentwicklung — mit Natriumamalgam unter gelindem Erwärmen behandelt wurden, hat die Richtigkeit dieser Annahme dargethan. Nachdem zunächst von der unter diesen Umständen resultirenden stark alkalischen Lösung der Weingeist abdestillirt war, schied Salzsäure aus derselben ein widrig riechendes, bei 166° bis 168° siedendes, nach der Reinigung durch Destillation stark lichtbrechendes Oel ab, welches Bleiacetatpapier lebhaft gelb färbte und beim Stehen mit wässrigem Ammoniak in einen weissen, aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden, bei 60° schmelzenden Körper verwandelt wurde, demnach als Phenylsulfhydrat angesprochen werden darf. Phenyldisulfid, wozu in ammoniakalischer Lösung das Mercaptan bekanntlich ausserordentlich leicht oxydirt wird, schmilzt bei 60°.

III. Einwirkung von Chlor und Phosphorpentachlorid auf Aethylendiphenylsulfon.

Nach den Untersuchungen von dem Einen von uns wird geschmolzenes Sulfobenzid im zerstreuten Tageslichte durch Einwirkung von trocknem Chlor oder Phosphorpentachlorid gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\C_6H_5\end{matrix}\right\}SO_2 + Cl_2 = C_6H_5SO_2Cl + C_6H_5Cl$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}SO_2 + PCl_5 = C_6H_5SO_2Cl + C_6H_5Cl + PCl_3$$

[1]) Vergl. R. Otto u. R. Schiller: Zur Darstellung des Benzol- und Paratoluolsulfhydrats. Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1857, und R. Otto: Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat. Ebendaselbst 10, 939.

in das Chlorid der Benzolsulfonsäure und Monochlorbenzol gespalten[1]), während den Arbeiten von Otto[2]) und Otto u. Gruber[3]) zufolge bei Gegenwart von directem Sonnenlichte das in Rede stehende Sulfon durch Chlor unter vollständigem Austritt des Sulfuryls als Sulfurylchlorid in je nach der Dauer der Einwirkung höhere oder niedere Chlorderivate des Benzols übergeführt wird.

Analog dem Diphenylsulfon konnte das Aethylendiphenylsulfon durch Einwirkung von Chlor im zerstreuten Tageslichte im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ CH_2Cl \end{matrix} + C_6H_5SO_2Cl \qquad (I)$$

in Phenylsulfonäthylchlorid und Benzolsulfonchlorid, oder aber entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{matrix} + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + 2\,C_6H_5SO_2Cl \qquad (II)$$

weiter, in Aethylenchlorid und Benzolsulfonchlorid zerlegt werden.

Die von uns angestellten Versuche haben aber gezeigt, dass weder die eine noch die andere Reaction stattfindet, sondern dass, abweichend von dem Sulfobenzid, das Aethylendiphenylsulfon schon bei Ausschluss des directen Sonnenlichtes unter der Einwirkung des Chlors einen Theil seines Schwefels als Sulfurylchlorid abspaltet und dass so — neben Benzolsulfonchlorid — Aethylenchlorid und gechlorte Benzole gebildet werden.

Durch 40 Grm. in einer Retorte befindlichen und auf seinen Schmelzpunkt erhitzten Aethylendiphenylsulfons wurde im zerstreuten Tageslichte ein ruhiger Strom trocknen Chlors geleitet. Die Retorte war mit einem Kühler, dieser mit zwei mit etwas Wasser beschickten Kugelvorlagen, und die letzte

[1]) Vergl.: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid. Ann. Chem. Pharm. 141, 93; und: Ueber Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorpentachlorid. Das. 136, 154.

[2]) A. a. O.

[3]) Ueber Sulfobenzid und isomere Bichlorsulfobenzide. Ann. Chem. Pharm. 149, 174.

dieser mit einem langen Gasleitungsrohre verbunden. Als nach 24stündigem Durchleiten des Gases in der Retorte nur noch etwa 8 Grm. unveränderten Sulfons enthalten waren, wurde das Einleiten des Chlors sistirt. Das in dem Gasstrome Uebergegangene bestand aus einem gelblichen, nach Chlorsubstituten des Benzols riechenden Oel, welches schwerer als das vorgeschlagene Wasser war und sich grösstentheils in der ersten Kugelvorlage befand. Das Wasser reagirte stark sauer, enthielt ausser Salzsäure Schwefelsäure, und wurde, nachdem es vom Oel getrennt war, mit Chlorbarium zur Ausfällung der letzteren Säure versetzt. Es resultirten 18 Grm. Bariumsulfat, was 2,5 Grm. Schwefel entspricht.

Das wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschene und dann mit Chlorcalcium entwässerte Oel — Oe — wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen. Unter 100° ergab sich dabei eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser war, entschieden nach Aethylenchlorid roch, mit Kupferoxyd in eine nicht leuchtende Flamme gebracht dieselbe intensiv grün färbte, und jene Verbindung als wesentlichen Bestandtheil enthielt. Zur Nachweisung derselben wurde das Destillat mit einer alkoholischen Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt: es bildeten sich in der Flüssigkeit reichliche Mengen nadelförmiger Krystalle, welche, nach ihrer auf die oben bei der Darstellung des Aethylendiphenylsulfons angegebenen Weise vorgenommenen Isolirung und Reinigung, bei 179°—180° schmolzen und sich überhaupt als identisch mit dieser Verbindung erwiesen. Durch die Bildung von Aethylendiphenylsulfon aus dem sulfinsauren Salze kann die Gegenwart von Aethylenchlorid in jenem ersten Destillate als hinreichend erwiesen angesehen werden.

Das von 100° bis 150° etwa Uebergehende war eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die nach Monochlorbenzol roch, zugleich aber auch in hohem Grade den eigenthümlichen modrigen, penetranten und ausserordentlich lange haftenden Geruch des Gemisches höherer Chlorsubstitute des Benzols zeigte, welches der Eine von uns früher bei Gelegenheit seiner Versuche über die Zersetzung des Sulfo-

benzids mittelst Chlor im directen Sonnenlichte erhalten hat. Von der Analyse dieses Antheiles des Oeles, aus welchem sich durch weitere fractionirte Destillation ein zwischen 128° und 135° siedendes und muthmasslich das bei 132° siedende Monochlorbenzol als wesentlichsten Bestandtheil enthaltendes Produkt isoliren liess, wurde Abstand genommen.

Als das Thermometer auf etwa 150° gestiegen war, fand reichliche Abspaltung von Salzsäure, Bräunung und Verdickung des Retorteninhaltes statt, so dass die Destillation unterbrochen wurde. Da das nicht Ueberdestillirte — R — einen entschieden an Benzolsulfonchlorid erinnernden Geruch besass, und ohnehin das Vorhandensein dieser Verbindung in diesem Antheile von Oel in hohem Grade wahrscheinlich war, so wurde dasselbe zur Nachweisung jenes Chlorids mit überschüssigem wässrigem Ammoniak eine Zeit lang am aufrecht stehenden Kühler erhitzt und dabei eine wässrige Flüssigkeit erhalten, die beim Verdunsten des Ammoniaks reichliche Mengen von kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen weissen Nadeln lieferte, welche nach ihrem Umkrystallisiren aus heissem wässrigen Ammoniak unter Zusatz von Thierkohle bei 148°—149° schmolzen und auch die sonstigen Eigenschaften des Amids der Benzolsulfonsäure zeigten. Eine andere organische Verbindung als dieses Amid konnte in der bei der Behandlung des Destillationsrückstandes R mit wässrigem Ammoniak entstandenen Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden. Eine Untersuchung des in Ammoniak nicht löslichen Antheiles des in Rede stehenden Destillationsrücktandes fand nicht statt. Muthmasslich wird derselbe aus verschiedenen Chlorderivaten des Benzols bestanden haben.

In der mit der letzten Kugelvorlage verbundenen Glasröhre hatten sich reichliche Mengen von penetrant riechenden kleinen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen angesetzt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, dann aus Chloroform bei 260° unter Zersetzung schmolzen und durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Bildung von Chlorkalium in eine Verbindung übergeführt wurden, welche sich aus vielem, heissem Alkohol in weissen, seideglänzenden, in kaltem Alkohol so gut wie unlöslichen Nadeln ausschied,

deren Schmelzpunkt bei 85° lag. Hiernach unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass jene als Produkt der Einwirkung von Chlor auf das Aethylendiphenylsulfon entstandenen Krystalle das von dem Einen von uns aus Sulfobenzid bei Behandlung mit Chlor[1]) und später auch von Jungfleisch[2]) durch Einwirkung von Chlor aus Benzol erhaltene Dichlorbenzolhexachlorid: $C_6H_4Cl_2.Cl_6$ waren, welches durch Kali in das bei 85° schmelzende Pentachlorbenzol nach Gleichung: $C_6H_4Cl_2.Cl_6 + 3KaOH = C_6HCl_5 + 3KaCl + 3H_2O$ übergeführt wird. Da nun andere Zersetzungsprodukte als Salzsäure, Sulfurylchlorid, Benzolsulfonchlorid und gechlorte Benzole bei Einwirkung von Chlor auf das Aethylendiphenylsulfon nicht nachgewiesen werden konnten, da ferner die früheren, oben angedeuteten Versuche gezeigt haben, dass Benzolsulfonchlorid im zerstreuten Lichte durch Chlor nicht zersetzt wird und die Menge des in Gestalt von Sulfurylchlorid bei der Reaction aufgetretenen und aus dem erhaltenen Bariumsulfat (s. o.) zu berechnenden Schwefels ungefähr die Hälfte des in dem zersetzten Aethylendiphenylsulfon enthaltenen Schwefels ausmacht — 18,0 Grm. $BaSO_4$ entsprechen 2,5 Grm. Schwefel, und in 32,0 Grm. Sulfon sind 6,6 Grm. Schwefel enthalten —, so kann man wohl annehmen, dass bei der in Rede stehenden Zersetzung zunächst im Sinne der obigen Gleichung I Benzolsulfonchlorid und der Körper $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_3Cl \end{matrix} — C_6H_5SO_2$ entstehen und dass dieser, der als das Chlorid des Phenylsulfonäthylalkohols betrachtet werden kann, wie aus späteren Darlegungen sich ergeben wird, dann weiter in Aethylenchlorid und gechlorte Benzole zerlegt wird. Endgültigen Aufschluss über den Verlauf der Reaction kann selbstverständlich erst das Studium des Verhaltens jenes Alkohol-Chlorids gegen Chlor gewähren.

Wir haben uns übrigens noch durch einen zweiten, etwas modificirten Versuch davon überzeugt, dass unter den Pro-

---

[1]) A. a. O. s. Ann. Chem. Pharm. 154, 182.

[2]) Compt. rend. 62, 635. I. A. Ztschr. f. Chem. (N. F.) 1, 672; 2, 221.

dukten der Einwirkung von Chlor auf Aethylendiphenylsulfon kein Phenylsulfonäthylchlorid enthalten ist, indem wir das aus 30 Grm., die wir genau, wie bei dem ersten Versuche, mit Chlor behandelten, resultirende und unter Wasser aufgefangene, dem „Oe" des ersteren Versuches entsprechende Produkt nach Trennung von dem Wasser, worin nur Salzsäure und Schwefelsäure, aber kaum etwas Organisches nachgewiesen werden konnten, mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler eine Zeit lang kochten; die resultirende alkalische Lösung hinterliess nach der Neutralisation mit Salzsäure beim Eindunsten einen Rückstand, welchem durch siedenden Alkohol im Wesentlichen nur benzolsulfonsaures Natrium, aber keine nachweisbaren Mengen von Aethylenphenylsulfonhydrin entzogen wurden, was bei Vorhandensein jenes Alkoholchlorids in Oe hätte der Fall sein müssen, da, wie unten gezeigt werden wird, diese Verbindung bei Behandlung mit alkalischen Basen in das Hydrin übergeführt wird. Das durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol gereinigte Salz stellte kleine, weisse, glänzende, in kaltem Alkohol so gut wie unlösliche, in Wasser leicht lösliche Blättchen dar und besass die Zusammensetzung des benzolsulfonsauren Natriums.

0,3663 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1463 Grm Na_2SO_4 = 0,0474 Grm. = 12,95 % Na. $C_6H_5NaSO_3$ enthält 12,78 % Natrium.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylendiphenylsulfon im directen Sonnenlichte wird, analog dem Sulfobenzid, unter Bildung von gechlorten Benzolen, aller Schwefel als Sulfurylchlorid abgespalten. In eine grosse, mit trocknem Chlorgase gefüllte Flasche wurde eine kleine Menge des Sulfons gegeben, und das Ganze in das directe Sonnenlicht gestellt. Nach Verlauf von einigen Tagen war das Sulfon zu einem Oele zerflossen, welches bei der Behandlung mit Wasser an dieses reichliche Mengen Salzsäure und Schwefelsäure abtrat und dabei in einen Körper überging, in dem nach dem Schmelzen mit Natrium durch Nitroprussidnatrium kein Schwefel nachgewiesen werden konnte.

Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich das Aethylendiphenylsulfon völlig abweichend von dem Sulfobenzid.

Nachdem 5 Grm. des Sulfons einige Tage am Rückflusskühler unter allmähligem Zusatz von etwa 10 Grm. Phosphorchlorid erhitzt waren, zeigte sich noch ein grosser Theil des Sulfons unverändert. Bei der Behandlung des Produktes, zunächst mit kaltem Wasser blieb eine teigige Masse ungelöst, die an siedendes Wasser einen Körper abtrat, der beim Eindunsten der Lösung als dickliche saure Flüssigkeit zurückblieb, welche ein in Wasser lösliches Bariumsalz gab und unzweifelhaft aus Benzolsulfonsäure bestand. Das, was von heissem Wasser nicht in Lösung übergeführt wurde, gab, in Alkohol gelöst, bei 180° schmelzendes Sulfon. In der beim Behandeln des Produktes mit kaltem Wasser entstandenen Lösung war nur Salzsäure, Phosphorsäure und phosphorige Säure, aber keine Schwefelsäure nachzuweisen.

Als gleiche Moleküle Sulfon und Phosphorchlorid im geschlossenen Rohre 20 Stunden auf 180° erhitzt waren, zeigte sich beim Oeffnen desselben nach dem Erkalten starker Druck und der grösste Theil des Sulfons — von 10 Grm. 7 Grm. — unverändert. Das Produkt trat an kaltes Wasser u. A. Schwefelsäure ab. Auch beim Erhitzen des Sulfons mit etwa 3 Mol. Phosphorchlorid unter sonst gleichen Bedingungen blieb ein wesentlicher Theil des Sulfons unverändert, während der Rest eine tief eingreifende Zersetzung erfuhr. Beim Oeffnen der Röhre wurde ein Theil des Inhaltes herausgeschleudert und der Rest des krystallinischen Produktes trat an Wasser unter Abscheidung von Schwefel u. A. reichliche Mengen von Schwefelsäure, auch schweflige Säure und Benzolschwefelsäure ab. Das aus der wässrigen Lösung nach dem Eindunsten derselben durch Neutralisation mit Bariumcarbonat resultirende, wasserlösliche Salz wurde durch Natriumcarbonat in das Natriumsalz verwandelt, welches aus siedendem absolutem Alkohol in den für das benzolsulfonsaure Natrium charakteristischen Blättchen krystallisirte.

0,1495 Grm. dieses bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,059 Grm.

Na_2SO_4 = 0,0191 Grm. = 12,8 % Na. $C_6H_5SO_2Na$ enthält 12,8 % Natrium.

Durch Brom scheint das Sulfon keine Veränderung zu erleiden.

Nach 10stündigem Erhitzen von 5,2 Grm. Sulfon (1 Mol.) mit 5,5 Grm. Brom unter Zusatz von 50 Ccm. Benzol in geschlossener Röhre konnte aus der resultirenden, noch viel unverändertes Brom und auch Brombenzol enthaltenden Lösung fast die gesammte Menge, 5 Grm., intakten Sulfons wieder abgeschieden werden, so dass das neben Bromwasserstoff bei der Reaction entstandene Brombenzol als alleiniges Produkt der Einwirkung das Agens auf das Lösungsmittel angesehen werden muss. Ebenso blieb das Sulfon beim Erhitzen mit Brom unter Wasser während 8 Stunden in zugeschmolzener Röhre durchaus unangegriffen.

IV. Verhalten des Aethylendiphenylsulfons gegen Kalilauge. Phenylsulfonäthylalkohol.

Während über das Verhalten der Monosulfone gegen starke Basen, unseres Wissens, bis jetzt nichts bekannt ist und diese Sulfone derartigen Agentien gegenüber wohl auch sehr stabil sind, liegen über das Verhalten von Disulfonen gegen alkalische Basen (s. o.) nur so dürftige Angaben vor, dass es angezeigt erschien, der Reaction experimentell näher zu treten.

Demnach wurde zu 50 Grm. in 300 Ccm. Wasser befindlichen reinen Aethylendiphenylsulfons unter Erwärmen im Wasserbade nach und nach eine 33procentige Aetzkalilösung bis zur völligen Lösung des Sulfons hinzugefügt. Es waren dazu 35 Ccm. der Lauge erforderlich. Nachdem hierauf noch einige Stunden erwärmt war, wurde die schwach gelbliche alkalische Flüssigkeit mit reinem Aether so oft ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Bei dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade hinterblieb eine farblose dickliche Flüssigkeit, die durch längeres Stehen im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und hierauf analysirt wurde. Die Analyse lieferte zu der Formel eines Phenylsulfonäthylalkohols oder Oxyäthylphenylsulfons:

$$\begin{matrix} CH_2—SO_2C_6H_5 \\ CH_2—OH \end{matrix}$$

stimmende Zahlen.[1])

I. 0,2585 Grm. gaben 0,4873 Grm. CO_2 = 0,1329 Grm. C und 0,1285 Grm. H_2O = 0,01428 Grm. H.

II. 0,237 Grm. gaben 0,4475 Grm. CO_2 = 0,122205 Grm. C und 0,1204 Grm. H_2O = 0,01338 Grm. H.

III. 0,56325 Grm. gaben, mit Soda und Salpeter geglüht, 0,7035 Grm. $BaSO_4$ = 0,096618 Grm. S.

Berechnet für $\begin{matrix} CH_2—SO_2C_6H_5 \\ CH_2—OH \end{matrix}$			Gefunden in 100 Theilen		
			I.	II.	III.
C_8	= 96	= 51,61	51,4	51,5	—
H_{10}	= 10	= 5,38	5,5	5,6	—
S	= 32	= 17,20	—	—	17,2
O_3	= 48	= 25,81	—	—	—
	186	100,00			

Der Phenylsulfonäthylalkohol ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit, von der Consistenz eines sehr dicken Syrups, neutraler Reaction und intensivem, bitterem Geschmacke; mit Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse mischbar, ist sie weit weniger löslich in Aether, nur wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, noch mehr in alkalihaltigem Wasser. Ihrer wässrigen Lösung lässt sie sich nur durch häufig wiederholtes Schütteln mit erneuten Mengen Aether völlig entziehen, was für die Abscheidung der Verbindung aus der bei Einwirkung von Kali auf das Sulfon entstehenden Flüssigkeit von Belang ist. Bei hoher Temperatur lassen sich kleine Mengen derselben anscheinend ohne wesentliche Zersetzung verflüchtigen: das Destillat aus reinem völlig ungefärbten Präparate erschien nur gelblich gefärbt, aber im Uebrigen aus unveränderten Phenylsulfonäthylalkohol bestehend.

Die durch Aether von dem Phenylsulfonäthylalkohol be-

---

[1]) Analog der Bezeichnung Aethylenchlorhydrin für die Verbindung: $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2OH \end{matrix}$ kann man die obige auch Aethylenphenylsulfonhydrin nennen; im Texte ist sie zuweilen kurz als Hydrin aufgeführt.

freite alkalische Flüssigkeit wurde nach angemessener Concentration im Wasserbade kalt mit Salzsäure übersättigt. Es schied sich ein gelber krystallinischer Körper aus, der, gesammelt, mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, zu Büscheln gruppirte Nadeln darstellte, welche bei 83—84° schmolzen, feuchtes blaues Lackmuspapier rötheten, dann schnell bleichten, sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit tiefblauer Farbe lösten, mit Zink und Schwefelsäure Phenylsulfhydrat entwickelten, kurz alle Eigenschaften der Benzolsulfinsäure besassen.

0,298 Grm. des daraus dargestellten und bei 100° getrockneten Bariumsalzes gaben 0,1645 Grm. $BaSO_4$ = 0,09672 Grm. = 32,5 % Ba.
Die Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2Ba$ enthält 32,7 % Ba.

In der salzsauren, von der Benzolsulfinsäure abgehenden Mutterlauge konnte ausser einem durch Schütteln mit Aether leicht zu beseitigenden Reste der Sulfinsäure, nichts Organisches aufgefunden werden.

Hiernach hatte bei der Einwirkung der Kalilauge die der folgenden Gleichung entsprechende Zersetzung stattgefunden:

$$\begin{matrix} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ CH_2-SO_2C_6H_5 \end{matrix} + KaOH = \underbrace{\begin{matrix} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ CH_2-OH \end{matrix}}_{\text{Phenylsulfonäthylalkohol.}} + \underbrace{C_6H_5SO_2Ka}_{\text{Benzolsulfinsaures Kalium.}}$$

Gemäss dieser Gleichung hätten aus den angewandten 50 Grm. Sulfon 30 Grm. des Hydrins und 22,7 Grm. Sulfinsäure resultiren sollen; erhalten wurden bei dem in Rede stehenden Versuche 30 Grm. Hydrin und 23 Grm. roher Sulfinsäure.

Zahlreiche, unter gleichen oder annähernd gleichen Bedingungen angestellte Versuche führten zu dem gleichen Resultate.

Berücksichtigt man nun, dass bei der Einwirkung von Kali auf das Aethylendiphenylsulfon der eine seiner beiden Complexe $C_6H_5SO_2$ sich als sulfinsaures Salz abspaltet, und dass an dessen Stelle das Radikal OH des Agens treten

muss, so erscheint der neben der Sulfinsäure bei der in Rede stehenden Reaction sich bildende Körper als Aethylenphenylsulfonhydroxyd oder Aethylenphenylsulfonhydrin — und wenn man das Sulfon nicht als ein Additionsprodukt des Aethylens, sondern als ein Substitutionsprodukt des Aethans (Aethylhydrür, Dimethyl), demnach als Diphenylsulfonäthan betrachtet, so ergiebt sich, dass das Hydrin als Oxyäthylphenylsulfon oder als monophenylsulfonirter Aethylalkohol angesprochen werden darf, wie dieses die folgenden Formeln symbolisch ausdrücken:

$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ CH_2OH \end{array}$
Aethan.	Aethylalkohol.	Monophenylsulfonäthylalkohol.

Dass diese Auffassungsweise eine berechtigte ist, d. h. dass in dem Hydrin das Hydroxyl den Charakter eines „alkoholischen" besitzt und dass das Hydrin in jener einfachen Beziehung zu dem Aethylalkohol steht, wird nun durch seine Synthese, wie auch durch sein gesammtes chemisches Verhalten bewiesen.

Synthese des Phenylsulfonäthylalkohols.

Der Weg zur Synthese der Verbindung war durch die Arbeiten von J. P. Claesson über die Entstehung von Alkylsulfacetsäuren [1]) sowie durch die früheren Untersuchungen von S. Gabriel über die Bildung von Alkylsulfonacetsäuren aus Chloressigsäure und Mercaptanen, beziehungsweise Sulfinsäuren [2]) klar vorgezeichnet. Lässt man z. B. nach dem Vorgange von Claesson auf den Aethyläther der Chloressigsäure Natriumphenylmercaptid einwirken, so bildet sich der Aethyläther der Phenylsulfacetsäure gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_2ClO \\ C_2H_5 \end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l} C_6H_5 \\ Na \end{array}\right\}S = \left.\begin{array}{l} C_2H_2(C_6H_5S)O \\ C_2H_5 \end{array}\right\}O + NaCl,$$

[1]) Vergl. die betr. Mittheilungen von Blomstrand: Ueber die Phenyl- und Aethylsulfacetsäuren und die daraus erhaltenen Sulfonverbindungen in Ber. Berl. chem. Ges. 8, 120.

[2]) Ueber die Darstellung von Sulfonacetsäuren, das. 14, 833.

und den Mittheilungen von Gabriel zufolge wird das Chloratom der Chloressigsäure ebenso leicht durch RSO_2 (worin R ein einwerthiges Alkyl bedeutet) bei Einwirkung von sulfinsauren Salzen ersetzt, so dass z. B. die Phenylsulfonacetsäure aus chloressigsaurem Natrium und dem Natriumsalze der Benzolsulfinsäure nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_2(C_6H_5SO_2)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCl$$

entsteht. Hiernach musste sich das Aethylenphenylsulfonhydrin, die Richtigkeit der hinsichtlich seiner Constitution oben entwickelten Ansicht vorausgesetzt, aus dem u. a. aus Salzsäure und Aethylenalkohol oder bei Addition von unterchloriger Säure zu Aethylen entstehenden monochlorirten Aethylalkohol, dem sogen. salzsauren Glykoläther (Glykolchlorhydrin, Aethylenchlorhydrin) durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium erzeugen lassen:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2OH\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Na\end{matrix} \text{ konnten geben: } \begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2OH\end{matrix} + NaCl.$$

Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Voraussetzungen bewiesen. 25 Grm. (1 Mol.) benzolsulfinsaures Natrium wurden in der kleinsten möglichen Menge von Wasser gelöst und unter Zusatz von 12,3 Grm. Aethylenchlorhydrin (1 Mol.)[1]) im geschlossenen Rohre 4 Stunden auf 120° erwärmt. Beim Oeffnen der Rohre war kein Druck vorhanden und es hatte sich auf der Oberfläche der gelblich gefärbten, reichlich Krystalle von Chlornatrium enthaltenden Flüssigkeit ein braungelbes Oel abgeschieden, welches abgehoben, in Aether aufgenommen, nach Digestion mit Thierkohle, aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten als gelbe dickliche Flüssigkeit zurückblieb, die alle Eigenschaften des Phenylsulfonäthylalkohols besass. Der in der kochsalzhaltigen Flüssigkeit enthaltene Rest der Sulfonverbindung liess sich durch wiederholtes Schütteln mit erneuten Mengen Aethers in diesen überführen und durch Verdunstenlassen der ätherischen Lösung isoliren. Dass das so erhaltene Produkt der

[1]) Von Kahlbaum in Berlin bezogen. Siedepunkt 127°—129°.

Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und Glykolchlorhydrin mit dem bei der Zersetzung des Aethylendiphenylsulfons entstehenden Hydrin völlig identisch war, haben wir einwurfsfrei dadurch bewiesen, dass bei Behandlung des ersteren mit Chlorbenzoyl unter Abspaltung von Salzsäure ein Benzoësäure-Aether entsteht, welcher durchaus die Eigenschaften und das Verhalten der aus dem letzteren Hydrin unter gleichen Bedingungen resultirenden und unten genau beschriebenen Benzoylverbindung zeigt.

Einen weiteren Beweis für die alkoholische Natur des in dem Aethylenphenylsulfon enthaltenen Hydroxyls erblicken wir darin, dass sich der Wasserstoff desselben, wie oben schon angedeutet wurde, durch Einwirkung von Säurechloriden leicht durch deren Radikale ersetzen lässt und dass so Verbindungen entstehen, welche den Charakter von zusammengesetzten Aethern besitzen. Dargestellt wurden der Essigsäure- und Benzoësäure-Aether.

Essigsaures Phenylsulfonäthyl:

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ CH_2-O-C_2H_3O. \end{array}$$

Den Molekulargewichten entsprechende Mengen Phenylsulfonäthylalkohol (5 Grm.) und Acetylchlorid (von letzterem ein geringer Ueberschuss) wurden in einem Kölbchen kalt gemischt. Sofort trat Reaction unter lebhafter Salzsäureentwickelung ein. Nachdem hierauf noch kurze Zeit im Dampfbade erwärmt war, schied sich beim Vermischen der Masse mit Wasser ein dickflüssiger Körper ab, der durch mehrmaliges Schütteln mit kleinen Mengen Wasser von Salzsäure und Essigsäure befreit, dann in reinem Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels über Schwefelsäure getrocknet wurde. Bei der Analyse gab er Zahlen, die zu der Formel des acetylirten Hydrins, d. i. des Essigsäurephenylsulfonäthyläthers führten.

0,258 Grm. lieferten 0,496 Grm. CO_2 = 0,13527 Grm. C und 0,129 Grm. H_2O = 0,01433 Grm. H.

Berechnet für $CH_2-SO_2C_6H_5$ / $CH_2-O-C_2H_3O$				Gefunden in 100 Theilen
C_{10}	=	120	= 52,65	52,4
H_{12}	=	12	= 5,25	5,6
S	=	32	= 14,03	—
O_4	=	64	= 28,07	—
		228	100,00	

Die Verbindung stellte eine syrupdicke, farblose, neutral reagirende und bitter schmeckende Flüssigkeit dar, die bei —12° noch nicht erstarrte. Mit Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse mischbar, löst sie sich in Aether leicht, in Wasser kaum auf. Schon bei kurzem Erwärmen derselben mit verdünnter Kalilauge löste sie sich völlig auf; der Lösung wurde durch Aether ein intensiv bitter schmeckendes, bei —10° noch nicht erstarrendes Oel entzogen, welches zweifellos das bei der Verseifung des Aethers entstandene Hydrin darstellte. In der hiervon befreiten alkalischen Flüssigkeit konnte als zweites Zersetzungsprodukt des zusammengesetzten Aethers essigsaures Salz nachgewiesen werden. So gab z. B. der Verdunstungsrückstand der alkalischen Lösung mit arseniger Säure erhitzt deutliche Kakodylreaction und entwickelte mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt Essigäther-Geruch.

Auch durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid liess sich das Hydrin leicht und glatt in den Essigsäureäther überführen.

Benzoësaures Phenylsulfonäthyl:

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ CH_2-O-C_7H_5O \end{array}.$$

Fast ebenso leicht wie durch Acetylchlorid lässt sich der Phenylsulfonäthylalkohol durch Benzoylchlorid ätherificiren.

Etwa gleichen Molekülen entsprechende Gewichtsmengen der Verbindungen, 5 Grm. Hydrin und 4,5 Grm. Benzoylchlorid (statt 3,8 Grm., der theoretisch erforderlichen Menge), reagirten bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf-

einander, doch trat bei gelindem Erwärmen heftige Einwirkung unter Salzsäure-Entwickelung ein. Nach Beendigung der Reaction resultirte beim Erkalten eine krystallinische Masse, welche durch Waschen mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser von Benzoësäure und Salzsäure befreit, aus Weingeist umkrystallisirt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurde. Die Analyse führte zu Zahlen, die den Körper als ein benzoylirtes Hydrin, d. i. den Benzoësaureäther des Phenylsulfonäthylalkohols erscheinen lassen.

0,281 Grm. gaben 0,6325 Grm. CO_2 = 0,1725 Grm. C und 0,129 Grm. H_2O = 0,01433 Grm. H.

Berechnet für $\left.\begin{matrix} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ CH_2-O-C_7H_5O \end{matrix}\right\}$				Gefunden in 100 Theilen
C_{15}	=	180	= 62,07	61,4
H_{14}	=	14	= 4,83	5,1
S	=	32	= 11,03	—
O_4	=	64	= 22,07	—
		290	100,00	

Diese Benzoylverbindung bildet weisse, seideglänzende, nadelförmige Krystalle, die bei 124° — 125° schmelzen. Sie ist leicht löslich in siedendem Weingeist und Chloroform, schwerer in Aether; von warmem Wasser wird sie nur wenig, von kaltem Wasser kaum aufgenommen. Mit Kalilauge gekocht wird sie wie der entsprechende Essigsäureäther leicht in ihre Componenten zerlegt. Durch Aether wurde der alkalischen Lösung das regenerirte Hydrin entzogen und aus der nach der Entfernung dieser Verbindung bleibenden und mit Salzsäure angesäuerten Lösung nahm Aether dann einen Körper auf, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 120° schmolz und auch sonst alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigte.

Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure.

$$SO_2\left\{\begin{matrix} O(C_2H_4SO_2C_6H_5) \\ OH \end{matrix}\right. .$$

Wie der Aethylalkohol durch Schwefelsäure in die einbasische Aethylätherschwefelsäure, so wird der Phenylsulfon-

äthylalkohol (Aethylenphenylsulfonhydrin) unter gleichen Bedingungen in die entsprechende einbasische phenylsulfonirte Aethersäure verwandelt:

$$C_2H_4(SO_2C_6H_5)OH + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = SO_3\left\{\begin{matrix}O(C_2H_4SO_2C_6H_5)\\OH\end{matrix}\right.$$
$$+ H_2O.$$

25 Grm. Phenylsulfonäthylalkohol wurden mit der gleichen Menge Schwefelsäure (spec. Gew. 1,840) vermischt, wobei eine bedeutende Temperaturerhöhung eintrat; nachdem das Gemisch noch beiläufig 18 Stunden im Wasserbade gelinde erwärmt war, wurde es in das mehrfache Volumen Wasser gegossen; es schied sich eine reichliche Menge eines gelblichen, öligen, bald krystallinisch erstarrenden Körpers ab, das dem Hydrin entsprechende Oxyd, der Phenylsulfonäthyläther, welcher später ausführlich besprochen werden wird. Die hiervon getrennte, wässrige, farblose Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit kohlensaurem Barium neutralisirt, und nach Entfernung des entstandenen Bariumsulfats sowie des überschüssigen Carbonats der freiwilligen Verdunstung in einem flachen Gefässe überlassen. Bei einer gewissen Concentration schieden sich reichliche Mengen ansehnlicher, glasglänzender, luftbeständiger Nadeln oder Säulen (I) aus, die aus dem Bariumsalze der Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure bestanden und der Formel

$$(C_2H_4SO_2C_6H_5SO_4)_2Ba + 3\tfrac{1}{2}H_2O$$

entsprechend zusammengesetzt waren.[1])

I. 0,4539 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,1489 Grm. $BaSO_4$ = 0,08461 Grm. Ba.

II. 0,3685 Grm. desgl. gaben 0,1170 Grm. $BaSO_4$ = 0,06979 Grm. Ba.

III. 0,2290 „ „ „ 0,1729 „ „ = 0,04286 „ „

Berechnet nach $(C_2H_4SO_2C_6H_5.SO_4)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
Ba = 18,8 %	18,7	18,7	18,8

Das Salz ist in kaltem Wasser leicht und zu einer neutralen Flüssigkeit löslich, woraus es durch Zusatz von Al-

[1]) Nach Analysen, die Hr. stud. Wilh. Otto gütigst ausgeführt hat.

kohol als weisse, sehr voluminöse, dem Thonerdehydrat gleichende, amorphe Masse gefällt wird, die beim Trocknen unter beträchtlicher Volumverminderung krystallinische Structur annimmt. Erhitzt man die klare, neutrale wässrige Lösung des Salzes zum Sieden, so trübt sie sich bald, um so schneller und reichlicher, je concentrirter sie ist, unter Abscheidung von Bariumsulfat, reagirt dann sauer und enthält ausser freier Schwefelsäure regenerirten Phenylsulfonäthylalkohol. Das Salz verhält sich demnach in dieser Beziehung ähnlich den Salzen der Aetherschwefelsäure, die unter gleichen Bedingungen bekanntlich mehr oder weniger leicht, wenn auch wohl keines so leicht, wie das Bariumsalz der Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure in freie Schwefelsäure, schwefelsaures Salz und Alkohol zerlegt werden. Aus der Leichtigkeit, mit welcher das in Rede stehende Salz der Phenylsulfonätherschwefelsäure sich in der Wärme zersetzt, folgt, dass man bei Darstellung desselben aus der die Säure neben freier Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit (s. oben) Temperaturerhöhung möglichst vermeiden muss, also die Neutralisation mit Bariumcarbonat und auch das Verdunsten der erhaltenen Salzlösung bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen muss. Dass aber auch so ein Theil des Salzes sich zersetzt, geht daraus hervor, dass die Mutterlauge von den oben mit I bezeichneten Krystallen beim weiteren Eindunsten im Exsiccator über Schwefelsäure stark saure Reaction annahm und dass der schliesslich resultirenden Krystallmasse durch Alkohol unter Hinterlassung von Bariumsulfat und des, wie erwähnt, in Alkohol gleichfalls unlöslichen phenylsulfonäthylätherschwefelsauren Bariums deutliche Mengen freier Schwefelsäure und Aethylenphenylsulfonhydrins entzogen werden konnten. Erhitzt man das trockne Salz auf 100°, so schmilzt es zu einer — anfangs farblosen —, terpenthinartigen Masse, büsst dabei einen Theil seines Krystallwassers ein und ist in kurzer Zeit völlig zersetzt, so zwar, dass beim Aufnehmen der Masse in Wasser alles Barium als Sulfat ungelöst bleibt und die Lösung den Rest der bei der Zersetzung des Salzes entstandenen Schwefelsäure, sowie die ganze Menge des regenerirten Hydrins enthält. Zur Nach-

weisung dieses wurde die bei Behandlung einer grösseren Menge trocknen, durch Erhitzen auf 100° zersetzten Bariumsalzes mit Wasser erhaltene Flüssigkeit mit Bariumcarbonat abgesättigt und das von dem Bariumsulfat u. s. w. abgehende Filtrat, welches kein Bariumsalz mehr enthielt, im Wasserbade eingedampft. Es blieb ein gelblicher, bitter schmeckender Syrup, der durch Behandlung mit Chlorbenzoyl in einen, wie das benzoësaure Phenylsulfonäthyl, bei 124°—125° schmelzenden und aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper übergeführt wurde, also aus Aethylenphenylsulfonhydrin bestand. Aus dem erörterten Verhalten des Bariumsalzes beim Erwärmen ergiebt sich auch die Unmöglichkeit, den Krystallwassergehalt des Salzes direct, durch Bestimmung des Gewichtsverlustes bei höherer Temperatur, zu ermitteln.

W. Otto fand den Gewichtsverlust des lufttrocknen Salzes bei 100°, je nach der Dauer des Verweilens im Luftbade zu 3,9 bis 4,4 Proc.; bei 110° betrug er 7,2 Proc. Die Verbindung:

$$(C_2H_4SO_3C_6H_5SO_4)_2\,Ba + 3^1/_2\,H_2O$$

enthält 8,6 % H_2O.

Auch durch Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure gelang es nicht, den Krystallwassergehalt direct zu ermitteln. Bei einem Versuche hatte das Salz innerhalb 300 Stunden nach und nach erst 2,1 Proc. abgenommen; es erschien nun nicht mehr völlig glasglänzend, sondern stellenweise oberflächlich mattweiss.

Ein zweiter Versuch der Darstellung von Phenylsulfonätherschwefelsäure, wobei doppelt so viel Schwefelsäure als bei dem ersten Versuche und nur eine 90procentige Säure angewandt wurde, ergab im Wesentlichen dasselbe Resultat, nur wurde eine weit geringere Menge des oben erwähnten Oxydes erhalten.

Nachdem durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche nachgewiesen ist, dass sich ein Atom Wasserstoff des Phenylsulfonäthylalkohols leicht durch Säureradicale unter Bildung von Aethern ersetzen lässt, unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass es sich auch durch Alkyle wird vertreten lassen und dass so Verbindungen von dem Charakter der

„Alkoholäther“ entstehen. Da derartige Derivate des Hydrins an sich uns kein Interesse darboten, so glaubten wir uns damit begnügen zu können, den Weg ihrer Bildung nachzuweisen. Natrium wirkt auf eine gelinde erwärmte Lösung des Hydrins in etwas mehr als dem gleichen Gewichte Benzol lebhaft unter Wasserstoffentwickelung und Bildung eines in kaltem Benzol und auch in Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslichen, aus heiss gesättigter weingeistiger Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Körpers ein, der unzweifelhaft aus dem Natriumphenylsulfonäthylate besteht. Die Verbindung, von der uns nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung stand, wurde beim Erhitzen mit Bromäthylen in Alkohol unter Bildung von Bromnatrium, nachgewiesener Maassen, zerlegt und demnach muthmasslich in den Aethylenäther des Phenylsulfonäthylalkohols übergeführt. Aus dem in Wasser unlöslichen Antheile des Verdunstungsrückstandes der weingeistigen Flüssigkeit nahm absoluter Alkohol einen schwefelhaltigen organischen Körper auf, der in kleinen Nadeln krystallisirte. Auf das nicht mit Benzol vermischte Hydrin wirkte Natrium anfangs schon ohne äussere Wärmezufuhr sehr lebhaft ein, indem ausser dem Alkoholate reichliche Mengen in Spiritus nicht löslicher dunkler, harziger Produkte entstanden.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in saurer und alkalischer Lösung auf Phenylsulfonäthylalkohol.

In saurer Lösung wird der Phenylsulfonäthylalkohol ebenso wenig wie das Sulfon durch Wasserstoff im Entstehungszustande verändert. Einige Gramm jener Verbindung wurden in mit Salzsäuregas fast gesättigtem verdünntem Alkohol gelöst und während 8 Tage durch jeweiligen Zusatz von Zinkgranalien der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt.

Nachdem aus der resultirenden Flüssigkeit der Alkohol durch Destillation entfernt war, wurde dieselbe mit einer Lösung von Natriumcarbonat übersättigt; das vom Zinkcar-

honat abgehende Filtrat gab nach dem Eindunsten auf Zusatz von Salzsäure weder eine Abscheidung von Phenylsulfhydrat noch von Phenylsulfinsäure, und Aether nahm aus der sauren Flüssigkeit nur unverändertes Hydrin auf, welches an seinen allgemeinen Eigenschaften sowie durch Ueberführung in das mehrfach erwähnte bei 124° — 125° schmelzende Benzoylderivat leicht erkannt werden konnte. Da nun auch in dem Destillate der nach der Behandlung der Hydrinlösung mit Zink erhaltenen Flüssigkeit kein Phenylsulfhydrat nachgewiesen werden konnte, so ergiebt sich, dass das Hydrin unter den angegebenen Bedingungen durch Wasserstoff in statu nascendi keine Veränderung erleidet. Dagegen wirkt in alkalischer Flüssigkeit das Agens reducirend auf das Hydrin ein, indem, analog dem Sulfon, Aethylalkohol und je nach der Dauer der Einwirkung Benzolsulfinsäure oder Benzolsulfhydrat entstehen. Der betreffende Versuch, zu dem etwa 8 Grm. Hydrin dienten, wurde wie der oben beschriebene Versuch der Reduction des Sulfons mittelst Natriumamalgam angestellt und wie bei diesem Versuche wurden auch die Reductionsprodukte, Aethylalkohol, Benzolsulfinsäure resp. Benzolsulfhydrat, abgeschieden und nachgewiesen.

Phenylsulfonäthylchlorid.

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2-Cl \end{array}.$$

Die sich aus Früherem ergebende Annahme, dass das durch Einwirkung von Kali auf Aethylendiphenylsulfon an Stelle des einen der Phenylsulfon-Radicale tretende Hydroxyl den Charakter eines alkoholischen besitzt, wird weiter dadurch unterstützt, dass durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Aethylenphenylsulfonhydrin das Hydroxyl der Verbindung durch Chlor ersetzt wird und dass so eine Verbindung von den Eigenschaften eines Alkoholchlorids, Phenylsulfonäthylchlorid, entsteht.

Gleichen Molekülen entsprechende Mengen von Phosphorpentachlorid und Hydrin wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur stürmisch aufeinander ein. Destillirt man von dem Produkte zunächst das Phosphoroxychlorid ab, wäscht den

Rückstand dann mit Wasser, trocknet und nimmt ihn in heissem Benzol auf, so erhält man das entstandene Alkoholchlorid in schönen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln, die bei 55°—56° schmelzen, sich reichlich in siedendem Benzol und Alkohol, nicht in kaltem, nur wenig in heissem Wasser lösen.

0,437 Grm. des Chlorids gaben, mit Calciumoxyd geglüht, 0,811 Grm. AgCl = 0,07693 Grm. Cl.

	Berechnet für $\begin{matrix} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ CH_2-Cl \end{matrix}$		Gefunden in 100 Theilen
C_8	= 96	= 46,94	—
H_9	= 9	= 4,40	—
S	= 32	= 15,65	—
Cl	= 35,5	= 17,36	17,6
O_2	= 32	= 15,65	—
	204,5	100,00	

Wir erwähnen, dass nicht selten, durch die Einwirkung des Phosphorchlorids unter den angegebenen Bedingungen, statt des Alkoholchlorids, aus nicht anzugebenden Gründen sich ein nicht krystallisirendes, in Wasser unlösliches Zersetzungsprodukt bildete, dessen Natur nicht ermittelt wurde.

Auch mittelst Salzsäure lässt sich das Aethylenphenylsulfonhydrin in sein Chlorid überführen. Trocknes Chlorwasserstoffgas wirkte allerdings auf das Hydrin nicht im Geringsten ein, und auch nach dem Erhitzen desselben mit 28proc. wässriger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° während vier Stunden zeigte sich die Verbindung unverändert; als dieselbe aber mit 40proc. Salzsäure sechs Stunden auf 150° erhitzt war, hatte vollständige Umwandlung in das Chlorid stattgefunden, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte, so dass dieser Weg der Darstellung der Verbindung dem vorher angegebenen, unsicheren vorzuziehen ist.

Wie gesagt, stellt sich das Phenylsulfonäthylchlorid seinem ganzen chemischen Verhalten nach als ein Alkoholchlorid dar. Durch Basen unter geeigneten Bedingungen lässt sich aus ihm Phenylsulfonäthylalkohol regeneriren. Als

4 Grm. des Chlorids in Alkohol gelöst mit einem Ueberschusse von Silberoxyd 9 Stunden in einem geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt waren, war ein Theil des Metalloxydes in Chlorsilber verwandelt worden und in der alkoholischen Lösung nur noch Aethylenphenylsulfonhydrin auf mehrfach beschriebene Weise nachzuweisen. Durch blosses Erhitzen mit Wasser oder mit Weingeist im geschlossenen Rohre auf 150° während mehrerer Stunden wurde hingegen das Chloratom des Chlorids nicht abgespalten.

Erhitzt man das Chlorid in alkoholischer Lösung mit einer äquivalenten Menge von benzolsulfinsaurem Natrium, so bildet sich leicht und glatt nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4(SO_2C_6H_5) \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Na \end{matrix}\right\} = NaCl + C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$$

das Aethylendiphenylsulfon, welches sich auf oben angegebene Weise aus der Flüssigkeit isoliren lässt und alle Eigenschaften des aus Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium entstehenden Sulfons zeigte. Die Reaction ist deshalb nicht ohne Interesse, weil sie begreiflich eine allgemeine Methode zur Synthese von Disulfonen und sowohl mit gleichartigen als auch mit verschiedenen Sulfonsäureradicalen, ausgehend von den Monochlorsubstituten einwerthiger Alkohole, an die Hand giebt.

So konnten wir z. B. durch Erhitzen von paratoluolsulfinsaurem Natrium mit Phenylsulfonäthylchlorid in alkoholischer Lösung leicht gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4(SO_2C_6H_5) \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ Na \end{matrix}\right\} = NaCl + C_2H_4 \left\{\begin{matrix} SO_2C_6H_5 \\ SO_2C_7H_7 \end{matrix}\right.$$

ein solches gemischtes Sulfon, Aethylenphenylparatolylsulfon erhalten. Diese Verbindung, welche wie die entsprechende Diphenylverbindung aus der alkoholischen Flüssigkeit isolirt wurde, bildete kleine, weisse, glänzende bei 162° schmelzende Nadeln, die nicht in Wasser, reichlich bei Siedehitze, weit weniger bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol löslich waren.

Während gegen Wasserstoff in statu nascendi in alkalischer Flüssigkeit (Natriumamalgam in weingeistiger Lösung)

das Chlorid sich analog dem Hydrin und dem Sulfon verhält, leicht in Aethylalkohol, Benzolsulfinsäure-Salz resp. Thiophenol übergeführt wird, wovon wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben, hinsichtlich dessen Einzelheiten wir auf die entsprechenden Versuche der Reduction der erwähnten anderen Schwefelverbindungen verweisen, wird auffallender Weise, unseren bisherigen Erfahrungen nach, das Chlorid in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure nicht verändert, selbst nicht, wenn man den Wasserstoff einige Tage einwirken lässt. Wir erwarteten, dass das Chlorid unter diesen Umständen gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3-SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + HCl$$

in das entsprechende Hydrin, d. i. in das zuerst von Beckmann (a. a. O.) näher untersuchte Aethylphenylsulfon übergeführt und dass damit ein Weg gefunden sein würde, um aus der Reihe der Disulfone vermittelst der daraus durch Einwirkung von Kali entstehenden Hydrine in die Reihe der Monosulfone zu gelangen. Es scheint uns übrigens nicht unwahrscheinlich, dass das Problem unter anderen, geeigneteren Versuchsbedingungen, vielleicht durch Reduction des Hydrins mittelst Jodwasserstoffsäure, zu lösen sein wird.

Wie der Phenylsulfonäthylalkohol, so eignet sich auch dessen Chlorid zur Darstellung von Alkoholäthern. Eine Lösung von Phenylsulfonäthylchlorid in absolutem Alkohol wurde mit der weingeistigen Lösung einer äquivalenten Menge von Natriumäthylat versetzt, wobei sich sofort Chlornatrium abschied; nachdem noch einige Zeit erwärmt war, wurde das Lösungsmittel bei gelinder Wärme verdunstet, die rückständige Masse in Wasser aufgenommen und mit Aether geschüttelt. Dieser nahm den entstandenen Aethyläther des Phenylsulfonäthylalkohols auf, welcher beim Verdunsten des Lösungsmittels als dickliches, farbloses und geruchloses, bitterlich schmeckendes Oel zurückblieb, welches in Wasser schwer, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich war. Beim Erwärmen mit Kalilauge wurde der Aether nicht gerade leicht in seine Componenten, Aethylalkohol und Phenylsulfonäthylalkohol, zerlegt. Letzterer war leicht an seinen

äusseren Eigenschaften und durch Ueberführung in das mehrfach erwähnte Benzoylderivat — mittelst Chlorbenzoyl — zu erkennen.

Diphenylsulfonäthyläther.

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2-SO_2C_6H_5 \end{array} \Big\rangle O$$

Diese Verbindung, welche sich so zu dem Phenylsulfonäthylalkohol verhält, wie z. B. der Aethyläther (Aethyloxyd) zu dem Aethylalkohol und die man deshalb kurz als Phenylsulfonäthyläther (Phenylsulfonäthyloxyd) bezeichnen darf[1], lässt sich sowohl mittelst des Phenylsulfonäthylalkohols als auch mittelst dessen Chlorides darstellen. Wie dieses durch Basen, z. B. Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser in den entsprechenden Alkohol verwandelt wird (s. oben), so wird es bei Ausschluss von Wasser durch dasselbe Agens, gemäss der Gleichung:

---

[1]) Die Verbindung lässt sich auch als ein Derivat des einfachsten Polyäthylenalkohols, des Diäthylenglykolalkohols:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{array} \Big\rangle O$$

oder nach Kolbe: $C_2H_4O\left\{\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH_2OH \end{array}\right.$ betrachten, welches an Stelle der beiden Hydroxyle des Alkohols zwei einwerthige Phenylsulfon-Radicale: $SO_2C_6H_5$ enthält, oder als das Oxyd des einwerthigen Radicals Phenylsulfonäthylen: $\begin{array}{l} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ CH_2 \end{array}$. — Fasst man die Sulfone als Derivate der Schwefelsäure, statt der Hydroxyle dieser, Alkyle enthaltend, auf, so kann man das Phenylsulfonäthylenhydrin auch als das Phenylsulfon der einbasischen Oxyäthylsulfonsäure (Isäthionsäure) ansehen:

$SO_2\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}$	$SO_2\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_5\end{array}$	$SO_2\begin{array}{l}OH\\C_2H_4OH\end{array}$	$SO_2\begin{array}{l}C_6H_5\\C_2H_4OH\end{array}$
Schwefelsäure.	Diphenylsulfon.	Isäthionsäure.	Der Isäthionsäure entsprechendes Phenylsulfon.

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + Ag_2O = 2\,AgCl + \left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_6H_5\\C_2H_4SO_2C_6H_5\end{matrix}\right\}O$$

in den entsprechenden Aether übergeführt.

6 Grm. des Chlorids wurden, in Benzol gelöst, im geschlossenen Rohre 17 Stunden mit 10 Grm. trocknen Silberoxyds erhitzt. Die vom unveränderten Silberoxyde und dem entstandenen Chlorsilber abfiltrirte Lösung hinterliess beim Eindunsten Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 69° — 70° schmolzen und die Zusammensetzung des Phenylsulfonäthyläthers besassen (s. unten).

Aus dem Phenylsulfonäthylalkohol entsteht der Aether unter der Einwirkung von wasserentziehenden Agentien:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_6H_5\\C_2H_4SO_2C_6H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Unter der Voraussetzung, Phosphortrichlorid werde chlorirend auf den Phenylsulfonäthylalkohol einwirken, mischten wir drei Mol., je 5,58 Thle. dieser Verbindung mit 1 Mol., 1,38 Thln. der anderen; es fand sofort Reaction unter Erwärmung, Salzsäureentwickelung und Abscheidung von gallertartiger phosphoriger Säure statt; als nach längerem Erhitzen im Wasserbade keine Salzsäure mehr entwich und auch die Menge der phosphorigen Säure nicht mehr zunahm, wurde das Produkt, welches noch viel unzersetztes Phosphortrichlorid enthielt, in Wasser gegossen. Es blieb ein öliges Produkt ungelöst, welches, nachdem es wiederholt mit erneuten kleinen Mengen Wasser gewaschen war, in Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung hinterliess zunächst wieder ein Oel — Oe —, welches aber beim Stehen über Schwefelsäure partiell erstarrte, indem statt des erwarteten Chlorides das in Rede stehende Oxyd auskrystallisirte, welches sich leicht durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder verdünntem Weingeist in den Zustand völliger Reinheit überführen liess. Das nicht Erstarrende bestand im Wesentlichen aus unverändert gebliebenem Phenylsulfonäthylalkohol. Das Phosphortrichlorid hatte demnach nicht chlorirend, sondern wasserentziehend auf den Alkohol und demnach gemäss der Gleichung:

$$6\left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_3 = 3HCl + P(OH)_3$$

$$+ 3\left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_6H_5\\C_2H_4SO_2C_6H_5\end{matrix}\right\}O$$

gewirkt. Weitere, nach dieser Erkenntniss und zunächst unter Berücksichtigung derselben angestellte Versuche, bei welchen auf 6 Mol. des Alkohols 1 Mol. Phosphortrichlorid angewandt wurden (auf je 11,16 Thle. Alkohol 1,38 Thle. PCl_3), ergaben, dass unter diesen Bedingungen die Ausbeute an Aether noch geringer ausfällt, dass aber auch ein Gleichgewichtszustand schliesslich selbst dann eintritt, wenn man einen sehr grossen Ueberschuss des Chlorides anwendet oder unter Druck operirt oder die Verbindungen in Benzol auf einander reagiren lässt. Stets bleibt eine gewisse Menge des Alkohols unverändert. Unseren Erfahrungen nach scheint jedoch ein Ueberschuss des Chlorids die Ausbeute an Oxyd bis zu einem gewissen Grade zu befördern, so dass wir schliesslich auf 1 Thl. Hydrin nie weniger als 2 Thle. PCl_3 angewendet haben. Das dann in reichlicher Menge ausser Reaction bleibende Trichlorid haben wir vor weiterer Verarbeitung des Produktes regelmässig durch Destillation entfernt. Von der Anwendung des Benzols als Verdünnungsmittel nahmen wir später namentlich deshalb Abstand, weil dabei ein unreinerer, dunklerer Aether erhalten wurde. Ich habe übrigens Grund zu vermuthen, dass bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Alkohol ausser dem in Rede stehenden Aether in Folge sekundärer Reactionen noch andere Produkte entstehen. Berücksichtigt man nämlich, dass bei der Bildung des Aethers eine entsprechende Menge des Phosphortrichlorids in phosphorige Säure übergeführt und dass durch Schwefelsäure das Hydrin, wie oben entwickelt wurde, in eine Aethersäure verwandelt wird, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die phosphorige Säure, in ähnlicher Weise wie die Schwefelsäure auf den Alkohol reagirend, einen Theil desselben ätherificirt, in phenylsulfonäthylphosphorige Säure verwandelt.

Auf die Entstehung secundärer Produkte dürfte auch

noch die Thatsache hindeuten, dass die bei der Reinigung des Produktes erhaltenen sauren, Salzsäure und phosphorige Säure enthaltenden Waschwasser beim Uebersättigen mit Natronlauge regelmässig einen reichlichen krystallinischen Niederschlag fallen liessen, welcher sich bei näherer Untersuchung als im Wesentlichen aus Phenylsulfonäthyläther bestehend ergab. Da dieser Aether in wässrigen sauren Flüssigkeiten nicht löslicher ist, als in alkalischen, so kann nur angenommen werden, dass er in das Waschwasser in Form einer bestimmten, leicht löslichen chemischen Verbindung übergeht, und dass diese beim Uebersättigen ihrer Lösung mit dem Alkali unter Bildung des im Wasser kaum löslichen Aethers zersetzt wird. Welches diese Verbindung sei, vermögen wir nicht zu sagen. Dass der nicht krystallisirende Antheil des in Wasser nicht löslichen Produktes der Einwirkung von Phenylsulfonäthylalkohol und Phosphortrichlorid, Oc, noch von der alkoholischen Verbindung enthält, kann daraus entnommen werden, dass der nicht krystallisirende Theil derselben, nach Entfernung des auskrystallisirten Aethers, bei erneuter Behandlung mit Phosphorchlorür regelmässig neue Mengen des Aethers lieferte.

Der Diphenylsulfonäthyläther ist in Wasser, selbst siedendem, kaum löslich, löst sich wenig in Aether, reichlich in siedendem Benzol und Weingeist auf und scheidet sich aus diesen entweder in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln oder, bei langsamer Verdunstung der Lösungsmittel, oft in ansehnlichen, weissen oder gelblichen, harten Prismen ab, die bitter, wie der entsprechende Alkohol, aber nicht so intensiv bitter schmecken und bei 69° — 70° schmelzen.

Herr S. Wleugel aus Christiania hat die Güte gehabt, die aus Benzol erhaltenen Krystalle der Verbindung in dem mineralogischen Institute des Hrn. Prof. Groth zu Strassburg zu messen und theilt mir letzterer in Betreff der Resultate Nachstehendes gütigst mit.

„Dicke, nach der Verticalaxe verlängerte Prismen, Krystallsystem monosymmetrisch:

$$a:b:c = 1,1388:1:0,4292$$
$$\beta = 87^0\,10'$$

Gewöhnliche Flächen $p = (110)\,\infty P$, $m = (230)\,\infty P\,{}^3/_2$, $d = (101) = \bar{P}\infty$, seltener und untergeordnet $o = (111) + P$, $r = (101) + P\infty$, $n = (210)\,\infty P2$, $b = (010)\,\infty\bar{P}\infty$.

Da die Prismenflächen wegen starker Streifung sehr schwankende Werthe ergaben, mussten 15 Krystalle durchgemessen werden, um leidliche Mittelwerthe zu erhalten.

		Beobachtet.	Berechnet.
$p : p$	= 110 : $\bar{1}10$	98°15′	97°21′
$m : m$	= 230 : $\bar{2}30$	*119 15	—
$d : m$	= 101 : 230	*78 33	
$d : o$	= 101 : $\bar{1}11$	46 2	45 54
$d : r$	= 101 : $\bar{1}01$	*41 16	
$o : o$	= $\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$	44 55	44 23

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene."

Die Elementaranalyse des Aethers führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,2590 Grm.[1]) gaben 0,5130 Grm. CO_2 = 0,1398 Grm. C und 0,1235 Grm. H_2O = 0,01428 Grm. H.

II. 0,2735 Grm.[2]) gaben 0,5430 Grm. CO_2 = 0,14809 Grm. C und 0,1308 Grm. H_2O = 0,014533 Grm. H.

III. 0,256 Grm. gaben 0,507 Grm. CO_2 = 0,13828 Grm. C und 0,133 Grm. H_2O = 0,01477 Grm. H.

IV. 0,5198 Grm. gaben, mit Soda und Salpeter geglüht, 0,6895 Grm. $BaSO_4$ = 0,0947 Grm. S.

Berechnet für $C_2H_4SO_2C_6H_5 > O$ / $C_2H_4SO_2C_6H_5$			Gefunden in 100 Theilen I.	II.	III.	IV.
C_{16}	= 192	= 54,24	54,02	54,19	54.02	—
H_{13}	= 13	= 5,68	5,13	5,31	5,77	—
S_2	= 64	= 18.08	—	—	—	18,22
O_5	= 80	= 22,60	—	—	—	—
	354	100,00				

[1]) Aus Phenylsulfonäthylchlorid mittelst Ag_2O erhalten.

[2]) Aus dem Phenylsulfonäthylalkohol mittelst PCl_5 dargestellt, wie die zu den Analysen III und IV verwendete Substanz.

Der Diphenylsulfonäthyläther entsteht auch bei Einwirkung anderer wasserentziehender Substanzen aus dem Phenylsulfonäthylalkohol.

Wie oben bei der Phenylsulfonäthylschwefelsäure erwähnt wurde, blieb beim Aufnehmen des Produktes der Einwirkung gleicher Theile Schwefelsäure und Phenylsulfonäthylalkohol in Wasser eine wesentliche Menge eines krystallinischen, bräunlichen Produktes ungelöst, welches aus dem in Rede stehenden Aether bestand. Es wurde zu seiner Reinigung von beigemengten harzigen Produkten zunächst zwischen Papier gepresst und dann unter Zusatz von Thierkohle in verdünntem Alkohol gelöst; die Lösung gab beim Verdunsten Krystalle von dem Habitus des Phenylsulfonäthers, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol, wie jene Verbindung, bei 69° — 70° schmolzen.

0,550 Grm. derselben gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0,723 Grm. $BaSO_4$ = 0,0993 Grm. S = 18,1 Proc. Schwefel.

Die Verbindung $(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2O$ enthält 18,08 Proc. Schwefel.

Ebenso entsteht die Verbindung aus dem ihr entsprechenden Alkohol durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid. Trägt man in Phenylsulfonäthylalkohol so viel des Anhydrides ein, dass eine dickteigige Masse, unter starker Erwärmung entsteht und übergiesst dieselbe nach einiger Zeit mit Wasser, so bleibt ein Oel ungelöst, welches nach einigen Tagen partiell erstarrt; die abgeschiedenen, durch Pressen zwischen Papier von dem flüssigen Antheile befreiten Krystalle, durch Umkrystallisiren aus Weingeist und dann aus Benzol gereinigt, zeigten den Schmelzpunkt des reinen Diphenylsulfonäthyläthers.

Bemerkenswerth ist endlich die Entstehung der Verbindung als Nebenprodukt bei der Bildung des Phenylsulfonalkohols durch Einwirkung von Kali auf das Aethylendiphenylsulfon. Bei einem die Darstellung einer grösseren Menge des Phenylsulfonäthylalkohols bezweckenden Versuche, wo ungefähr 80 Grm. des Sulfons in Arbeit genommen und, um die beabsichtigte Umwandlung desselben zu beschleunigen, in weniger Wasser und unter Zusatz reichlicherer Mengen Kalilauge, als bei dem oben beschriebenem Versuche zur

Anwendung kamen, operirt wurde, schied sich in einem Stadium des Versuches in der alkalischen Flüssigkeit ein Oel ab, welches in der Kälte krystallinisch erstarrte. Da gemuthmasst wurde, dieses bestände aus unverändertem Sulfon oder enthielte doch noch von diesem wesentliche Mengen, so wurde dasselbe für sich mit einer neuen Menge 33procentiger Lauge gelinde erwärmt, ohne es aber dadurch in Lösung bringen oder in einen nicht erstarrenden Körper überführen zu können.

Dieses Produkt, durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und schliesslich aus Benzol gereinigt, zeigte die Krystallform, den Schmelzpunkt und die sonstigen Charaktere des Diphenylsulfonäthyläthers und verhielt sich auch gegen Ammoniak, wovon später die Rede sein wird, wie diese Verbindung, so dass an der Identität beider Körper auch ohne experimentellen Nachweis nicht wohl gezweifelt werden darf. Was nun die Bildung der Verbindung anbelangt, so könnte man annehmen, dass unter den obwaltenden, leider nicht in bestimmten Zahlen anzugebenden Verhältnissen das Kali einfach wasserentziehend auf einen Theil des Alkohols gewirkt habe, und dass dieser Wirkung der Aether seine Entstehung verdanke; ich bin aber mehr geneigt anzunehmen, dass derselbe aus Kaliumphenylsulfonäthylat und Phenylsulfonäthylalkohol, welche sich unter geeigneten, bei dem in Rede stehenden Versuche zufällig obwaltenden Bedingungen recht wohl zu dem Aether und Kaliumhydroxyd zersetzen könnten, entstanden ist. Die Annahme der Bildung jenes Aethylates -- aus dem Alkohol unter der Einwirkung von Kali — wird durch die oben erwähnte Thatsache der grösseren Löslichkeit des Phenylsulfonäthylalkohols in alkalischen Flüssigkeiten, gegenüber Wasser, wesentlich unterstützt.

Höchst wahrscheinlich wird sich übrigens der in Rede stehende Aether auch und sogar am einfachsten und glattesten, aus dem Phenylsulfonäthylalkohol oder dessen Natriumverbindung und dem Phenylsulfonäthylchlorid darstellen lassen.

Da bekanntlich die Monohalogensubstitute der einbasischen fetten Säuren durch einsäurige Basen in Oxysäuren, durch zweisäurige Basen hingegen in Anhydrosäuren jener

„Disäuren" übergeführt werden, z. B. aus der Monochloressigsäure durch Natron Glykolsäure, durch Baryt Diglykolsäure entsteht, so schien es nicht unmöglich, dass sich das Aethylendiphenylsulfon unter der Einwirkung der letzteren Base in Phenylsulfonäthyläther verwandele. Der Versuch hat aber ergeben, dass das Sulfon sich gegen Baryt genau so verhält wie gegen Kali.

10 Grm. Aethylendiphenylsulfon wurden mit einer Lösung von 10 Grm. Barythydrat in 50 Ccm. Wasser 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf aus der siedendheissen Flüssigkeit der Ueberschuss der Base durch Kohlensäure entfernt, und das Filtrat mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine farblose, syrupöse Flüssigkeit, die ganz die Eigenschaften des Phenylsulfonäthylalkohols besass. Das durch Phosphorchlorid aus demselben dargestellte Chlorid schmolz wie das Chlorid dieser Verbindung bei 55° — 56°. Die mit Aether ausgeschüttelte wässrige Lösung hinterliess beim Eindunsten 7 Grm. benzolsulfinsaures Baryum, statt 6,7 Grm., d. i. die berechnete Menge.

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit 30procentiger wässriger Salzsäure während 6 Stunden auf 120°, ebenso wie mit Essigsäureanhydrid während 8 Stunden auf 150° blieb der Phenylsulfonäther völlig unverändert, wogegen er unter jenen Bedingungen durch wässriges Ammoniak sehr interessanter Weise und ausnehmend leicht in Aminbasen, von welchen später ausführlicher die Rede sein soll, verwandelt wird.

(Schluss folgt.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

15. Ueber die aus β-Dipropyläthylenmilchsäure sich bildende β-Dipropylacrylsäure;

von

Alexius Albitzky.

A. Semljanitzin und Prof. A. Saytzeff[1]) haben die Angelicasäure (β-Dimethylacrylsäure) aus Oxyvaleriansäure (β-Dimethyläthylenmilchsäure) erhalten. In der Absicht die Homologen von der ersten Säure kennen zu lernen, unternahm ich, auf den Vorschlag und unter Leitung des Herrn Prof. A. Saytzeff, die Darstellung und Untersuchung der β-Dipropylacrylsäure. Zur Darstellung dieser Säure aus der entsprechenden Dipropyläthylenmilchsäure wurden von mir zwei Methoden benutzt. Nach dem einen Verfahren wurde die Ausscheidung eines Moleküls Wasser durch die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor, nach dem andern Verfahren durch die Einwirkung von Schwefelsäure bewirkt. —

Nach der ersten Methode leitete ich die Reaction folgendermassen ein: es wurde etwas mehr als 2 Moleküle Dreifach-Chlorphosphor in einen Kolben gebracht und die ätherische Lösung von 3 Mol. der Dipropyläthylenmilchsäure in kleinen Portionen unter Abkühlung hinzugefügt. Die Reaction war gleich zu Anfang energisch. Das Gemisch blieb 24 Stunden in Ruhe stehen und wurde nachher auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Entwickelung von Salzsäuregas aufgehört hat. Nach der Zersetzung des Produktes mit Wasser wurde die aufgelöste Säure mittelst Aether extrahirt.

Nach der zweiten Methode wurde die Säure durch Destilliren der Dipropyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure erhalten. Da durch Oxydation des Allyldipropylcarbinols

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 197, 72.

mit übermangansaurem Kali sich die β-Dipropyläthylenmilchsäure im Gemisch mit fetten Säuren in Verbindung mit Kali bildet, so wurde die concentrirte Lösung der genannten Salze mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und auf einem Sandbade abdestillirt. Das erste saure Destillat enthielt hauptsächlich die fetten Säuren, das letzte Destillat die β-Dipropylacrylsäure, welche mit Aether ausgeschüttelt wurde.

β-Dipropylacrylsäure wurde zuerst mittelst ihres in Wasser fast unlöslichen Zinksalzes und darauf mittelst anderer gut krystallisirender Salze rein dargestellt. Die reine Säure ist eine harte, weisse, krystallinische Substanz. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, — schwieriger in Wasser. Aus Benzol krystallisirt die Säure in radial gruppirten Nadeln. Sie schmilzt bei 80° — 81° und erstarrt wieder bei 73°. Ihre unten beschriebenen Salze wurden durch Sättigen der Säure mit Carbonaten dargestellt.

Das Kalium- und Natriumsalz sind nicht krystallisirende, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Syrupe.

Das Lithiumsalz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt aber nicht aus Wasser. Aus Alkohol scheidet es sich in kugeligen Aggregaten ab, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

1) 0.5130 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0930 Grm. Wasser.
2) 0,5145 „ „ „ „ „ „ 0,0975 „ „
3) 0,4250 „ des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1345 Grm. Li_2SO_4.
4) 0.4170 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1395 Grm. Li_2SO_4.

In Procenten:

	Berechnet.			
	für $[(C_9H_{15}O_2)Li + 2H_2O]$		für $C_9H_{15}O_2Li$	
H_2O	18.18		—	
Li	—		4,26	
	Gefunden.			
	1.		3.	4.
H_2O	17,94	18,92	—	—
Li	—	—	4,02	4,25

Das Calciumsalz ist in Wasser schwer löslich; es scheidet sich aus der wässerigen Lösung beim Eindampfen in Krusten ab. Bei der Bestimmung der Löslichkeit des Calciumsalzes in Wasser erhielt ich folgende Resultate:

1) 5,9765 Grm. bei 23,6° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen 0,1915 Grm. wasserfreies Salz. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 23,6° — 3,2 Theile.

2) 9,7650 Grm. bei 20,8° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen 0,3225 Grm. wasserfreies Salz. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 20,8° — 3,3 Theile.

Das Calciumsalz löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in radial gruppirten Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,5080 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,024 Grm. Wasser.
2) 0,4790 „ „ trocknen Salzes gaben 0,1825 Grm. $CaSO_4$.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.	für $[(C_9H_{15}O_2)_2Ca + H_2O]$	für $(C_9H_{15}O_2)_2Ca$
H_2O	4,77	—	4,89	—
Ca	—	11,20	—	11,42

Das Bariumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus der Lösung beim Stehen im Exsiccator in Gestalt einer Kruste ab. Das Salz löst sich in Alkohol leichter, als in Wasser. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, welches das Salz sogar beim Erwärmen auf 125° nicht abgiebt, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

1) 0,3550 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0075 Grm. Wasser.
2) 0,3620 „ „ „ „ „ 125° 0,0095 „ „
3) 0,3475 „ bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1760 Grm. $BaSO_4$.
4) 0,3525 Grm. bei 125° getrockneten Salzes gaben 0,1800 Grm. $BaSO_4$.

In Procenten:

	Berechnet	
	für $[(C_9H_{15}O_2)_2Ba + H_2O]$	für $(C_9H_{15}O_2)_2Ba$
H_2O	3,87	—
Ba	—	30,64

	Gefunden.			
	1.	2.	3.	4.
H_2O	2,11	2,62	—	—
Ba	—	—	29,93	30,02

Das Zinksalz ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. — Das Kupfersalz ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus demselben in grünen dendritischen Aggregaten. — Das Bleisalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heiss gesättigter wässeriger Lösung krystallisirt das Salz in kleinen Aggregaten, welche unter dem Mikroskope aus nadelförmigen, bündelweise verwachsenen Krystallen (ähnlich den Drusen von Berg-Krystall) bestehen. In Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben in Nadelbüscheln. Es enthielt $2^1/_2$ Mol. Wasser, von welchem nur $^1/_2$ Mol. durch Trocknen bei 100° abgeschieden wird. Das übrige Wasser wird erst unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes entfernt, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist.

1) 0,1885 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0035 Grm. Wasser.
2) 0,3015 „ „ „ „ „ „ 0,0055 „ „
3) 0,1850 „ des bei 100° getr. Salzes gaben 0,1015 Grm. $PbSO_4$.
4) 0,2960 „ „ „ 100° „ „ „ 0,1605 „ „

In Procenten:

	Berechnet.	
	für $[(C_9H_{15}O_2)_2Pb+2^1/_2 H_2O]$	für $[(C_9H_{15}O_2)_2Pb+2H_2O]$
$^1/_2 H_2O$	1,0	—
Pb	—	37,43

	Gefunden.			
	1.	2.	3.	4.
$^1/_2 H_2O$	1.85	1.82	—	—
Pb	—	—	37,50	38,08

Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich.

Nach der Bildungsweise der Säure kann man, wie es mir scheint, ihre Constitution durch folgende Formel ausdrücken:

16. Ueber das Brechungsvermögen des aus Allyldimethylcarbinol sich bildenden Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$;

von

Demselben.

Der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ wurde nach der Methode von W. Nikolsky und A. Saytzeff[1]) dargestellt. Das spec. Gewicht und die Brechungsindices wurden mit einer und derselben Portion von dem Siedepunkte 195° — 199° bestimmt. Die Analyse dieser Portion ergab folgende Werthe:

0,1585 Grm. der Substanz gaben 0,5080 Grm. CO_2 und 0,1820 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	144	87,80	87,41
H_{20}	20	12,20	12,75
	164	100,00	

Bestimmung des specifischen Gewichts:

	1.	2.
Gewicht des Wassers bei 0°	2,9960	2,0059
„ „ $C_{12}H_{20}$ „ „	2,5515	1,7060
„ „ „ „ 9,8°	2,5325	1,6935
„ „ „ „ 21,4°	2,5025	1,6735

		1.	2.
Spec. Gew. des $C_{12}H_{20}$ bei 0°	Das	0,8516	0,8508
„ „ „ „ „ 9,8°	Wasser	0,8453	0,8446
„ „ „ „ „ 21,4°	bei 0°	0,8352	0,8346

Als Mittelzahl:

Spec. Gew. des $C_{12}H_{20}$ bei 0°	0,8512
„ „ „ „ „ 9,8°	0,8449
„ „ „ „ „ 21,4°	0,8349
„ „ „ „ „ 18,4° (ber.)	0,8381

Die Bestimmung der Brechungsindices für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ wurde unternommen, um nach der Regel

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 380.

Brühl's zu prüfen, ob in dem Molekül des Kohlenwasserstoffs drei doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome anzunehmen sind, welche existiren werden, wenn wir voraussetzen, das der Kohlenwasserstoff analog dem Diisobutylen aus Trimethylcarbinol sich bildet. Das war besonders interessant, weil bei früheren Untersuchungen von J. Kanonnikoff Resultate erhalten wurden, welche nur auf zwei doppelte Bindungen schliessen liessen. Die Bestimmung der Brechungsindices für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ wurde unter Mitwirkung des Herrn J. Kanonnikoff für die Spectrallinien α, β und γ des Wasserstoffs und für Frauenhofer's Linie D ausgeführt. Bei der Bestimmung wurden folgende Resultate erhalten[1]):

P	t^0	d_0^t	n_α	n_D	n_β	n_γ	A [2])	B
164	18,1°	0,8361	1,47286	1,47683	1,48537	1,49369	1,45667	0,69326

$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
0,5642	92,52	86	6,52	0,5448	89,34	84,12	5,22

Diese Resultate lassen in dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ drei doppelte Bindungen vermuthen.

---

[1]) Bei der Untersuchung wurden die folgenden Grössen gefunden: das Minimum der Ablenkung des Strahls α des Wasserstoffs $= 35^0\,2'$, des Strahls $\beta = 36^0\,6'\,30''$, des Strahls $\gamma = 36^0\,49'\,30''$ und des Strahls $D = 35^0\,20'\,45''$. Der brechende Winkel des Prismas $= 60^0\,12'$.

[2]) Aus Brechungsindices n_α und n_γ berechnet.

17. Notiz über die Zusammensetzung des bei Darstellung des Diallylcarbinols auftretenden Nebenprodukts;

von

W. Schestakoff.

Um die Frage zu entscheiden, ob auch in den hochsiedenden Portionen, welche sich bei der Darstellung des Diallylcarbinols bilden, eine dem bei der Bereitung des Allyldimethylcarbinols von W. Dieff enthaltenen Nebenprodukte analoge Substanz enthalten ist, wurde von mir die bei der Darstellung des Diallylcarbinols zwischen 190°—230° siedende Portion fractionirt. Die als Hauptportion isolirte, ölige Flüssigkeit von dem Siedepunkt 207°—215° gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,1510 Grm. der Substanz gaben 0,4270 Grm. CO_2 und 0,1585 Grm. H_2O.

2) 0,1460 Grm. der Substanz gaben 0,4140 Grm. CO_2 und 0,1585 Grm. H_2O.

3) 0,2630 Grm. der Substanz gaben 0,7480 Grm. CO_2 und 0,2760 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$.	Gefunden. 1.	2.	3.
C	77,92	77,51	77,31	77,56
H	11,69	11,06	12,08	11,91

Auf Grund dieser Analysen darf man annehmen, dass diese Substanz als Diallylcarbinol betrachtet werden kann, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Propyl substituirt ist. —

Die Untersuchung dieser Substanz wurde vorläufig nicht fortgesetzt, da Herr W. Schestakoff gestorben ist.

A. S.

18. Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl, Jodbutyl und Zink auf Aceton;

von

E. Schatzky.

Es wurde schon von W. Dieff[1]) festgestellt, dass die bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols als Nebenprodukt erhaltene Substanz, von dem Siedepunkt 176°, die Zusammensetzung von Isopropyl-Allyldimethylcarbinol hat und diese Substanz nur in dem Falle sich bilden kann, wenn das zur Reaction benutzte Jodallyl nicht rein war, sondern Jodisopropyl als Beimischung enthielt.

Um die Frage zu entscheiden, ob durch Beimischung von einem andern Jodür zu dem Jodallyl analoge Verbindungen sich bilden können, unternahm ich vorläufig, auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff, die Untersuchung der Reaction eines Gemisches von Jodallyl mit Jodbutyl (aus Gährungsbutylalkohol) und Zink auf Aceton.

Zu dem Versuche wurde eine Mischung von 75 Grm. Aceton mit 205 Grm. Jodallyl und 230 Grm. Jodbutyl auf getrocknetes Zink unter Abkühlung getröpfelt; so bald die Reaction zu Ende war, wurde der Inhalt der Retorte auf dem Wasserbade erwärmt. Das beim Abdestilliren mit Wasser übergehende Oel gab beim Fractioniren eine grosse Menge des Allyldimethylcarbinols und in geringer Menge (etwa 2 Grm.) eine Substanz von dem Siedepunkt 192°—196°.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

1)	0,1590	Grm.	der	Subst.	gaben	0,4500	Grm.	CO_2	u.	0,1785	Grm. H_2O.
2)	0,1600	„	„	„	„	0,4522	„	„	„	0,1780	„ „
3)	0,1515	„	„	„	„	0,4270	„	„	„	0,1745	„ „
4)	0,1935	„	„	„	„	0,5470	„	„	„	0,2215	„ „

In Procenten:

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$.	Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C	= 76,92	77,19	77,08	76,86	77,09
H	= 12,82	12,47	12,36	12,79	12,71

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 364.

Diese Analysen führen zu dem Schlusse, dass das Produkt wirklich die Zusammensetzung von Allyldimethylcarbinol hat, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Butyl substituirt ist. Diese Substanz ist nach ihrem Geruch sehr ähnlich dem analogen Dieff'schen Isopropyl-Allyldimethylcarbinol. Da die Ausbeute dieser Substanz sehr klein war, so wurden ihre Umwandlungen noch nicht weiter untersucht.

---

19. Ueber einen aus Allyldiäthylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoff: C_8H_{14};

von

Sergius Reformatsky.

Angesichts der Resultate, welche von mir[1]) bei optischen Untersuchen des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ erhalten wurden, war es von Interesse, ähnliche Studien auch auf andere analoge Kohlenwasserstoffe auszudehnen. Auf Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff unternahm ich die Untersuchung des aus Allyldiäthylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoffs: C_8H_{14}. Die Bedingungen für die grösste Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff, sowie die beste Reinigungsmethode desselben wurden mir von Hrn. A. Schirokoff mitgetheilt, welcher die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs begonnen hat, aber sie nicht fortsetzen kann.

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} wurde, ähnlich wie der analoge: $C_{10}H_{18}$, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. H_2SO_4 und 1 Gew.-Thl. H_2O) auf Allyldiäthylcarbinol erhalten. Letzerer wurde mit $1^1/_2$ Volum der verdünnten Schwefelsäure in einem zugeschmolzenen Rohr ca. 10 Stunden lang auf 100° erwärmt. Dabei änderte sich das Volum der Flüssigkeiten fast gar nicht, und bei dem Oeffnen des Rohrs war kein Druck vorhanden. Die

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 396.

ölige Flüssigkeit wurde dann von der Säure abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Flüssigkeit begann gegen 120° zu sieden und ging zum grössten Theil bei 126° — 127° über: Sodann stieg das Quecksilber im Thermometer ziemlich langsam bis 140° und schliesslich sehr rasch bei weiterem Erhitzen. Folgendes sind die Ergebnisse in Bezug auf die Ausbeute des Kohlenwasserstoffs. Bei dem ersten Versuche wurden aus 10 Grm. jenes Carbinols 7 Grm. rohes Oel und 5,5 Grm. einer Fraction vom Siedepunkte 120° — 140° erhalten. Bei dem zweiten Versuche erhielt ich aus 22 Grm. Carbinol 17 Grm. rohes Oel und 14 Grm. einer Substanz, welche zwischen 120° und 140° überdestillirte. Die bis 140° siedende Portion wurde über Natrium mit umgekehrtem Kühler gekocht und von der schwarzbraunen Masse abdestillirt. Endlich wurde der Kohlenwasserstoff wieder mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren bis 130° bis 150° ca. 10 Stunden lang erhitzt, sodann in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt. Dazu wurden die Kölbchen noch vor dem Oeffnen der Röhren mit CO_2 angefüllt, und ausserdem drei Röhrchen zum Zuschmelzen der reinsten Portionen des Destillates vorbereitet, in welchen unmittelbar drei Portionen gesammelt wurden, welche a) bei 119° bis 120°, b) bei 120° — 122° und c) bei 122° — 123° siedeten Die letzte Hauptportion gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,1565 Grm. der Subst. gaben 0,4960 Grm. CO_2 u. 0,1800 Grm. H_2O.
2) 0,1875 „ „ „ „ 0,4380 „ „ „ 0,1615 „ „
3) 0,1680 „ „ „ „ 0,5365 „ „ „ 0,1915 „ „

In Procenten:

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_6	96	87,27	86,43	86,87	87,09
H_{14}	14	12,73	12,78	13,05	12,79
	110	100,00			

Die 1. und 2. Portion gaben bei der Analyse etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff, was die Beimischung einer Sauerstoff enthaltenden Verbindung anzeigt. Die Resultate der Analyse von der Portion, welche bei 122° bis 123° siedet, zeigen aber ohne Zweifel, das die Substanz die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs C_6H_{14} hat.

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem, den sogen. Grenzkohlenwasserstoffen eigenem Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Ihr Siedepunkt liegt bei 122° — 123°. Die Bestimmung des specifischen Gewichts mit Sprengel'schem Pyknometer[1]) ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°		4,8650
„ „ „ „ 20°		4,8600
„ „ C_8H_{14} „ 0°		3,7625
„ „ „ „ 15,4°		3,6915
Spec. Gewicht bei 0°	Das Wasser bei 0°	0,7734
„ „ „ 15,4°		0,7588
„ „ „ 15,4° auf Wasser bei 20° bezogen		0,7595
„ „ „ 15,4° auf Wasser bei 4° berechnet[2])		0,75956

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} gleicht der analogen Verbindung: $C_{10}H_{18}$ (aus Allyldipropylcarbinol), oxydirt sich an der Luft, was durch folgendes Experiment bestätigt wurde. 1,8420 Grm. des Kohlenwasserstoffs wurden in ein, durch eine Glasröhre mit Gasometer verbundenes Kölbchen gebracht; aus dem Gasometer wurde trockener Sauerstoff zugeleitet, und auf diese Weise der Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff in Berührung gelassen. Nach einem Monate hatte der Kohlenwasserstoff 0,1515 Grm. Sauerstoff, entsprechend 8,22 % seines Gewichts, absorbirt. Jetzt wurde der Kohlenwasserstoff schon weniger beweglich. Nach Stehen des Kolbens mit einem lose schliessenden Kork färbte sich die Flüssigkeit gelblich und verdickte sich merklich. Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Werthe:

1) 0,1545 Grm. der Subst. gaben 0,3655 Grm. CO_2 u. 0,1415 Grm. H_2O.
2) 0,1985 „ „ „ „ 0,4620 „ „ „ 0,1785 „ „
3) 0,1680 „ „ „ „ 0,4015 „ „ „ 0.1495 „ „

[1]) Optische Drehungsvermögen von Landolt, S. 135.

[2]) Nach der Formel: $d_4^t = \frac{m}{w}(1 + 0{,}000025\,(T - t))$. 0,99707 + 0,0012, wo m das Gewicht des C_8H_{14}, w das Gewicht des Wassers, T die Temperatur von w und t die Temperatur von m bezeichnet. (Optische Drehungsvermögen von Landolt, S. 138).

In Procenten:

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden. 1.	2.	3.
C	= 67,60	64,51	63,47	65,19
H	= 9,86	10,17	9,71	9,88

Die nicht hinreichende Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten ist wahrscheinlich durch weitere Oxydation eines gewissen Theils des Kohlenwasserstoffs zu erklären, oder vielleicht dadurch, dass die Substanz wegen Verharzung beim Erhitzen nicht vollständig verbrannte.

Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff. — Brom vereinigt sich mit dem Kohlenwasserstoff, sogar in ätherischer Lösung und trotz Abkühlens mit grosser Energie und die Farbe des Broms verschwand fast bis zum letzten Tropfen der genommenen Menge. Jedoch wurden aus 2 Versuchen keine exacten Resultate über die Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit Brom erhalten. Bei dem ersten Versuche wurden auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffs mehr als vier Atome Brom verwandt, und dabei ging ausser der directen Vereinigung auch eine Substitution vor sich. Bei dem zweiten Versuche wurde weniger Brom genommen, als der Formel $C_8H_{14}Br_2$ entspricht, und doch wurde dabei die Entwickelung von Bromwasserstoff beobachtet. Die Wägung ergab Folgendes:

	1.	2.
Kohlenwasserstoff	1,3685 Grm.	1,0820 Grm.
Quantität des angewandten Broms	6,5000 „	3,0000 „
„ „ gebundenen „	6,2440 „	2,0610 „
Berechnet für die Verbindung $C_8H_{14}Br_2$	5,4356 „	3,1476 „

Die Analyse des Bromürs von der zweiten Bereitung ergab folgende Resultate:

0,6415 Grm. des Bromürs gaben 1,0311 Grm. AgBr.

In Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.
In $C_8H_{14}Br_2$	74,40	68,38
In $C_8H_{14}Br_2$	59,25	

Hieraus folgt, dass Brom sich augenscheinlich mit dem Kohlenwasserstoff vereinigt, doch habe ich wohl darum nicht recht stimmende Resultate bekommen, weil diese Bromverbindung sich unter Entwickelung von Bromwasserstoff partiell zersetzt. Das Bromür stellt eine schwere, dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit dar.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs. Da ich bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs die Bildung von Diäthylketon erwartete, so nahm ich so viel Kaliumdichromat, dass auf ein Molekül C_8H_{14} — 7 Atome Sauerstoff kamen, wobei auf 5 Grm. C_8H_{14} 31 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 49 Grm. H_2SO_4 und 155 Grm. H_2O angewandt wurden.

Die Oxydation ging bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer vor sich ohne Entwickelung von Kohlensäure, weshalb das Gemisch in der Nähe eines warmen Ofens vier Tage lang stehen gelassen wurde. Unter dieser Bedingung oxydirte sich der Kohlenwasserstoff viel leichter, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Zu Ende der Reaction wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Destilliren wurde mit den flüchtigen Säuren ca. 1 Grm. eines leichten gelblichen Oeles erhalten, welches nach Geruch und Siedepunkt (115° — 125°) unangegriffener Kohlenwasserstoff war. Die flüchtigen Säuren wurden mit Potasche gesättigt, und daraus eine kleine Quantität der Flüssigkeit abdestillirt; aber die letztere lieferte durch weiteren Zusatz von Potasche und wiederholtes Destilliren keine Spur Keton.

Die flüchtigen Säuren wurden in Silbersalze übergeführt, wobei die Lösung sich rasch schwärzte in Folge der Zersetzung von ameisensaurem Silber. Die Analysen der Silbersalze ergaben folgende Zahlen:

1. Ausscheidung: 0,375 Grm. des Salzes lieferten 0,2205 Grm. Ag, was entspricht: 61,57 % Ag.

2. Ausscheidung: 0,2795 Grm. des Salzes lieferten 0,1770 Grm. Ag, was entspricht 63,32 % Ag.

3. Ausscheidung: 0,1945 Grm. des Salzes lieferten 0,1225 Grm. Ag, was entspricht 62,98 % Ag.

4. Ausscheidung: 0,2165 Grm. des Salzes lieferten 0,1375 Grm. Ag, was entspricht 63,51 % Ag.

Da die erste Ausscheidung sehr ergiebig war, so wurde dieselbe wieder in Wasser durch Erwärmen gelöst, um daraus noch 2 Ausscheidungen zu bekommen. Die Analysen dieser Salze ergaben Folgendes:

1. Ausscheidung: 0,2370 Grm. des Salzes gaben 0,1680 Grm. Ag, was entspricht 70,88 % Ag.

2. Ausscheidung: 0,2340 Grm. des Salzes gaben 0,1580 Grm. Ag, was entspricht 67,52 % Ag.

Berechnet für	$C_4H_5O_2Ag$	59,66 %	Ag
„ „	$C_2H_3O_2Ag$	64,67 „	„
„ „	CHO_2Ag	70,58 „	„

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs hauptsächlich Propionsäure und Essigsäure neben wenig Ameisensäure entstehen.

Wenn wir annehmen, dass der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} analog dem $C_{14}H_{18}$ folgende Constitutions-Formel:

$$\begin{matrix} CH_3-CH \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-CH=CH_2$$

hat, so kann man leicht die Entstehung jener Oxydationsprodukte erklären. Durch Oxydation des Aethylidens: CH_3-CH und des Radicals „$-CH_2-CH=$" (aus dem Allyl) bildet sich Essigsäure; aus dem mit dem 1 At. Kohlenstoff verbundenen Aethyl Propionsäure; endlich liefert das Methylen „$=CH_2$" (aus dem Allyl) Ameisensäure. Die letztere wird durch weitere Oxydation theilweise zu Kohlensäure.

Optische Untersuchungen des Kohlenwasserstoffs. Die Bestimmung der Brechungsindices für den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} wurde unter Mitwirkung des Herrn J. Kanonnikoff ausgeführt.

Zu dem ersten Versuche wurde eine Portion vom Siedepunkte 121°—122° genommen. Die Analyse dieser Portion ergab folgende Werthe:

0,1435 Grm. der Substanz lieferten 0,4590 Grm. CO_2 und 0,1685 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Berechnet.		Gefunden.
C_8	96	87,27	87,23
H_{14}	14	12,73	12,94
	110	100,00	

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach Hofmann in Anilindampf ausgeführt; folgende Zahlen wurden erhalten:

Gewicht der Substanz	0,0305	Grm.
Volum des Dampfes	76,6	Ccm.
Barometerstand bei 0°	773,3	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 0°	577,5	„
„ „ „ „ „ 18°	100	„
Spannkraft des Quecksilbers bei 184°	12,54	„

Hieraus wird die Dampfdichte 3,81 in Beziehung auf Luft gefunden (berechn. 3,808).

Die Bestimmung des specifischen Gewichts dieses Kohlenwasserstoffs mit dem Sprengel'schen Pyknometer ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 20°	4,8600	Grm.
„ „ C_8H_{14} „ 18°	3,6800	„
Spec. Gew. bei 18° auf Wasser bei 20° bezogen	0,7572	„
„ „ „ „ „ „ „ 4° berechn.[1])	0,75622	„

Zum zweiten Versuch wurde die Portion vom Siedepunkte 122° — 123° genommen; die Analyse derselben ist oben unter Nr. 3 angegeben.

Bei der Bestimmung des Brechungsvermögens wurden folgende Resultate[2]) erhalten:

---

[1]) Nach der Formel: $d_4^t = \frac{m}{w}(1 + 0{,}000025\,(T - t)) \,.\, 0{,}99707 + 0{,}0012$, wo m das Gewicht des C_8H_{14}, w das Gewicht Wasser, T die Temperatur von w und t die Temperatur von m bezeichnet. (Landolt, das optische Drehungsvermögen, S. 138.)

[2]) Bei der Untersuchung wurden die folgenden Grössen gefunden: Das Minimum der Ablenkung des Strahls α des Wasserstoffs = 1) 32° 15′, 2) 32° 23′ 30″; des Strahls β = 1) 33° 15′ 30″, 2) 33° 25′; des Strahls γ = 1) 33° 53′ 45″, und des Strahls D = 1) 32° 33′ 45″, 2) 32° 40′ 45″. Der brechende Winkel des Prismas = 60°.

	P	t	d_t^t	n_α	n_D	n_β	n_γ	A [1]
1	110	18°	0,75622	1,44171	1,44477	1,45386	1,46143	1,426975
2	110	15,4°	0,75856	1,44340	1,44687	1,45577	—	1,42839

	B	$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
1	0,63546	0,5841	64,25	58,2	6,05	0,5646	62,11	56,94	5,17
2	0,64696	0,5845	64,29	58,2	6,09	0,5647	62,12	56,94	5,18

Da die erhaltenen Resultate genau unter einander stimmen, so habe ich weitere optische Untersuchungen unterlassen.

Wenn wir die bei der Untersuchung des Kohlenwasserstoffs gewonnenen Resultate genau betrachten, so finden wir einen neuen Beweis dafür, dass dieselben mit der von Brühl gegebenen Regel nicht im Einklang stehen.

[1] Aus dem Brechungsindices n_α und n_β berechnet.

Elektrochemische Studien;

von

Wilh. Ostwald.

Erste Abhandlung.

Die elektrische Leitungsfähigkeit der Säuren.

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) habe ich gezeigt, dass zwischen der Geschwindigkeit, mit welcher unter dem Einfluss der Säuren chemische Reactionen sich vollziehen, und der Geschwindigkeit, mit welcher die Theilmoleküle derselben Säuren bei der Electrolyse den Transport der Electricität ausführen, eine vollständige Proportionalität besteht. Gleichzeitig sprach ich die Absicht aus, die annähernden Messungen jener Notiz baldmöglichst durch neue zu ersetzen.

Die vorliegende Arbeit enthält zunächst die versprochenen genaueren Messungen, welche ich auf Säurelösungen von grösserer Verdünnung, und zwar zehntel-, hundertstel- und tausendstel-normale ausgedehnt habe. Die beabsichtigte Erweiterung der Versuche auf noch weitergehende Verdünnungsgrade habe ich einstweilen verschieben müssen, da bei solchen schon die Leitungsfähigkeit des destillirten Wassers einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss zu üben beginnt, und über die Leitungsfähigkeit von Gemengen in Bezug auf die der Bestandtheile noch keine gesetzmässigen Beziehungen ermittelt sind.

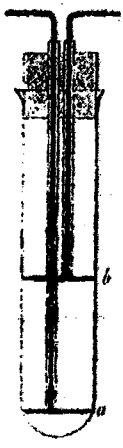
Die Messungen wurden in der Wheatstone-Kirchhoff'schen Anordnung nach der Methode von Kohlrausch[2]) ausgeführt. Als Stromquelle diente ein Inductionsapparat kleinsten Formates, wie solche zu medicinischen Zwecken Anwendung finden, der durch ein kleines Chromsäure-Element getrieben wurde; der Messdraht von Platin war 1 Met.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 93.

[2]) Wied. Ann. 11, 653 (1880).

lang und nach der vortrefflichen Methode von Strouhal und Barus[1]) calibrirt. Die Vergleichswiderstände von 10,000 und 1000 S. waren nach einem Siemens'schen Universal-Widerstandskasten, welcher geprüft und genau befunden wurde, copirt und sorgfältig bifilar gewickelt worden. Das Widerstandsgefäss hatte die von S. Arrhenius[2]) angegebene sehr zweckmässige Form, deren beistehende leicht verständliche Abbildung mich der näheren Beschreibung überhebt.



Die Temperatur der untersuchten Lösungen war stets 25°, und wurde denselben durch einen Thermostat ertheilt.

Mit der von einigen Autoren beim Arbeiten mit dem Telephon empfundenen Schwierigkeit, letzteres völlig zum Schweigen zu bringen, habe ich auch gelegentlich zu kämpfen gehabt, namentlich wenn der Flüssigkeitswiderstand zu klein, (unter 50 S.) war. Doch war es auch in solchen Fällen möglich, durch Einschaltung von Widerstand in den ungetheilten Strom des Inductoriums den Ton verschwinden zu lassen und eine präcise Einstellung zu ermöglichen. Die Genauigkeit der Messungen an sich ist eine befriedigende, der wahrscheinliche Fehler beträgt durchschnittlich 0,2 bis 0,3 Procent des Werthes. Durch die Fehler in Bezug auf die Temperatur und namentlich in Bezug auf die Veränderung der Leitungsfähigkeit durch geringe Mengen fremder Stoffe, die nicht in allen Fällen mit Sicherheit haben fern gehalten werden können, mag sich indessen der mögliche Fehler der Leitungsfähigkeitswerthe bis auf nahezu ein Procent erheben.

In den nachstehenden Tabellen lasse ich die erhaltenen Zahlenwerthe für die Leitungsfähigkeit der untersuchten Säuren folgen. Ich drücke dieselben nicht in den gebräuchlichen Widerstandseinheiten aus, sondern setze die Leitungs-

[1]) Wied. Ann. 10, 326 (1880).

[2]) Bih. t. k. Sv. Vet. Ak. Handl. 8, No. 13, S. 17 (1884).

fähigkeit der normalen Salzsäure (36,46 Grm. HCl im Liter) gleich hundert. Um bei den verdünnteren Lösungen eine anschauliche Vorstellung über den Einfluss des Wassers zu gewinnen, beziehe ich die Leitungsfähigkeiten nicht auf gleiche Querschnitte, wie das in der Physik gebräuchlich ist, sondern auf solche, die dem Verdünnungsgrade proportional zunehmen. Denkt man sich nämlich zwei parallele Elektroden als die gegenüberliegenden Wände eines parallelopipedischen Gefässes von unbegrenzter Höhe, und in diesem ein Gramm-Aequivalent der zu untersuchenden Substanz enthalten, und denkt man sich in diesem Gefäss die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit bei verschiedenem Zusatz von Wasser gemessen, so wird diese, oder, was dasselbe ist, die durchgegangene Elektricitätsmenge stets von derselben Anzahl elektrolytischer Moleküle bestimmt. Da nun jedes Molekül eine gleiche Elektricitätsmenge transportirt, so ist unter diesen Bedingungen die Leitungsfähigkeit oder die übergeführte Elektricitätsmenge nur von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher die Jonen der elektrolytischen Moleküle zum Austausch gelangen. Diese Ueberlegung gestattet sowohl verschiedene Verdünnungen derselben Säure, wie auch verschiedene Säuren mit einander zu vergleichen.

So ist z. B. in dem von mir benutzten Widerstandsgefäss der Widerstand der Salzsäure folgendermassen gefunden worden:

HCl =	1 Lit.	3,406
HCl =	10 „	28,97
HCl =	100 „	278,3
HCl =	1000 „	3174

Die entsprechenden Leitungsvermögen sind 0,2937, 0,03464, 0,003631, 0,0003294, auf gleiche Mengen Chlorwasserstoff dagegen bezogen 0,2937, 0,3464, 0,3631, 0,3294 und die erste Zahl = 100 gesetzt

HCl (1)	100,0
HCl (10)	118,0
HCl (100)	123,8
HCl (1000)	112,2

In dieser Weise sind alle folgenden Zahlen berechnet. Ich will noch hinzufügen, dass jede derselben das Mittel von

5 Einstellungen des Gleitcontactes ist. Bei der Berechnung dienten die Obach'schen Tabellen.

	Verdünnung			
	1 Lit.	10	100	1000
1. Salzsäure, HCl	100,0	118,0	123,8	112,2
2. Bromwasserstoffsäure, HBr	101,4	119,8	125,9	112,5
3. Salpetersäure, $HO.NO_2$	99,4	116,7	122,5	107,4
4. Aethylsulfonsäure, $HO.SO_2.C_2H_5$	80,8	106,8	113,5	101,8
5. Aethylschwefelsäure, $HO.SO_2.OC_2H_5$	88,6	108,5	116,6	111,6
6. Isäthionsäure, $HO.SO_2.C_2H_4OH$	75,8	108,8	110,2	101,7
7. Phenylsulfonsäure, $HOSO_2.C_6H_5$	73,6	104,8	111,3	97,2
8. Ameisensäure, HOCOH	1,718	5,31	15,75	42,7
9. Essigsäure, $HOCO.CH_3$	0,486	1,557	4,96	14,48
10. Buttersäure, $HOCO.CH_2.C_2H_5$	0,338	1,404	4,45	12,90
11. Isobuttersäure, $HOCO.CH(CH_3)_2$	0,329	1,403	4,41	12,65
12. Monochloressigsäure, $HOCO.CH_2Cl$	5,06	15,26	38,9	79,2
13. Dichloressigsäure, $HOCO.CHCl_2$	24,75	64,2	99,6	103,0
14. Trichloressigsäure, $HOCO.CCl_3$	61,1	100,3	110,2	104,4
15. Glycolsäure, $HOCO.CH_2OH$	1,890	4,65	13,90	37,1
16. Methylglycolsäure, $HOCO.CH_2.OCH_3$	1,787	6,61	19,19	47,7
17. Aethylglycolsäure, $HOCO.CH_2.OC_2H_5$	—	5,46	16,49	43,9
18. Milchsäure, $HOCO.CHOH.CH_3$	1,085	4,25	13,07	35,4
19. β-Oxypropionsäure, $HOCO.CH_2.CH_2OH$	0,650	2,310	6,79	19,52
20. Glycerinsäure, $HOCO.CHOH.CH_2OH$	1,556	5,50	16,27	42,6
21. Brenztraubensäure, $HOCO.CO.CH_3$	6,01	19,26	46,1	76,4
22. Oxyisobuttersäure, $HOCO.COH(CH_3)_2$	1,316	4,21	11,80	32,5
23. Schwefelsäure, $(HO)_2SO_2$	85,0	77,2	102,7	113,4
24. Oxalsäure, $(HOCO)_2$	19,50	38,7	58,0	52,8
25. Malonsäure, $(HOCO)_2CH_2$	3,16	9,52	24,35	43,9
26. Bernsteinsäure, $(HOCO)_2C_2H_4$	0,695	2,061	6,16	16,91
27. Aepfelsäure, $(HOCO)_2C_2H_3OH$	1,401	4,79	13,88	33,2
28. Weinsäure, $(HOCO)_2.C_2H_2(OH)_2$	2,370	6,89	20,90	45,5
29. Diglycolsäure, $(HOCO.CH_2)_2O$	2,621	7,95	21,16	46,1
30. Pyroweinsäure, $(HOCO)_2C_3H_6$	1,109	3,31	8,26	20,22
31. Citronensäure, $(HOCO)_3C_3H_4OH$	1,728	5,49	14,32	28,2
32. Phosphorsäure, $(HO)_3PO$	7,16	15,39	28,40	31,4
33. Arsensäure, $(HO)_3AsO$	5,32	12,38	25,49	30,8

Ein Vergleich der ersten Columne mit den vorläufig mitgetheilten Zahlen zeigt meist eine genügende Uebereinstimmung. Die damals hervorgehobene Proportionalität zwischen den Werthen des Leitungsvermögens und den Constanten der Geschwindigkeit chemischer Reactionen bleibt vollkommen bestehen, indem die Leitungswerthe meist zwi-

schen die Zahlen fallen, welche für die Geschwindigkeitsconstante nach verschiedenen Methoden gefunden wurden. Die Frage, ob beide Reihen in aller Strenge proportional sind, wird sich prüfen lassen, indem man z. B. die Inversionsgeschwindigkeit und das Leitungsvermögen an identischen Lösungen bestimmt.

Doch auch schon der gegenwärtig vorhandene Parallelismus der entsprechenden Zahlenreihen genügt zu weitgehenden Schlüssen. Vor allen Dingen ist kaum eine anschaulichere Bestätigung der von Clausius aufgestellten Theorie der Elektrolyse denkbar, als die genannte Beziehung. Ueberlegt man, dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaction bedingt wird durch die Häufigkeit des Zusammentreffens der zum Process erforderlichen Moleküle in einem Zustande, welcher den Austausch der direct bei der Umwandlung betheiligten Atome gestattet, und dass nach der Theorie von Clausius gerade dieselben Ursachen den Austausch der elektrolytischen Theilmoleküle und damit den Transport der Elektricität bestimmen, so liegt die Nothwendigkeit der genannten Beziehung vor Augen. Umgekehrt ist sie aber auch ein Beweis, dass der elektrische Strom den Molecularbewegungen nur Richtung verleiht, nicht aber direct die Geschwindigkeit oder die Fähigkeit zum Austausch beeinflusst, da sonst die Proportionalität eben nicht stattfinden könnte.

So hell das Licht ist, welches hier auf den Vorgang der Elektrolyse fällt, so dunkel und geheimnissvoll bleibt die Ursache, welche die verschiedene Elektrolysirbarkeit oder, was dasselbe ist, die verschiedene Reactionsfähigkeit der Elektrolyte bedingt. Den hier obwaltenden Parallelismus wiederholt und energisch betont zu haben, ist das Verdienst Hittorff's[1]), auch zeigt derselbe den Widerspruch, in welchem die gebräuchlichen Anschauungen über chemische Verwandtschaft zu der Thatsache stehen, dass die durch energische Verwandtschaften gebildeten und zusammengehaltenen Moleküle am reactionsfähigsten sind, d. h. einzelne Atome am leichtesten und geschwindesten abspalten und austauschen.

---

[1]) Wied. Ann. 4, 374 (1878).

Hittorf erklärt daher die gewöhnliche Anschauung, dass die chemische Verwandtschaft ein Anziehungsphänomen sei, für unhaltbar, und denkt sich diese lieber in der Form von lebendiger Kraft. Man trifft diese Idee neuerdings wiederholt an, nachdem F. Mohr sie zuerst angeregt zu haben scheint. Doch fehlt es ganz und gar an Vorstellungen darüber, wie man sich den Vorgang der chemischen Verbindung anschaulich construiren soll, wenn zwischen den sich verbindenden Atomen keine Anziehungen herrschen.

Mir scheint, dass die Möglichkeit vorliegt, die Verwandtschaftserscheinungen als Anziehungsphänomene zu deuten und den oben geschilderten Widerspruch zu vermeiden. Und zwar gelingt es auf dem Boden derselben Molecularhypothese, der wir die erste haltbare Theorie der Elektrolyse verdanken.

Die Fähigkeit der Säuren, ihre specifische Reaction auszuüben, d. h. ihren Wasserstoff gegen andere Elemente oder Radicale auszutauschen, kann nicht die Folge eines statischen Zustandes mehr oder weniger geringer Anziehung des Wasserstoffatomes sein, da unter dieser Voraussetzung die Erklärung der Erscheinungen der chemischen Massenwirkung gerade dieselben Schwierigkeiten zeigt, wie die Grotthus'sche Theorie der Elektrolyse der Thatsache, dass die geringsten elektromotorischen Kräfte bereits Zersetzung hervorrufen. Die Fähigkeit, in Reaction zu treten, wird vielmehr davon abhängen, wie oft das Wasserstoffatom sich in abtrennbarer Lage befindet. Nun nehmen wir in der Molecularthеorie der Gase an, dass die Atome innerhalb der Moleküle nicht als ruhend angesehen werden dürfen, sondern Bewegungen ausführen, deren lebendige Kraft zu der der fortschreitenden Bewegung der Gesammtmoleküle in einem bestimmten Verhältniss stehen muss. Diese Bewegungen werden periodische sein, wenigstens in der Zeit zwischen zwei Zusammenstössen der Moleküle. Die Dauer der Periode aber ist abhängig von der Intensität der Kraft, welche das Atom zur Gleichgewichtslage zurücktreibt, wenn es aus derselben entfernt war, und zwar ist sie um so kleiner, je grösser die Kraft ist. Nun kann der Austausch offenbar am leich-

testen erfolgen, wenn das Wasserstoffatom sich im Maximum der Elongation, also im Minimum der Anziehung befindet, die Möglichkeit des Austausches findet also in dem Masse häufiger statt, als die Schwingungsperiode kürzer, d. h. die Kraft, unter welcher das Wasserstoffatom oscillirt, grösser ist.

Diese Ueberlegungen zeigen also, dass wenigstens eine Bedingung der Reactionsfähigkeit in demselben Sinne zunimmt, wie die Kraft der Anziehung und beseitigen daher den oben berührten Einwand gegen die Auffassung der chemischen Verwandtschaft als Anziehungsphänomen. Andererseits wird freilich die Reactionsfähigkeit noch abhängen von der Grösse, welche die auf das Wasserstoffatom ausgeübte Anziehung noch im Augenblicke der grössten Elongation besitzt, und somit auch von der Grösse der letzteren. Die Zunahme dieser mit steigender Temperatur entspricht der Zunahme der Reactions- und Leitungsfähigkeit. Ob die beiden letzteren auch beim Temperaturwechsel proportional bleiben, ist noch zu erforschen; ich vermuthe, dass es allerdings der Fall sein wird.

Wir wenden uns zur Tabelle zurück und betrachten den Einfluss der Verdünnung auf das äquivalente Leitungsvermögen. Beim Chlorwasserstoff und den verwandten starken Säuren mit annähernd gleichem Leitungsvermögen ändern sich die Zahlen nicht sehr; sie nehmen übereinstimmend bis zu einer Verdünnung auf 100 Lit. zu und sinken zwischen 100 und 1000 ein wenig. Das Wasser erleichtert also bis zu einem gewissen Grade den Transport der Elektricität, um ihn bei sehr starker Verdünnung (die letzte von 1000 Lit. entspricht 0,00365 Proc. HCl oder 0,0365 Grm. im Lit.) wieder etwas zu erschweren. Ich war geneigt, die letzte Erscheinung einer theilweisen Neutralisation der Säuren durch Spuren von Ammoniak im Wasser, die durch Reagentien nicht zu entdecken waren, zuzuschreiben, indessen zeigt die Schwefelsäure (Nr. 23) bei gleicher Verdünnung nichts von einer solchen Abnahme. Ich will vor einer eingehenderen Untersuchung der Fälle äusserster Verdünnung, welche erhebliche experimentelle Schwierigkeiten machen,

von Schlüssen aus diesem Verhalten absehen, wenn ich auch glaube, dass dieselbe eine solche Bestätigung bringen wird.

Die schwachen Säuren Nr. 8 bis 22 zeigen sämmtlich ein sehr rasches Anwachsen des Leitungsvermögens mit steigender Verdünnung und zwar machen alle einbasischen Säuren den Eindruck, als convergiren sie gegen denselben Grenzwerth von etwas über 100, welchen die starken Säuren zeigen. Mit steigender Verdünnung gleichen sich also die Unterschiede des Leitungsvermögens äquivalenter Lösungen der verschiedenen Säuren zunehmend aus, um voraussichtlich bei unbegrenzter Verdünnung vollständig zu verschwinden.

Man übersieht diese Beziehung am besten an den Substitutionsprodukten der Essigsäure. Die Trichloressigsäure, Nr. 14, welche in normaler Lösung den Werth 61,1 hat, erreicht schon 100,3 bei zehnfacher Verdünnung, und steigt dann auf 110 um weiterhin bis 103 zu fallen: sie verhält sich also ähnlich wie die starken Säuren. Bei der Dichloressigsäure wird der Werth 99 erst bei 100 Lit. erreicht, und derselbe steigt bis 1000 Lit. noch ein wenig an. Monochloressigsäure hat dagegen selbst bei 1000 Lit. noch nicht ihr Maximum; nach dem allgemeinen Gange der Werthe ist aber eine Annäherung an 100 sehr wahrscheinlich. Von den übrigen einbasischen Säuren gelangt nur noch die Brenztraubensäure, Nr. 21, in die Nähe von 100, bis 76.4; die anderen bleiben von diesem Schlusswerthe mehr oder weniger entfernt, zeigen aber ausnahmslos bis zur grössten Verdünnung ein sehr starkes Ansteigen.

Dieses Ansteigen der äquivalenten Leitungsfähigkeit schwacher Säuren mit zunehmender Verdünnung erfolgt um so stärker, je schwächer die Säure ist und zwar angenähert proportional der Quadratwurzel aus der Wassermenge, so lange der Werth 30 bis 40 nicht erreicht ist; darüber hinaus ist die Zunahme langsamer. Vergleicht man z. B. die Columnen unter 1 Lit. und 100 Lit. mit einander, so sind die Zahlen der letzteren (wenn sie unter 30 liegen) annähernd 10 Mal so gross, als die der ersteren. Bei sehr schwachen Säuren ist die Zunahme etwas grösser, bei stär-

keren kleiner. Es scheint unzweifelhaft, dass diese Beziehung von massgebender Bedeutung für die Aufklärung der Rolle ist, welche das Wasser in den Elektrolyten spielt.

Die den einzelnen einbasischen Säuren zugehörigen Zahlenreihen verlaufen auch insofern ähnlich, als die entsprechenden Curven sich nur äusserst selten und dann in sehr spitzen Winkeln kreuzen. Leitet also eine Säure bei irgend einer Concentration besser oder schlechter als eine andere von äquivalentem Gehalt, so thut sie es auch bei allen anderen Concentrationen. Bei der Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und Reactionsgeschwindigkeit, resp. Verwandtschaftsgrösse gilt ein gleicher Satz wahrscheinlich auch für die letztere Eigenschaft.

Ein anderes Verhalten zeigen die zweibasischen Säuren, zunächst die Oxalsäure. Dieselbe erreicht bei 100 Lit. den Werth 53,0 und ändert bis 1000 Lit. denselben nicht weiter. Demselben Grenzwerth von etwas mehr als 50 streben die anderen zweibasischen Säuren gleichfalls zu, wenn auch die meisten noch ziemlich entfernt bleiben. Nur die Schwefelsäure bildet eine Ausnahme, indem sie sich den einbasischen starken Säuren anschliesst, ohne jedoch, wie erwähnt, bei 100 Lit. ein Maximum zu haben.

Der Grenzwerth der dreibasischen Säuren, Nr. 31 bis 33, endlich liegt etwa bei 35. Hier zeigt sich die Verzögerung der Zunahme mit der Verdünnung gegenüber den einbasischen Säuren äusserst deutlich; Phosphor- und Arsensäure sind in normaler Lösung stärker, als Monochloressigsäure (Nr. 12), bei 10 Lit. nähern sie sich, bei 100 Lit. wird die letztere schon beträchtlich stärker, und bei 1000 Lit. ist ihr Werth mehr als zweimal so hoch, wie der der dreibasischen Säuren.

Diese Verhältnisse werfen wiederum ein überraschend klares Licht auf den Vorgang der Elektrolyse. Die Grenzwerthe der ein-, zwei- und dreibasischen Säuren stehen in dem Verhältnisse $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ oder sie werden gleich, wenn man nicht äquivalente, sondern moleculare Mengen mit einander vergleicht. Man sieht daraus, dass in sehr verdünnten Lösungen die Elektrolyse nicht die sämmtlichen

vertretbaren Wasserstoffatome trifft, sondern nur je eines an jedem Molekül; die Jonen einer dreibasischen Säure H_3R, wo R das Radical bedeutet, sind also nicht H 3 und R, sondern H und H_2R. Umgekehrt geben diese Untersuchungen ein Mittel an die Hand, die Moleculargrösse saurer Verbindungen aus dem Grenzwerth der äquivalenten Leitungsfähigkeit zu erschliessen.

Warum die zweibasische Schwefelsäure eine Ausnahme von diesen Beziehungen macht, vermag ich nicht zu erklären.

Sucht man nach der Ursache, welche bei steigender Verdünnung die specifischen Unterschiede der Säuren mehr und mehr verwischt, so kann man sie nur im Einfluss des Wassers finden. S. Arrhenius spricht[1]) die Ansicht aus, dass im Grunde alle Säuren gleich stark sind, und dass die Verschiedenartigkeit ihrer Wirkungen nur daher rühre, dass eine wechselnde Anzahl ihrer Molekülen im „activen", d. h. reactionsfähigen Zustande ist. Es ist unzweifelhaft, dass ein Molekül, welches nicht des doppelten Austausches fähig ist, nicht elektrolytisch leiten kann; die Frage kann nur die nach der Ursache der Unfähigkeit sein. Arrhenius sucht sie in der „Complexität" der Moleküle, d. h. in ihrer Anhäufung zu grösseren Molecularaggregaten; mir scheint schon die Thatsache, dass normale Essigsäure etwa 250 Mal schlechter leitet, als Salzsäure, gegen eine solche Annahme zu sprechen, da derselben gemäss von 250 Molekülen zur Zeit immer 249 zu nicht elektrolysirbaren Complexen vereinigt sein müssten. Auch trägt eine solche Vorstellung in keiner Weise dem unzweifelhaften Einfluss der chemischen Constitution auf die Grösse der Affinität und des Leitungsvermögens Rechnung.

Ob die oben angedeutete Vorstellung, dass die Periode der Eigenbewegung des vertretbaren Wasserstoffs in der Säure die Zahl der Möglichkeiten des Austausches und damit die Reactionsfähigkeit bestimmt, auch für die Erklärung des Einflusses ausreicht, welchen das Wasser auf die äquiva-

[1]) Bih. k. Sv. Vet. Ak. Handl. 8, No. 14, S. 4 (1884).

lente Leitungsfähigkeit ausübt, muss dahingestellt bleiben. Es erscheint denkbar, dass durch den Einfluss der Wassermoleküle ein um so häufigerer Austausch des Säurewasserstoffs gegen den des Wassers bewirkt wird, indem das Wasser, wie allgemein angenommen ist, die Rolle einer Basis spielt, je mehr Wasser zugegen ist, so dass der Säurewasserstoff mehr und mehr aus seinem Zusammenhang mit dem Radical entfernt wird und sich dem Maximum von Reactions- und Leitungsfähigkeit demgemäss annähert. Doch hat diese Vorstellung noch so wenig Präcises, dass ich nicht sagen kann, ob sie zur Erklärung der fraglichen Erscheinung ausreicht.

Von grosser Bedeutung scheint mir zu sein, dass es für die Intensität der Affinität der Säuren, soweit sie von der chemischen Natur derselben abhängt, gleichfalls ein Maximum giebt. Ich habe schon früher einmal hervorgehoben, wie es Verwunderung erregen muss, die Chlorsäure, $HClO_3$, beinahe völlig gleich stark zu sehen, wie die Chlorwasserstoffsäure; die drei negativen Sauerstoffatome bringen keine Stärkung der Affinität, welche der Complex HCl bereits besitzt, mehr zu Wege. Auch die Ueberchlorsäure unterscheidet sich, wie ich mich überzeugt habe, nicht wesentlich von Chlorwasserstoff. Desgleichen habe ich auf anderem Wege vergeblich versucht, eine Säure zu gewinnen, welche stärker ist als Salzsäure, indem ich zwei Sulfoxyle SO_2OH in möglichst nahe Verbindung zu bringen suchte. Ich erinnere an frühere Bemerkungen, dass caeteris paribus eine grössere Nähe zweier Carboxyle, oder eines Hydroxyls und eines Carboxyls stets eine namhafte Stärkung der Affinität zur Folge hat; ich erwartete demgemäss, dass die Methylendisulfonsäure $CH_2(SO_2OH)_2$ von Hofmann und Buckton erheblich stärker sich erweisen würde, als die einbasischen Sulfonsäuren, deren Affinitätszahlen der Salzsäure nahe stehen. Doch fand sich auch die Methylendisulfonsäure von der Salzsäure nicht verschieden[1]), so dass es den Eindruck macht, als sei mit der Affinität der Salzsäure das über-

[1]) Die genaueren Zahlen werden gelegentlich folgen.

haupt mögliche Maximum der Affinität der Säuren erreicht.

Ich will nicht in Abrede stellen, dass diese Verhältnisse zu Gunsten der von Arrhenius angenommenen principiellen Gleichheit aller Affinitätsgrössen der Säuren sprechen, und die Bedeutung der präsumirten Schwingungsdauer des Wasserstoffatomes in den Hintergrund treten lassen. Doch ist wohl die Zeit zu abschliessenden Hypothesen über die Affinität noch nicht gekommen, so lange die Beschaffung des empirischen Materials in diesen Fragen so wenigen Händen überlassen bleibt, wie bisher. Jeder Versuch zur Veranschaulichung der Verhältnisse durch eine Hypothese ist bei dem gegenwärtigen Zustande der Affinitätslehre von Werth und Erfolg, weil er eine Directive weiterer Forschungen bietet, die auf dem unbebauten Boden unter allen Umständen Früchte tragen. Zu einer Entscheidung über die Stichhaltigkeit der einen oder anderen aber fehlt uns gegenwärtig fast alles.

Wenn auch die vorstehenden Darlegungen und Vermuthungen zum Fortschritt der Wissenschaft nicht viel beitragen mögen, so erachte ich doch die oben nachgewiesenen überaus engen Beziehungen zwischen den Affinitätseigenschaften der Säuren und ihrer Leitungsfähigkeit für Elektricität für die sichere Gewähr eines baldigen Fortschritts der Erkenntniss der einen wie der anderen. Zur weiteren Verfolgung dieser Beziehung auf experimentellem Wege habe ich Vorbereitung getroffen, doch nehmen Aufgaben anderer Art meine Zeit gegenwärtig dermassen in Anspruch, dass ich diese Arbeit nur langsam fördern kann.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass die in vorstehender Abhandlung dargelegten Beobachtungen und deren Consequenzen Gegenstand zahlreicher Besprechungen zwischen meinem Freunde Dr. S. Arrhenius und mir gewesen sind, so dass ich gegenwärtig nicht anzugeben vermag, welche der ausgesprochenen Ideen und Hypothesen von ihm, welche von mir herrühren; die Messungen hatte ich vorher allein ausgeführt. Nachdem äussere Verhältnisse unsere Absicht, die

elektrochemischen Probleme gemeinsam weiter zu bearbeiten, zunächst nicht haben zur Ausführung gelangen lassen, sind wir übereingekommen, einstweilen die Ergebnisse unserer Arbeiten gesondert zu veröffentlichen.

Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuths betreffend;

von

R. Schneider.

Bekanntlich wurde in früherer Zeit und bis zum Jahre 1851 das Atomgewicht des Wismuths zu 213 angenommen. Diese Zahl war aus Versuchen abgeleitet, die auf Berzelius' Veranlassung von Lagerhjelm[1]) angestellt worden waren. Es bezogen sich diese Versuche, zu denen ein Wismuth diente, das durch Reduction von basischem Wismuthnitrat mit Kohle und schwarzem Fluss dargestellt war, theils auf die Zusammensetzung des Schwefelwismuths, theils auf die des Wismuthoxydes, theils endlich auf die des schwefelsauren Wismuthoxyds. Die dabei erhaltenen Resultate waren kurz die folgenden:

1) 100 Thle. Wismuth gaben, bei Luftabschluss mit Schwefel zusammengeschmolzen, in 5 Versuchen 122,065 bis 122,520 Thle. Schwefelwismuth.

2) 100 Thle. Wismuth gaben durch Abdampfen der salpetersauren Lösung und Glühen des Rückstandes 111,275 Thle. Wismuthoxyd.

3) Aus 100 Thln. Wismuth wurden durch Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen der mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzten Lösung und Erhitzen des Rückstandes bis zur Verflüchtigung der überschüssigen Schwefelsäure 167,82 Thle. schwefelsaures Wismuthoxyd erhalten.

---

[1]) Schweigg. Journ. 17, 416.

Die Versuche ad 1 scheint Lagerhjelm selbst nicht für völlig genau gehalten zu haben, vielmehr war er, wie Berzelius andeutet, der Meinung, dass das Wismuth unter den eingehaltenen Bedingungen nicht so viel Schwefel aufgenommen habe, wie es aufzunehmen im Stande sei.

Betreffs des Versuches ad 3 hat er ausdrücklich angegeben, dass das schwefelsaure Wismuthoxyd zwar beim Erhitzen bis zur Rothgluth Schwefelsäure verloren habe, dass aber der Unterschied zwischen dieser Temperatur und derjenigen, bis zu der das Salz behufs Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt werden musste, zu gross gewesen sei, als dass die Bestimmung nicht hätte mit Genauigkeit ausgeführt werden können.

Trotz dieses seines günstigen Urtheils über die ad 3 angewendete Methode scheint Lagerhjelm doch dem Ergebniss des ad 2 aufgeführten Versuches, wonach das Wismuthoxyd aus 89,868 Proc. Wismuth und 10,132 Proc. Sauerstoff bestehen würde, das grössere Vertrauen geschenkt zu haben, denn eben dies Ergebniss ist es, aus dem die Zahl 213 für das Atomgewicht des Wismuths abgeleitet wurde.

Angeregt besonders durch die Bemerkung von L. Gmelin[1]), dass nach seinen Versuchen, die die Zusammensetzung des Wismuthoxydes zu

89,67 proc. Wismuth und
10,33 proc. Sauerstoff

ergeben hatten, der Werth Bi = 213 auf 210 oder noch weniger herabzusetzen sein dürfte, habe ich im Jahre 1851 das Atomgewicht des Wismuths einer genauen Revision unterworfen.

Nach reiflicher Erwägung bin ich bei dem schon von Lagerhjelm angewandten Verfahren (Umwandlung von Wismuth in Oxyd) stehen geblieben. Dasselbe empfahl sich durch grosse Einfachheit, schien überdies von bedenklichen Fehlerquellen frei zu sein und liess daher — die sorgfältige

---

[1]) Handbuch, 4. Aufl. Bd. II, S. 847.

Beobachtung aller gebotenen Cautelen vorausgesetzt — mit grosser Wahrscheinlichkeit genaue Resultate erwarten.

Bezüglich der Reinigung des angewandten Wismuths sowie hinsichtlich der Vorsichtsmaassregeln, die bei der Auflösung des Metalls in Salpetersäure und besonders beim Abdampfen der salpetersauren Lösung beobachtet wurden, um jedem Verluste vorzubeugen, verweise ich auf meine frühere Abhandlung.[1])

Dagegen halte ich für angezeigt, die Versuchsergebnisse im Folgenden noch einmal und zwar übersichtlicher, als in der früheren Veröffentlichung geschehen ist, zusammenzustellen, um sie zugleich den weiter unten mitzutheilenden Zahlenreihen besser vergleichbar zu machen.

Vers.	Angew. Wismuth.	Erhalt. Oxyd.	Wismuth in Proc.	Sauerstoff in Proc.	Atomgew. (O = 16).
I.	7,7975	8,6975	89,652	10,348	207,93
II.	10,1785	11,3495	89,682	10,318	208,60
III.	12,404	13,837	89,644	10,356	207,75
IV.	5,642	6,2945	89,634	10,366	207,53
V.	4,3295	4,829	89,656	10,344	208,01
VI.	6,2515	6,972	89,666	10,334	208,24
VII.	3,176	3,5425	89,655	10,345	207,99
VIII.	5,190	5,789	89,653	10,347	207,95
			Mittel: 89,655	10,345	208,00

Werden die Versuche II und IV als diejenigen, deren Ergebniss sich vom Gesammtmittel am Weitesten entfernt, eliminirt, so ergiebt sich als Mittel aus den übrigen 6 Versuchen die Zahl 207,98, also gleichfalls nahezu 208, auf O = 16[2]) bezogen.

---

[1]) Pogg. Ann. 82, 303.

[2]) Marignac hat sich in der Einleitung zu seiner neuesten Arbeit über die Atomgewichte einiger Metalle, von der weiter unten ausführlicher die Rede sein wird, über den unverkennbaren Vortheil ausgesprochen, den es unter praktischem Gesichtspunkte darbietet, anstatt H = 1 (wobei O = 15,96 wird) O = 16 als Vergleichseinheit für die Atomgewichte der Elemente anzunehmen. Er sagt über den praktischen Nutzen dieser Wahl wörtlich Folgendes: „il permet de representer les poids atomiques du plus grand nombre possible d'elements et surtout des plus importants, par les nombres entiers les plus simples

Hiernach konnte mit hoher Wahrscheinlichkeit die Zahl 208 als der richtige Ausdruck für das Atomgewicht des Wismuths angesehen werden.

Als solcher hat sie denn auch in der That ziemlich allgemein gegolten, bis im Jahre 1859 Dumas[1]) die Ergebnisse seiner umfangreichen Untersuchungen über die Atomgewichte fast aller wichtigeren Elemente veröffentlichte. Dumas hatte unter anderen auch das Atomgewicht des Wismuths einer Revision unterzogen und zwar hatte er dasselbe aus der maassanalytischen Bestimmung des im Chlorwismuth enthaltenen Chlors abgeleitet. Die dabei von ihm beobachteten Zahlenwerthe schwankten zwischen den ziemlich weiten Grenzen von 209,88 bis 211 und ergaben im Mittel 210,46; aus Gründen indess, die weiter unten zu erörtern sein werden, glaubte Dumas die runde Zahl 210 als das Atomgewicht des Wismuths proclamiren zu sollen.

Diese Zahl ist, so zu sagen, unbesehen von der Mehrzahl der Chemiker angenommen worden, — unbesehen sage ich, denn hätte man sie auf die Methode hin, nach der sie bestimmt war, etwas näher angesehen und geprüft, so würde man trotz der hohen Autorität des Namens Dumas wahrscheinlich einige Bedenken getragen haben, sie ohne Weiteres zu acceptiren.

Vielleicht ist es für manche der Leser, denen die Original-Abhandlung von Dumas nicht zugänglich gewesen ist, von einigem Interesse, die fragliche Methode und die Versuchszahlen, zu denen sie geführt hat, etwas näher kennen zu lernen.

Chlorwismuth, durch Einwirkung von Chlor auf Wis-

---

possibles, en s'écartant le moins possible des resultats rigoureux des experiences."

Ich stimme dieser Ansicht vollkommen bei und habe daher in der obigen Zusammenstellung die Atomgewichtswerthe auf O = 16 als Vergleichseinheit bezogen.

Wird der Berechnung H = 1 (oder O = 15,96) zu Grunde gelegt, so ergiebt sich aus den obigen Daten das Atomgewicht des Wismuths zu etwa 207,5.

[1]) Ann. chim. phys. [3] 55, 176.

muth erhalten und durch Destillation über pulverförmigem Wismuth gereinigt, wurde in geschlossenen Röhren abgewogen, dann mit einer Auflösung des 6—7fachen Gewichts Soda behandelt, filtrirt, der Filterrückstand ausgewaschen und im Filtrat das Chlor mit titrirter Silberlösung bestimmt.

Die beobachteten Zahlenwerthe waren die folgenden:

Versuch.	Angew. Chlorwismuth.	Verbrauchtes Silber.	Atomgewicht.
I.	3,506	3,545	213,93
II.	1,149	1,168	212,20
III.	1,5965	1,629	211,00
IV.	2,1767	2,225	210,47
V.	3,081	3,144	211,00
VI.	2,4158	2,470	210,33
VII.	1,7107	1,752	209,88
VIII.	3,523	3,6055	210,08
IX.	5,241	5,361	210,27
		Mittel aus Vers. III—IX:	210,46

Die zu den Versuchen I und II benutzten Chlorwismuthsorten färbten sich beim Erhitzen braun; es blieben daher diese beiden Versuche bei der Berechnung des Mittels unberücksichtigt. Zu den Versuchen III bis IX dienten zwei farblose Fractionen von destillirtem Chlorwismuth.

Eine eingehende Prüfung der Methode, nach der die vorstehenden (übrigens nicht in besonders guter Uebereinstimmung untereinander befindlichen) Zahlen erhalten wurden, lässt unschwer erkennen, dass Dumas' Versuche von zwei Fehlerquellen bedroht waren, unter deren Einwirkung das Atomgewicht des Wismuths nothwendig zu hoch gefunden werden musste.

Zunächst mag an die grossen Schwierigkeiten erinnert werden, die sich einer vollständigen Zersetzung des Chlorwismuths durch Sodalösung entgegenstellen — der Art, dass selbst nach lange fortgesetzter und wiederholter Einwirkung der letzteren der Rückstand hartnäckig kleine Mengen von Chlor zurückhält. Dumas selbst gesteht dies indirect zu, indem er sagt, dass die von ihm angewandte Methode einen Verlust an Chlor zulasse und dass daher die niedrigste der gefundenen Zahlen am meisten Wahrscheinlichkeit für sich

habe. Darin liegt denn auch die Erklärung dafür, dass er sich, obschon das Mittel aus seinen Versuchen 210,46 betrug, für die runde Zahl 210 entschieden hat.

Eine zweite, nicht minder bedenkliche Fehlerquelle ergiebt sich aus der Wahl eines im hohen Grade hygroskopischen Chlorides als Ausgangspunkt für die Atomgewichts-Bestimmung.

In Bezug hierauf muss wiederholt werden, was ich schon im Jahre 1859[1]), bald nachdem Dumas seine Atomgewichts-Bestimmungen veröffentlicht hatte, mit lauter Betonung ausgesprochen und was ich bei den neueren Verhandlungen über das Atomgewicht des Antimons an verschiedenen Stellen[2]) von Neuem hervorgehoben habe: dass die Anwendung stark hygroskopischer Chloride (wie Chlormagnesium, Chlorzink, Chlorantimon, Chlorwismuth u. a.) als Basis für Atomgewichts-Bestimmungen einen entschiedenen Missgriff bezeichnet, — einen Missgriff, der wohl daraus zu erklären, aber nicht daraus zu entschuldigen sein dürfte, dass man unter dem bestechenden Eindruck einer ungemein scharfen Chlorbestimmung nur zu geneigt gewesen ist, die Gefahren zu unterschätzen, die für die Genauigkeit der Versuche eben durch das hygroskopische Verhalten der genannten Chloride bedingt waren.

In der That genügt schon eine ganz kurze Berührung mit der Atmosphäre, um diese Chloride kleine Mengen von Feuchtigkeit anziehen zu lassen; die Folge davon ist, dass wenn sie später (etwa bei der Destillation) erhitzt werden, unter Wasserzersetzung und Entweichen von Chlorwasserstoffgas kleine Mengen von Oxychloriden gebildet werden, von denen die Chloride selbst durch wiederholte fractionirte Destillation nicht immer mit völliger Sicherheit wieder befreit werden können.

Nun ist aber ersichtlich, dass bei der Analyse eines

---

[1]) Pogg. Ann. 105, 619.

[2]) Dies. Journ. [2] 18, 413 Note. Ferner meine Schrift: Ueber das Atomgewicht des Antimons, Berlin 1880, S. 38.

Metallchlorids, welches Oxychlorid beigemengt enthält, der Chlorgehalt zu niedrig und folglich der Metallgehalt, sowie das aus diesem abgeleitete *A* omgewicht zu hoch gefunden werden muss. Das eben ist der Fehler, von dem nach meinem Dafürhalten diejenigen Atomgewichtsbestimmungen, bei denen Dumas von hygroskopischen Chloriden ausgegangen war, mehr oder weniger stark getroffen worden sind. Ganz besonders gilt dies von denjenigen Bestimmungen, zu denen Chloride angewendet wurden, die (wie Chlorantimon und Chlorwismuth) wegen ihrer zu grossen Flüchtigkeit nicht einmal der reinigenden Einwirkung eines Stroms von trocknem Chlorwasserstoffgas ausgesetzt werden konnten.

Was das Atomgewicht des Antimons betrifft, so darf es heute wohl als ausgemacht gelten, dass die von Dumas (sowie auch von Dexter u. Kessler) dafür gefundene Zahl 122 den richtigen Werth um etwa zwei ganze Wasserstoff-Einheiten überstieg; sie hat daher der von mir bestimmten, durch Cooke bestätigten Zahl 120 weichen müssen.[1]) Dass

[1]) Wenn Hr. L. Meyer in der neuesten Auflage (von 1884) seines geschätzten Werkes: „Moderne Theorien der Chemie" S. 185 der Ansicht Ausdruck gegeben hat, dass sich auch jetzt noch nicht entscheiden lasse, ob die von mir und von Cooke für das Atomgewicht des Antimons gefundene Zahl 120 oder die von Dexter u. Kessler erhaltene Zahl 122 die richtigere sei, so beruht dies wohl zum Theil auf einer nicht ganz vollständigen literarischen Information des Herrn Verfassers.

Während er die bekannte, zu Gunsten der Zahl Sb = 122 verfasste Brochüre von Kessler (Bochum 1879) gebührend citirt, hat er meine (bereits oben angezogene) Gegenschrift (Ueber das Atomgewicht des Antimons, Berlin 1880; im Ausz. dies. Journ. [2] 22, 131) völlig unerwähnt und unberücksichtigt gelassen, obgleich darin neue experimentelle Beweise für die Zahl Sb = 120 beigebracht und zugleich die in den Bestimmungen von Dexter und Kessler (sowie auch von Dumas) untergelaufenen Fehlerquellen nachgewiesen sind. Bei aller Bescheidenheit, mit der ich selbst die kleine Schrift beurtheile, muss ich doch sagen, dass sie in einem Werke, das sich anderweitig so eingehend und gründlich über Grösse und Werth der Atomgewichte verbreitet, nicht ganz unberücksichtigt hätte bleiben sollen.

Auch die letzte ausführliche Veröffentlichung von Cooke (Proc. of the Amer. Acad. Vol. XVII. p. 1 f.; Mai 1881) scheint Hr. Meyer

es mit dem Atomgewichte des Wismuths (nach Dumas = 210) eine ganz ähnliche Bewandtniss habe, ist mir von jeher nicht zweifelhaft erschienen; jetzt ist dies zur Gewissheit geworden, nachdem unlängst die für das Atomgewicht dieses Metalls von mir bestimmte Zahl 208 von berufenster Seite eine vollkommene Bestätigung erfahren hat.

Im vorigen Jahre hat Marignac[1]) die Ergebnisse einer mit der ihm eigenen Meisterschaft ausgeführten Untersuchung über die Atomgewichte des Wismuths, des Mangans, des Zinks und des Magnesiums veröffentlicht. Indem er diese Atomgewichte einer genauen Revision unterwarf, hat er zugleich die Frage zu entscheiden gesucht, ob die genannten Metalle wirklich — wofür sie allgemein gehalten werden —

---

nicht beachtet zu haben, denn er erwähnt nur und bezeichnet ausdrücklich als Cooke's „neueste Arbeit" die vorläufige Mittheilung, die dieser in den Proc., März 1880, gegeben hat, die indess an Zahlennachweisen wesentlich ärmer ist, als seine spätere Veröffentlichung von 1881. Nun räumt zwar Hr. Meyer auch schon unter dem Eindruck dieser vorläufigen Mittheilung von Cooke ein, dass doch wohl das Atomgewicht Sb = 120 vorzuziehen sein dürfte, doch schickt er — um zugleich noch einen leisen Zweifel gegen diese Zahl anklingen zu lassen — die Worte voran: „obschon für letzteres (Sb = 122) die Differenz gegen Arsen von 47 Einheiten zu sprechen scheint."

Ich glaube, Hr. Meyer überschätzt die Bedeutung dieser Differenz von 47 als eines zu Gunsten der Zahl 122 und gegen die Zahl 120 sprechenden Argumentes. Dass zwischen den correspondirenden Gliedern der beiden hier in Betracht kommenden Atomgewichtsreihen eine Differenz liegt, die in der Mehrzahl der Fälle annähernd 47 Einheiten beträgt, ist ja gar nicht zu verkennen; die Regelmässigkeit aber, die hier vorzuliegen scheint, ist doch mehrfach durch starke Abweichungen unterbrochen, so namentlich durch die zwischen den mit so grosser Genauigkeit bestimmten Atomgewichten des Kupfers und des Silbers liegende Differenz von 44,5. Angesichts so gewichtiger Ausnahmen von der Regel dürfte die Differenz 47 nur mit der äussersten Vorsicht zur Controlirung der Atomgewichte heranzuziehen sein; keinenfalls darf man sich durch den Hinweis auf dieselbe für berechtigt halten, auch jetzt noch die Richtigkeit einer Zahl anzuzweifeln, die von einer langen Reihe gründlich geführter experimenteller Beweise gestützt und getragen wird.

[1]) Archives des sciences Phys. et nat. [3] 10, 5—27 u. 193—224. Im Ausz.: Zeitschr. f. analyt. Chem. 23, 120.

einfache Stoffe oder ob sie nicht etwa begleitet sind von kleinen Mengen noch unbekannter, ihnen in den Eigenschaften nahestehender, in den Atomgewichten aber wesentlich von ihnen abweichender Elemente.

Anknüpfend an die bekannte Thatsache, dass die sogenannten Cerit- und Gadolinitmetalle in ihren Verbindungen, besonders in ihren Oxyden eine grosse, ihre Unterscheidung und Trennung sehr erschwerende Aehnlichkeit des Verhaltens zeigen, während in ihren Atomgewichten zum Theil sehr erhebliche Unterschiede hervortreten, hat Marignac die Frage nach der Einfachheit der oben genannten vier Metalle dadurch zu entscheiden gesucht, dass er dieselben aus ihren Lösungen in geeigneter Form der fractionirten Fällung unterwarf und aus jeder einzelnen Fraction das Atomgewicht des betreffenden Metalls besonders bestimmte.

Da mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen war, dass ein etwa vorhandenes fremdes Element nicht in gleichem Verhältniss in die einzelnen Fractionen der Fällung übergehen werde, so liess sich erwarten, dass diese letzteren bei Anwesenheit eines fremden Elementes das Atomgewicht in verschiedener Höhe ergeben würden. Umgekehrt durfte, wenn sämmtliche Fractionen das Atomgewicht gleich gross finden liessen, mit einiger Sicherheit auf die elementare Homogenität des geprüften Metalls geschlossen werden.

In keinem der vier genannten Metalle indess hat Marignac auf dem angedeuteten Wege fremde Stoffe nachzuweisen vermocht. Vielmehr zeigen die in den einzelnen Versuchsreihen von ihm beobachteten Zahlenwerthe untereinander eine Uebereinstimmung, die für die gleiche Zusammensetzung und den gleichen Reinheitsgrad der untersuchten Präparate volle Gewähr bietet.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen über die gehaltvolle Arbeit Marignac's gebe ich im Folgenden nur über den Theil derselben, der sich auf das Atomgewicht des Wismuths bezieht, ein ausführliches Referat.[1])

---

[1]) Auf das Atomgewicht des Mangans, das Marignac gleichfalls bestimmt hat, werde ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd des Handels (von Marquart in Bonn bezogen) wurde mit einer zur vollständigen Lösung nicht ganz hinreichenden Menge Salpetersäure behandelt und so neben einem ungelösten Rest eine möglichst säurefreie concentrirte Lösung von neutralem Wismuthnitrat erhalten. Da in einer solchen, wie ich nachgewiesen habe[1]), arsensaures Wismuthoxyd so gut wie unlöslich ist, so würde, falls das angewandte Subnitrat Arsen enthalten hätte, dies in dem ungelösten Rest hinterblieben sein. Da dieser letztere indess bei der späteren Untersuchung arsenfrei befunden wurde, so konnte auch für die salpetersaure Lösung auf völliges Freisein von Arsen mit Sicherheit geschlossen werden.

Die aus dieser Lösung durch Wasserzusatz bewirkte erste Fällung von basischem Nitrat wog nach dem Auswaschen und Trocknen etwa 30 Grm. Aus dem davon getrennten Filtrat wurde durch einen stärkeren Wasserzusatz eine zweite Fraction gefällt, deren Gewicht 40 Grm. betrug.

Das in Folge der beiden ersten Fällungen voluminös gewordene Filtrat wurde eingedampft, um den grössten Theil

---

In einer meiner Abhandlungen über neue Schwefelsalze (Pogg. Ann. 151, 447) habe ich die Gründe angedeutet, die mich, obschon das Atomgewicht dieses Metalls ziemlich allgemein zu 55 angenommen wird, bisher bewogen haben, an der aus meinen eigenen Bestimmungen (Pogg. Ann. 107, 605) abgeleiteten Zahl 54 festzuhalten. Was mich darin besonders bestärkt hat, waren die von H. Rose in seinen analytischen Beiträgen (Pogg. Ann. 110, 124) gelieferten Zahlennachweise, die entschieden zu Gunsten der Zahl Mn = 54 zu sprechen schienen.

Nachdem indess jetzt — in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben von Berzelius, v. Hauer und Dumas — auch Marignac der mir auf diesem Gebiete als hohe Autorität gilt, das Atomgewicht des Mangans = 55 gefunden hat und nachdem auch Dewar u. Scott (Chem. News 2. March 1883) bei der Analyse des übermangansauren Silberoxyds zu derselben Zahl geführt worden sind, kann ich mich nicht ferner der Ansicht verschliessen, dass meine Bestimmung trotz aller darauf verwendeten Sorgfalt von einem Fehler getroffen worden sein muss, der mich das Atomgewicht zu niedrig finden liess. Die Richtigkeit der Zahl 55 kann nicht mehr in Zweifel gezogen werden.

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 420.

der freien Säure zu verjagen, der Rest wurde darauf in eine grössere Menge Wasser gegossen. Das dabei gefällte Subnitrat (3. Fraction) wog etwa 35 Grm.

Da das aus dem Rest der Flüssigkeit durch Abdampfen und Erhitzen abgeschiedene Wismuthoxyd, dessen Gewicht übrigens nur etwa 10 Grm. betrug, sich bei der Untersuchung nicht rein erwies (es enthielt Spuren von Kieselsäure und Schwefelsäure), so wurde dasselbe nicht weiter benutzt.

Es sind also für den Zweck der weiteren Untersuchung nur drei fractionirte Fällungen — (nicht „sechs verschiedene Fällungen aus derselben Quantität Lösung", wie es in den Berichten der Berl. chem. Ges. Bd. 16, S. 3056 heisst) — bereitet worden.

Das basische Wismuthnitrat wurde durch mässiges Glühen in Wismuthoxyd verwandelt. Mit diesem — (das sich übrigens bei der Prüfung von Salpetersäure völlig frei erwies) — wurden zunächst sechs Reductionsversuche durch Erhitzen in sorgfältig gereinigtem Wasserstoffgas angestellt; doch wurde der Wasserstoff, um mechanischen Verlusten vorzubeugen, nicht als Gasstrom über das Wismuthoxyd hinweggeleitet, sondern vermittelst einer sinnreichen Construction des Apparates nur im Wege der Diffusion zur Wirkung auf das Oxyd gebracht. Von dem aus je einer der drei fractionirten Fällungen herrührenden Oxyde wurden je zwei Proben benutzt.

Die dabei erhaltenen Resultate waren die folgenden:

Vers.	Wismuthoxyd.	Sauerstoff.	Sauerstoff für 100 Oxyd.	Atomgewicht.
I.	2,646	0,273	10,317	208,62
„	6,7057	0,691	10,304	208,92
II.	3,6649	0,3782	10,319	208,58
„	5,8024	0,5981	10,308	208,82
III.	5,1205	0,5295	10,341	208,08
„	5,5640	0,5742	10,320	208,56
		Mittel:	10,318	208,60

Marignac selbst hält indess dieses Resultat nicht für ein hinreichend genaues, vielmehr weist er darauf hin, dass die angewandte Methode eine gewisse Unsicherheit ein-

schliesse und dass sie überdies mit einer Fehlerquelle behaftet sei, unter deren Einfluss das Atomgewicht etwas zu hoch gefunden werden musste. Er sagt darüber wörtlich Folgendes:

„La methode employée présente en effet un grand inconvenient. L'oxygène ne formant guère que la dixième partie du poids de l'oxyde, une erreur très faible sur sa détermination en entraine une dix fois plus forte sur le poids atomique du metal. Aussi remarque-t-on que, bien que les dosages de l'oxygène paraissent assez concordantes, les poids atomiques calculés offrent des différences trop grandes pour qu'on puisse sans scrupule en prendre la moyenne."

Abgesehen von dieser Unsicherheit liegt in der angewandten Methode eine bedenkliche, nur schwer zu umgehende Fehlerquelle. Es bildet sich nämlich im letzten Stadium der Reduction ein schwarzgraues Pulver — ob Wismuthoxydul oder ein Gemenge von Oxyd und Metall, mag dahingestellt bleiben —, welches erst bei gesteigerter Hitze reducirt wird; dabei aber schmilzt das bereits reducirte Metall und kann leicht noch unreducirte Theile umhüllen, die nun der ferneren Einwirkung des Wasserstoffs völlig entrückt sind. Es ist ersichtlich, dass in Folge dessen der Gehalt des Wismuthoxyds an Sauerstoff etwas zu niedrig, der an Metall und also auch das Atomgewicht des Metalls etwas zu hoch gefunden werden muss.

Marignac hat hierauf — und zwar mit sehr günstigem Erfolge — versucht, das Atomgewicht des Wismuths aus dem Gewichtsverhältniss des Wismuthoxyds zu dem daraus erhaltenen neutralen Wismuthsulfat abzuleiten.

Zu diesem Zweck wurde das Wismuthoxyd in Salpetersäure gelöst, die Lösung (aus einer graduirten Röhre) mit einem geringen Ueberschuss von reiner Schwefelsäure versetzt, vorsichtig zur Trockne verdunstet und der Rückstand mässig erhitzt, bis keine schwefelsauren Dämpfe mehr entwichen. Die Verflüchtigung der überschüssigen Schwefelsäure vollzieht sich, wie Marignac ausdrücklich angiebt, mit überraschender Leichtigkeit bei einer noch weit unter der Rothgluth liegenden Temperatur, wobei das Wismuth-

sulfat selbst nicht den geringsten Verlust an Schwefelsäure erleidet. Diese Beobachtung stimmt, wie man sieht, mit der oben S. 238 citirten Angabe von Lagerhjelm, der sich eines ganz ähnlichen Verfahrens bediente, genau überein.

Unerlässlich ist hierbei indess, wie Marignac besonders hervorhebt, die Beobachtung einer Vorsichtsmaassregel, die Lagerhjelm vernachlässigt zu haben scheint. Es muss nämlich das Wismuthsulfat nach dem ersten Erhitzen und Wägen nochmals mit stark verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet und wieder zur Trockne gebracht werden. Es zeigt sich hierbei stets noch eine Gewichtszunahme um einige Milligramme, — Beweis genug, dass sich bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure kleine Mengen von Wismuthnitrat der Zersetzung entzogen hatten. In einigen Fällen zeigte sich sogar nach einer zweiten Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure noch eine ganz schwache Gewichtszunahme.

Auch nach diesem Verfahren wurden sechs Versuche angestellt. Das dabei angewandte Wismuthoxyd war von derselben Darstellung und Qualität wie das zu den oben S. 247 erwähnten Reductions-Versuchen benutzte.

Es wurden folgende Zahlenwerthe beobachtet:

Vers.	Wismuth-oxyd.	Sulfat.	Sulfat für 100 Oxyd.	Atomgewicht (S = 32,06).
I.	2,6503	4,0218	151,749	208,06
„	2,8025	4,2585	151,775	207,94
II.	2,710	4,112	151,734	208,13
„	2,813	4,267	151,688	208,33
III.	2,8750	4,3625	151,739	208,11
„	2,7942	4,2383	151,682	208,36
		Mittel:	151,728	208,16

Die Uebereinstimmung, die diese Zahlen unter einander zeigen, lässt nichts zu wünschen übrig. Etwas auffallend könnte es erscheinen, dass Marignac — entgegen einem bei der Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen vielbewährten Grundsatze — bei allen Versuchen nahezu die gleiche Quantität Wismuthoxyd angewendet hat. Doch mag es im vorliegenden Falle schwierig sein, bei Anwendung erheblich grösserer Substanzmengen mit gleicher Sicherheit

wie im kleineren Maassstabe eine gleichmässige Zersetzung des Wismuthnitrats herbeizuführen.

Marignac schliesst den auf das Atomgewicht des Wismuths bezüglichen Theil seiner Abhandlung mit den Worten:

„En resumé, ces experiences prouvent que les précipitations fractionnées de l'azotate de bismuth par l'eau ne séparent point des produits différents les uns des autres; de plus, dans les limites d'exactitude que je puis leur attribuer, elles confirment le poids atomique du bismuth, 208, déterminé par M. Schneider."

Endlich sind noch die auf das Atomgewicht des Wismuths bezüglichen neueren Versuche von Löwe[1]) zu erwähnen. Zwar sind deren nur zwei angestellt worden, doch verdienen dieselben umsomehr Beachtung, als Löwe auf die Reinigung des benutzten Wismuths sichtbar grosse Sorgfalt verwendet hat. Er fällte dasselbe aus einer mit Glycerin versetzten alkalischen Wismuthlösung unter Kochen durch Traubenzucker, nachdem zuvor die durch letzteren schon in der Kälte fällbaren Metalle abgeschieden waren. Der reducirte Wismuthschwamm wurde nach dem Auswaschen (zuletzt mit stark verdünnter Schwefelsäure) und nach dem Trocknen unter Kienruss zusammengeschmolzen.

Von dem so erhaltenen Metall wurden zwei Portionen und zwar 11,309 resp. 12,277 Grm. (durch Lösen in Salpetersäure, vorsichtiges Abdampfen in einer (zuletzt bedeckten) Platinschale und Erhitzen des trocknen Rückstandes bis zum Schmelzen) in Wismuthoxyd verwandelt. Die erhaltenen Oxydmengen betrugen 12,616 resp. 13,694 Grm. Daraus berechnet sich das Atomgewicht des Wismuths im Mittel zu 207,36 (für H = 1) und zu 207,88 (O = 16).

Das Resultat stimmt also mit den von mir und von Marignac erhaltenen Zahlen nahezu überein und kann immerhin als eine Bestätigung für diese angesehen werden.

So darf denn wohl die Frage nach der wahren Grösse

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 498.

des Wismuthatoms als endgültig entschieden und abgeschlossen betrachtet werden.

Da nun aber das Atomgewicht des Wismuths unbestritten = 208 (bezw. 207,5) ist und das des Antimons ebenso unbestritten = 120, so darf hierin gewiss ein erneuter Beweis für die Gesetzmässigkeit der Differenz von etwa 88 Einheiten gefunden werden, die zwischen den correspondirenden Gliedern der beiden mit Antimon bezw. Wismuth abschliessenden Atomgewichtsreihen zu bestehen scheint.

Erst nachdem das Manuskript zu der vorliegenden Abhandlung für den Druck fast völlig fertig gestellt war, habe ich von der Schrift von Sebelien: „Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte" und von dem darin (S. 170—176) gegebenen Referate über das Atomgewicht des Wismuths Kenntniss erhalten. Da ich indess den Gegenstand unter verschiedenen Gesichtspunkten beleuchtet habe, denen in der genannten Schrift nicht Rechnung getragen ist, und da ferner in der letzteren über die Arbeit von Marignac nur ziemlich kurz und weit kürzer berichtet ist, als mir bei der Wichtigkeit des Gegenstandes geboten zu sein schien, so habe ich mich nicht veranlasst gefunden, von der Veröffentlichung der vorliegenden Abhandlung Abstand zu nehmen.

Berlin, im October 1884.

Ueber den Goldpurpur;

von

Max Müller.

Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.

Die Entdeckung des Goldpurpurs wird allgemein Andreas Cassius und seinem Sohne in Leiden zugeschrieben, weshalb auch das Präparat den Namen „Cassius'scher Purpur" erhalten hat. Indessen schon lange vor Cassius waren, wie unzweifelhaft erwiesen, Glauber, Basilius Valentinus und Kunkel in dem Besitze des Geheimnisses, aus Gold- und Zinnpräparaten intensiv roth gefärbte Niederschläge zu bereiten. Die Traditionen der Zechliner Glashütte, welche Kunkel z. Zt., als sich dieselbe noch auf der Pfaueninsel bei Potsdam befand, längere Zeit hindurch leitete, ergaben, dass er sich zur Erzeugung des prachtvollen Rubinglases, dessen Herstellung er seiner Zeit nur allein beherrschte, des zinnhaltigen Goldpurpurs bediente.

Kunkel hielt jedoch auf strengen Befehl des grossen Kurfürsten, der das rothe Glas sehr schätzte, seine Erfahrungen ängstlich geheim. In seinem Buche Ars vitriaria, 1679, pag. 192, erwähnt er daher auch nur: dass er das rothe oder Rubinglas herzustellen verstehe und die Bereitung mitzutheilen gerne bereit wäre, — „wann es nicht vor eine so sonderbare Rarität von meinem Gn. Kurfürsten und Hn. gehalten würde."

Andreas Cassius war der Erste, welcher 1685 eine allerdings nur unvollkommene Beschreibung zur Herstellung des Goldpurpurs der Veröffentlichung übergab.[1])

Seit dieser Zeit haben sich, da der Purpur geschätzte Anwendung zur Fabrikation des rubinrothen Glases, sowie zur Herstellung prachtvoll rother Schmelzfarben, zur Decoration von Glas und Porzellan und zur Bereitung rother

[1]) Cassius, De Auro 1685, S. 165.

Emaillen, gefunden, zahlreiche Chemiker mit dem interessanten Präparate beschäftigt. Vielfach war man bestrebt, die Herstellungsmethoden zu verbessern; denn die Präparation eines besonders feurigen Purpurs, sowie hauptsächlich die Wiedergewinnung eines in seinen Eigenschaften stets gleichen Präparates, ist ausserordentlich schwer.

Sehr unklar sind auch die Ansichten über die Constitution des Goldpurpurs. Während einige Forscher der Ansicht zuneigen, das färbende Princip sei nichts weiter als fein vertheiltes metallisches Gold, kommen wieder andere auf Grund zahlreicher Versuche zu dem Schlusse, dass hier eine complicirte Sauerstoffverbindung des Goldes mit dem Zinn vorliege. Durch die angestellten und mitgetheilten Versuche ist jedoch weder für die eine noch für die andere Annahme ein zwingender, experimenteller Beweis erbracht. —

Zur Herstellung des Goldpurpurs bedient man sich nach allen über diesen Gegenstand gegebenen Vorschriften einer neutralen Goldchlorid- und einer Zinnchlorür-Lösung, die aber — und das ist unerlässliche Bedingung — eine gewisse Menge Chlorid enthalten muss. Nur in dem Verhältnisse zwischen Zinnchlorür und Zinnchlorid, dem Grade der Verdünnung und der Art der Bereitung der Lösungen, weichen die sehr verschiedenen Vorschriften von einander ab.

Die Lösung von reinem Zinnchlorid, mit einer Goldchloridlösung versetzt, giebt keinen Niederschlag. Fügt man dahingegen zu einer Zinnchlorürlösung Goldchlorid, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher neben viel Gold geringe Mengen Zinn enthält. War die Zinnsolution stark verdünnt, so beobachtet man das Entstehen eines zinn- und goldhaltigen purpurfarbigen Niederschlags. Bedient man sich jedoch einer sauren Zinnchlorürlösung, die absolut frei von Chlorid ist, und tröpfelt man im Wasserstoffstrome eine ausgekochte Goldlösung hinzu, so enthält — wie ich durch verschiedene Versuche constatirt — der sich abscheidende braune Niederschlag kein Zinn, sondern besteht nur aus reinem fein vertheilten metallischen Golde.

Golfier Besseyre[1]) will einen intensiv indigblauen Goldpurpur durch Vermischen einer erwärmten salpetersäurehaltigen Zinnchlorürlösung mit Goldchlorid erhalten haben. Verfährt man genau nach den Angaben Besseyre's so resultirt auf Zusatz von Goldchlorid zu der Zinnlösung eine im durchfallenden Lichte intensiv blaue Flüssigkeit, welche aber das Licht schmutzigbraun reflectirt. Der langsam zu Boden sinkende Niederschlag, durch öfteres Decantiren ausgewaschen und auf einem Objectgläschen in dünner Schichte ausgebreitet und zur Trockne gebracht, erscheint im durchfallenden Lichte tiefblau, zeigt aber, wenn die Lichtstrahlen reflectirt in's Auge gelangen, deutlichen Metallreflex und an denjenigen Stellen, wo mittels eines Achats ein schwacher Druck ausgeübt wurde, die unverkennbare Goldfarbe. — Diese Erscheinungen deuten unzweifelhaft darauf hin, dass hier, trotz eines geringen Zinnoxyd-Gehaltes, kein eigentlicher Purpur, sondern nur Gold in der feineren Vertheilung vorliegt, wie man es beispielsweise durch Oxalsäure aus saurer Lösung bei entsprechender Verdünnung und Temperatur niederschlagen kann.

Buisson[2]) fügt zu einer Zinnlösung, welche auf 1 Theil Zinnchlorür 2 Theile Zinnchlorid enthält, 1 Theil Goldchlorid und erhält so einen brillanten purpurfarbenen Niederschlag. Bei Anwendung grösserer Mengen Zinnchlorid soll nach seinen Versuchen die Farbe roth bis violett ausfallen, ein Ueberschuss von Zinnchlorür aber gelbe, blaue, grüne oder goldgelbe Nüancen ergeben.

Es ist schwierig, durch Abwägen bez. durch Auflösen bestimmter Mengen Zinn in Königswasser resp. Salzsäure eine Lösung zu bereiten, in welcher Zinnchlorür und Zinnchlorid in einem bestimmten Verhältnisse enthalten sind. Eine verdünnte Lösung von Zinnchlorür oxydirt sich leicht und ändert die Zusammensetzung von Tage zu Tage. Fuchs[3]) empfiehlt daher eine Lösung von Zinnsesquichlorid

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 10, 261.
[2]) Dingler's polyt. Journ. 88, 297.
[3]) Dies. Journ. 5, 318.

(Sn_2Cl_6) zu verwenden, welche man mit Leichtigkeit erhält, sobald eine Lösung von Eisenchlorid mit Zinnchlorür so lange versetzt wird, bis das Gemisch die braune Farbe verloren und grünlich geworden ist:

$$Fe_2Cl_6 + Sn_2Cl_4 = Fe_2Cl_4 + Sn_2Cl_6.$$

In dieser Lösung ist demnach auf 2 Moleküle Zinnchlorid ($SnCl_4$) 1 Molekül Zinnchlorür (Sn_2Cl_4) enthalten, was einem Gewichtsverhältnisse von nahezu 1,9:1,5 entspricht. Die so erhaltene Flüssigkeit fügt Fuchs tropfenweise zu einer neutralen, stark verdünnten Goldlösung und erhält auf diese Weise einen, hohen Anforderungen entsprechenden Purpur.

Capaun[1]) lobt die Methode von Fuchs und giebt genaue Angaben, wie man am besten manipulirt: Eine Lösung von Eisenchlorid, officinell unter dem Namen: Liquor ferri sesquichlorati, wird mit 3 Theilen Wasser verdünnt und hierzu eine Lösung von Zinnchlorür — 1 Theil kryst. Salz in 12 Theilen Wasser — so lange hinzugefügt, bis die Mischung eine grüne Farbe angenommen hat. Man bereitet nun eine Lösung von neutralem Goldchlorid, so verdünnt, dass in 360 Ccm. 1 Grm. met. Gold enthalten ist und fügt von der eisenhaltigen Zinnsesquichloridlösung unter Umrühren tropfenweise so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht.

Bolley[2]) hält das Zinnsesquichlorid gleichfalls für das geeignetste Zinnpräparat zur Herstellung des Goldpurpurs. Er schlägt aber vor, als Ausgangspunkt für die Zinnlösung das Pinksalz ($SnCl_4, 2NH_4Cl$) zu verwenden, da dieses leicht zu beschaffen, von constanter Zusammensetzung und somit in der Hand des Empirikers das geeignetste Präparat sei. Er erwärmt eine Lösung von 10 Theilen Pinksalz in 40 Theilen Wasser mit 1,07 Theilen Stanniol. Nach Lösung des Zinnes fügt er noch 140 Theile Wasser hinzu und erhält so eine Flüssigkeit, in welcher Zinnchlorür und Zinnchlorid im Verhältnisse des Zinnsesquichlorids enthalten sind.

---

[1]) Dies. Journ. 22, 152.

[2]) Dingler's Journ. 83, 51.

$$(SnCl_4.2NH_4Cl)_3 + Sn = (Sn_2Cl_6)_2 + (NH_4Cl)_6.$$

Bolley bereitet dann eine Lösung von 1,34 Theilen Gold in Königswasser, dampft zur Entfernung der überschüssigen Säure ab und verdünnt mit 500 Theilen Wasser. Die Zinnlösung wird in die Goldlösung gegossen, und das Gemisch schwach erwärmt. Es sollen so nach dem Trocknen des Purpurs bei 100° 4,92 Theile erhalten werden. Der Purpur würde somit 27,2 % metall. Gold enthalten.

Das Pinksalz eignet sich in der That vorzüglich zur Herstellung des Goldpurpurs, denn man kann durch Auflösen grösserer oder geringerer Mengen Stanniol das Verhältniss zwischen Chlorid und Chlorür beliebig variiren und so die verschiedensten Nüancen des Purpurs bereiten.

Wächter,[1]) dem bedeutende praktische Erfahrungen zur Seite stehen, stellt die Zinnlösung wieder durch einfaches Vermischen von Zinnchlorür und Zinnchloridsolution her.

Auf eigenthümliche Weise entsteht ferner der Purpur noch, wenn bestimmte zinn-, gold- und silberhaltige Legirungen mit Salpetersäure behandelt werden. Während das Silber in Lösung geht, hinterbleibt das Zinn — als Zinnsäure — mit dem Golde in Form eines schwammigen purpurfarbenen Rückstandes. Man schmilzt die einzelnen Metalle unter einer Boraxdecke zusammen, um einer Oxydation des Zinns vorzubeugen. Zu sich eignenden Legirungen sind sehr verschiedene Vorschriften gegeben worden:

Gold.	Zinn.	Silber.
10	5	40
10	17,5	75
10	250	5000

Der auf diese Weise bereitete Purpur ist dichter als der auf nassem Wege gewonnene, er ist um so lockerer, je reicher die Legirung an Silber war.

Wer je Goldpurpur durch Vermischen von Gold- und Zinnlösungen dargestellt hat, der wird die unangenehme Er-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 58, 116.

fahrung gemacht haben, dass sich der Niederschlag ungeheuer langsam zu Boden setzt und kaum zu filtriren ist. Man hat daher vorgeschlagen, das Absetzen durch Zusatz von Salzlösungen (Kochsalz, Chlorammonium etc.) zu beschleunigen. Man erreicht hierdurch den Zweck jedoch nur unvollkommen. Weitaus am schnellsten gelangt man zum Ziele, wenn, nach Otto[1]), der Flüssigkeit einige Tropfen conc. Schwefelsäure zugefügt werden. Es tritt fast augenblicklich ein scheinbares Gerinnen des Niederschlags ein, der sich alsbald schnell zu Boden setzt und durch Decantation ausgewaschen werden kann.

Unter dem Mikroskope stellt sich der nach den verschiedenen Methoden dargestellte Purpur als ein durchaus gleichmässig roth gefärbter, amorpher Körper dar. Trotzdem ergaben die Analysen die grössten Differenzen. Selbst der nach derselben Methode, nur zu verschiedenen Zeiten bereitete Purpur kann ausserordentlich verschieden zusammengesetzt sein. Es würde zu weit gehen, hier die verschiedenen Analysen aufzuführen, welche von Proust, Berzelius Buisson, Gay-Lussac, Oberkampf, Figuier, J. C. Fischer u. A.[2]) veröffentlicht worden sind. Dieselben schwanken im Goldgehalte in ihren äussersten Grenzen zwischen 24 und 79,42%. Buisson wies sogar einen Chlorgehalt von 5,2% nach. Ich analysirte zwei, zu verschiedenen Zeiten nach der Methode von Bolley hergestellte Purpure und constatirte in dem einen Falle 28,1, in dem anderen Falle 35,2% met. Gold.

Die Ansichten über die Form, in welcher das Gold in dem Purpur enthalten ist, gehen bei den verschiedenen Forschern weit auseinander. Der Meinung, dass fein vertheiltes metallisches Gold die rothe Farbe des Purpurs bedinge, sind die Chemiker: Buisson, Gay-Lussac, Kaffl, Marcadieu, Proust, Larzeau, J. C. Fischer und Debray, während Berzelius, Buchner, Clarke, Desmarest, Figuier, A. W. Fischer, Fuchs, Leutin,

[1]) Graham-Otto, 4. Aufl., III. Abtheil., S. 905.
[2]) Gmelin-Kraut, 4. Aufl., III. Bd., S. 1045.

Oberkampf, Robiquet, Schweigger-Seidel und Strecker aus ihren Versuchen den Schluss ziehen, der Goldpurpur enthalte das Gold in oxydirtem Zustande. Die zahlreichen Vertreter letzterer Ansicht weichen in ihren Anschauungen über die nähere Zusammensetzung des Purpurs sehr wesentlich von einander ab.

Berzelius macht auf das eigenthümliche Verhalten des Goldpurpurs, beim Erhitzen keinen Sauerstoff abzugeben, aufmerksam, giebt aber trotzdem eine Formel, in welcher er sich das Gold mit Sauerstoff verbunden denkt.

$$Au_2O_2 . 2Sn_2O_3 . 4H_2O.$$

Berzelius glaubt, beim Erhitzen verlaufe der Process nach folgender Gleichung:

$$Au_2O_2, 2Sn_2O_3 = Au_2 + 4SnO_2.$$

Er erklärt somit durch einen molekularen Platzwechsel des Sauerstoffs die auffällige Thatsache, dass beim Erhitzen keine Gasart auftritt.

Auch Desmarest nimmt die Verbindung Au_2O_2 (Goldoxydul) an, obgleich nach seinen Versuchen, Salzsäure dem Purpur kein Gold entzieht. Letzteres müsste ja im Sinne nachstehender Gleichung erfolgen:

$$3Au_2O_2 + 12HCl = 4AuCl_3 + Au_2 + 6H_2O.$$

Auch die Ansichten von Fuchs stimmen so ziemlich mit der von Berzelius überein, nur denkt er sich die färbende Verbindung, Goldoxydoxydul-Zinsesquioxyd, noch mit Zinnsäure und Wasser verbunden:

$$Au_2O_2 . 2Sn_2O_3 + 2SnO_2 . 6H_2O.$$

Schweigger-Seidel gelangt durch seine Versuche zu dem Resultate, dass der Goldpurpur als zinnsaures Goldoxydul und zinnsaures Zinnoxydul mit Zinnoxyd und Wasser verbunden zu betrachten sei. Er stellt folgende Formel auf:

$$SnO3SnO_2 . Au_2O + [2SnO_2, 6HO.$$

Andere Forscher, deren specielle Ansichten hier wiederzugeben, zu weit führen würde, gelangen zu ähnlichen Schlüssen. Sie nehmen im Purpur entweder die Verbindung Au_2O_2 (Goldoxydoxydul) oder Au_2O (Goldoxydul) an,

erbringen aber für ihre Anschauungen nicht den geringsten experimentellen Beweis. Figuier behauptet zwar, dass Goldoxydul und Goldpurpur ein und dieselbe Farbe besitzen. Es ist dies jedoch eine Annahme, die von keiner Seite Bestätigung erfahren hat und als eine durchaus irrige zu bezeichnen ist. — Offenbar haben die verschiedenen Chemiker irgend einen, nach einer beliebigen Methode hergestellten Goldpurpur der Analyse unterworfen und aus den erhaltenen analytischen Daten eine ihrer vorgefassten Meinung entsprechende Formel construirt. Dieselben entbehren nicht nur jeden experimentellen Beweises, sondern das längst bekannte chemische Verhalten des Goldpurpurs spricht a priori für ihre Unwahrscheinlichkeit. Dieselben Thatsachen, welche zahlreiche Chemiker zur Aufstellung complicirter Formeln für die Constitution des Goldpurpurs veranlassten, waren für andere wieder zwingend, um die Ansicht zu vertreten, die Farbe sei durch metallisches Gold bedingt. Indessen haben die mitgetheilten Versuche noch längst nicht Beweiskraft genug, um letzterer Anschauung die allgemeine Geltung zu verschaffen.

Es waren mithin neue Untersuchungen nothwendig, um die viel discutirte Frage über die Constitution des Goldpurpurs zu klären.

Wie schon oben erwähnt, dient der Goldpurpur zur Herstellung rothen Rubinglases, sowie zur Fabrikation rother Schmelzfarben etc. Zu letzterem Zwecke ist der zinnhaltige Purpur noch heute unbedingt nothwendig, welcher in geeigneter Weise mit leicht schmelzenden Flüssen gemischt, die den Zwecken entsprechende Farben ergiebt. Das Goldrubinglas hat man jedoch mit anderen Goldpräparaten ebenso sicher und schön herzustellen gelernt, wie dieses mit dem besten Purpur nur irgend möglich ist. Man glaubte früher, dass die rothe Farbe des Glases durch den Goldpurpur selbst bedingt sei und dieserhalb wagt z. B. Fuss[1]), der nicht direct den Purpur verwendete, in seinen 1836 veröffentlichten Vor-

[1]) Dingler's polyt. Journ. 60, 284.

schritten doch nicht das Zinn wegzulassen, um beim Schmelzprocesse des Glases die Bildung dieses Körpers zu ermöglichen. — Splittgerber[1]) schlägt im Jahre 1844 vor, die bleihaltigen Glasflüsse nur mit Goldchlorid zu befeuchten und niederzuschmelzen, wie dieses schon lang hergebrachter Gebrauch der böhmischen Glashütten war. Heute bedient man sich wohl überall da, wo Goldrubinglas hergestellt wird, des Goldchlorids und schmilzt, ohne jede Spur von Zinn oder Zinnpräparaten, sowohl bleihaltigen, wie auch bleifreien Rubin. Es ist somit unzweifelhaft, dass die durch Gold hervorgerufene Rothfärbung des Glases in keinem Zusammenhange mit dem Zinn oder Verbindungen desselben steht.

Der Verfasser[2]) hat in einer 1871 veröffentlichten Arbeit durch eine Reihe von Versuchen dargethan, dass die rothe Farbe des Rubinglases von darin gelöstem metallischen Golde bedingt ist.

Die rothe Farbe des Purpurs, wie auch des Rubinglases, kann man entweder durch die Existenz einer rothen allotropischen Modification des Goldes erklären, oder man kann annehmen, sie sei dem Golde in der allerfeinsten Vertheilung eigenthümlich. Letzteres scheint mir die einfachste und ungezwungenste Erklärung zu sein. Man hat vielfach nach der rothen Modification des Goldes gesucht und J. C. Fischer[3]) glaubt dieselbe gefunden zu haben, als er eine sehr verdünnte Goldchloridlösung mit Oxalsäure versetzte und auf 30°—40° erwärmte. Er erhielt so ein höchst zartes, an die Wände der Porzellanschale sich anhängendes rothes Pulver, welches feucht mit frisch gefälltem Zinnoxyd gemischt, ein dem Goldpurpur ganz ähnliches Präparat lieferte. Was Fischer hier für eine allotropische Modification des Goldes hält, ist nichts weiter als metall. Gold in unendlich zarter Zertheilung. Gold in so geringer Dicke, wie dieses auf mechanischem Wege durch Auswalzen nicht zu erreichen, ist durchsichtig und zwar lässt es nur die rothen

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. 92, 40.
[2]) Das. 201, 117.
[3]) Das. 182, 38.

Lichtstrahlen hindurch.[1]) Man kann sich hiervon leicht durch folgendes Experiment überzeugen. Ein bekanntes, zu Decorationszwecken von Porzellan und Glas sehr geschätztes Präparat ist das sogen. Glanzgold. Es ist dieses eine dunkelbraune, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche, in dünner Schichte auf den zu verzierenden Gegenstand aufgetragen, nach dem Erhitzen bis zur Rothgluth eine äusserst dünne hochglänzende Vergoldung hinterlässt. Die Vergoldung ist so dünn, dass auf $1\frac{1}{4}$ □ Mtr. nur ein Grm. Gold kommt. Verdünnt man besagtes Glanzgold mit eingedicktem Terpentinöl auf etwa das 10—15fache des Volumens und bestreicht man hiermit eine Porzellantafel und erhitzt diese in der Muffel, so erscheint nach dem Erkalten das Porzellan gleichmässig roth lasirt, nur wenn man das Licht von der Oberfläche im bestimmten Winkel reflectirt zum Auge gelangen lässt, nimmt man noch einen deutlichen Metallreflex wahr. Das Gold liegt in diesem Falle so ausserordentlich dünn auf der Oberfläche des Porzellans — etwa 15 □ Mtr. Fläche enthalten erst 1 Grm. Gold — dass es durchsichtig geworden ist. Das Licht muss die dünne Goldschicht zweimal passiren, da es erst von der Oberfläche des Porzellans reflectirt ins Auge gelangt. Darum erscheint auch eine mit derselben Flüssigkeit überzogene und dann der Rothglühhitze ausgesetzte Glastafel bei durchfallendem Lichte nicht so intensiv roth gefärbt, wie der Porzellanscherben.

Derartige Präparate haben übrigens in der Praxis zur Decoration des Porzellans längst Eingang gefunden; es sind die sogenannten Goldlustres.

Wenn nun der Goldpurpur wirklich nicht als chemische Verbindung angesprochen werden darf, sondern die rothe Farbe lediglich durch äusserst fein vertheiltes metallisches Gold bedingt ist, so müssen auch mit Gold und den verschiedenartigsten anderen Körpern dem Cassius'schen Purpur ähnliche oder gleiche Präparate herzustellen sein.

---

[1]) Die bekannte Thatsache, dass ein dünn ausgewalztes Goldhäutchen bei durchfallendem Lichte grün erscheint, hat sicherlich nur Interferenzerscheinungen zur Ursache.

Ich habe in dieser Richtung ausgedehnte Versuche angestellt und bin zu überraschenden Resultaten gelangt, die nicht nur von theoretischem Interesse, sondern auch von bedeutendem praktischen Werthe sind und die fabrikativ noch immerhin schwierige und unsichere Herstellung des Goldpurpurs in andere Bahnen lenken.

Ich versuchte zuerst einen Goldpurpur mit Magnesiumoxyd, anstatt mit Zinnoxyd, herzustellen, da jenes eine ausgesprochene Base und nicht wie dieses eine Säure ist.

Versetzt man in Wasser aufgeschlämmtes Magnesiumoxyd (käufliche Magnesia usta) mit einer Goldchloridlösung und erwärmt unter Umschwenken kurze Zeit bis nahe dem Siedepunkte des Wassers, so wird aus der Flüssigkeit quantitativ alles Gold als Oxyd durch die Magnesia gefällt, die in äquivalenter Menge als Chlormagnesium in Lösung geht. Das ausgeschiedene Goldoxyd oder auch eine Verbindung von Goldoxyd mit der Magnesia (goldsaure Magnesia) lagert sich, wie der Augenschein und das mikroskopische Bild lehrt, ganz gleichmässig auf die überschüssige, nicht in Action getretene Magnesia ab, diese schwach gelb färbend. Filtrirt man nun, so resultirt nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwach gelbgefärbtes lockeres Pulver, welches im Trockenschranke schon an der Oberfläche einen schwach röthlichen Schein angenommen hat. Wird das Pulver im Platintiegel auf Rothglühhitze gebracht, so verliert die hydratische Magnesia das chemisch gebundene Wasser und das Goldoxyd seinen Sauerstoff, in metallisches Gold dabei übergehend. Da nun bei entsprechendem Ueberschuss von Magnesia das Gold in zartester Vertheilung hinterbleiben d. h. die Magnesiakörnchen mit einer ideal dünnen Goldschicht umkleidet werden müssen, so erscheinen diese aus demselben Grunde roth, wie nach oben mitgetheilten Versuchen die dünn vergoldete Porzellanplatte roth erscheint. Es ist in der That sehr überraschend, mit welcher Schnelligkeit sich die Röthung durch die ganze Masse hindurch vollzieht und wie intensiv selbst die geringsten Mengen Gold noch zu färben vermögen. Man erhält bei richtig gewählten Verhältnissen Magnesia-Gold-Purpure von einem Feuer und

einer Intensität der Färbung, wie dieses die nach dem alten Verfahren hergestellten Zinn-Goldpurpure niemals zeigen. Nach dem beschriebenen Verfahren bereitete Magnesia-Goldpurpure zeigen bei 25% Goldgehalt eine satte carminrothe Färbung, aber selbst bei einem Goldgehalt von 0,1% ist eine rosa Färbung noch deutlich wahrnehmbar. Ueberraschend ist das bei auffallendem Lichte betrachtete mikroskopische Bild. Man sollte meinen, dass bei einem verhältnissmässig so rohen Verfahren sich neben gefärbten Magnesiatheilen auch ungefärbte und nur theilweise gefärbte zeigen müssten. Aber das gerade Gegentheil ist der Fall. Mag man auch bei der Herstellung noch so schnell und flüchtig verfahren, mag der Goldgehalt hoch oder sehr gering sein, man entdeckt mit Hülfe des Mikroskops keinerlei Unregelmässigkeiten der Färbung; sämmtliche Magnesiatheilchen sind absolut gleichmässig gefärbt. Viele Chemiker würden, dem mikroskopischen Bilde allein nach urtheilend, auf eine in allen Theilen gleichmässige Verbindung nicht aber auf eine in einfachster Weise erzielte oberflächliche Färbung schliessen.

Ich habe nun, um die Abstufungen der Färbung der Magnesia-Goldpurpure kennen zu lernen, solche mit dem verschiedensten Goldgehalte hergestellt. Ich verfuhr dabei in folgender Weise:

Durch Auflösen einer abgewogenen Menge chemisch reinen Goldes in Königswasser, vorsichtiges Abdampfen der Lösung bis zur Krystallisation und Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen wurde eine Goldlösung von bekanntem Gehalte — beiläufig 100 Ccm. = 1 Grm. Gold enthaltend — hergestellt. Sodann wurde eine Quantität Magnesia (Magnesia usta) mit kaltem Wasser zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit aufgeschlämmt, von der Goldlösung eine entsprechende Menge hinzupipettirt und nach dem Umschwenken das Ganze auf dem Wasserbade bis nahe dem Siedepunkte, etwa 5 Minuten erhitzt, wobei der Kolben in steter Bewegung gehalten wurde. Nach dem Filtriren und Auswaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat nicht mehr auf Silber-Solution reagirte, wurde der Rückstand bei 110° ge-

trocknet und schliesslich im Platintiegel über dem Bunsen-Brenner geglüht.

Da Goldchlorid mit Magnesia bei Gegenwart von Wasser sich im Sinne folgender Gleichung:

$$3\,MgO + 2\,AuCl_3 + 3\,H_2O = 3\,MgCl_2 + 2\,Au(OH)_3$$

umsetzt, also eine gewisse Menge Magnesia an Chlor gebunden in die Lösung eingeht, so muss man, wenn es sich darum handelt, ein Präparat von genauer Zusammensetzung herzustellen, hierauf Rücksicht nehmen. Um beispielsweise einen Magnesia-Goldpurpur von 20 % Goldgehalt zu bereiten, sind auf 20 Grm. Gold als Chlorid nicht 80 Grm. Magnesia nsta, sondern rund 84 Grm. zu nehmen.

Die so hergestellten Magnesia-Goldpurpure haben bei verschiedenem Goldgehalte etwa das nachfolgende Aussehen:

33⅓	%	Gold	braunroth (offenbar schon Gold in compacterer Form enthaltend),
25	„	„	dunkelcarminroth,
20	„	„	sattcarminroth,
10	„	„	hellcarminroth,
5	„	„	sehr sattes Rosa,
3	„	„	rosa,
1	„	„	lichtrosa,
0,2	„	„	zartes Rosa,
0,1	„	„	sehr deutlich wahrnehmbarer rother Schein.

Bei noch geringerem Goldgehalte wird die Röthung nur dann unzweifelhaft erkannt, wenn man ungefärbte Magnesia zum Vergleiche daneben betrachtet.

Ich habe wohl fast 100 Präparate mit verschiedenem Goldgehalte hergestellt und mich überzeugt, dass bei fallendem Goldgehalte die Färbung ganz gleichmässig abnimmt. Als unerlässliche Bedingung hat es sich erwiesen, die goldoxydhaltige Magnesia vor dem Glühen durch sorgfältiges Auswaschen von allen Chlorverbindungen zu befreien; unterlässt man dieses, so resultirt ein weit hellerer Purpur und zwar um so heller, je mehr Chlorverbindungen noch vorhanden waren. Vielleicht sublimirt in diesem Falle ein Theil des Goldes als Goldchlorid. Debray hat ja die Sublimations-

fähigkeit des $AuCl_3$ nachgewiesen. Letzteres kann sich ja bilden durch Wechselzersetzung der aus $MgCl_2 + Mg(OH)_2$ durch Erhitzen frei werdenden Salzsäure und dem vorhandenen Goldoxyd. Experimentell habe ich in dem so entstandenen helleren Purpur allerdings einen geringen Goldgehalt noch nicht nachgewiesen, es erübrigt dieses noch zu thun und werde ich seiner Zeit auf die Erklärung dieser auffälligen Erscheinung zurückkommen.

Obzwar ich schon glaube, dass Niemand die mitgetheilten Versuche und Resultate anders interpretiren wird, als dass das Gold als solches die rothe Farbe bedingt, so habe ich doch, um in jeder Beziehung sicher zu sein, noch eine Reihe anderer Versuche angestellt, um die Möglichkeit einer hier ja nur vorliegen könnenden Sauerstoffverbindung des Goldes auszuschliessen.

Die nach erörtertem Verfahren hergestellte goldoxydhaltige Magnesia wurde nicht unter Luftzutritt erhitzt, um die rothe Farbe zu entwickeln, sondern in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase in einem Strome Wasserstoffgas geglüht. Aber auch in diesem Falle, wo doch sicher jede Sauerstoffverbindung des Goldes Zersetzung erlitten hätte, kam die rothe Farbe in gleicher Intensität zum Vorschein. Es zeigte sich nur ein Unterschied in der Nüance. Während beim Glühen unter Luftzutritt ein reines Roth sich entwickelte, resultirte hier ein stark in's Violette spielendes Roth. Ein Erhitzen im Leuchtgasstrome ergab ein ganz ähnliches Resultat, auch als die goldoxydhaltige Magnesia mit Oxalsäure gemischt und unter Luftabschluss geglüht wurde, resultirte ebenfalls ein violettrother Purpur.

Nach Abschluss der mitgetheilten Versuche unternahm ich es, den 10proc. Magnesia-Goldpurpur in grösserer Menge darzustellen, theils um die event. Schwierigkeiten bei fabrikmässiger Herstellung kennen zu lernen, theils um seine Verwendbarkeit für die Praxis, d. h. zur Herstellung von Schmelzfarben, zu prüfen.

Circa 200 Grm. der gut ausgewaschenen und getrockneten goldoxydhaltigen Magnesia wurden in einer Porzellanschale in der durch Cokes geheizten Chamotte-Muffel zum

Glühen erhitzt. Eine nach etwa 30 Minuten herausgenommene Probe ergab, dass die Entwicklung der rothen Farbe correct von aussen nach innen erfolgte. Die Muffel wurde nun stärker erhitzt und nach ferner einer Stunde das Feuer unterbrochen. Nach dem Herausnehmen der Schale zeigte sich die überraschende Thatsache, dass der Inhalt vollkommen weiss geworden war. Der Versuch mit einer kleinen Probe unter denselben Verhältnissen wiederholt, ergab das gleiche Resultat; es wurde aber in diesem Falle analytisch constatirt, dass der Goldgehalt, wie beabsichtigt, 10 % betrug, es war demnach ein Goldverlust nicht eingetreten.

Offenbar hatte sich durch die erhöhte Temperatur, die dem Schmelzpunkte des Goldes nahe lag, und die Dauer der Einwirkung derselben das Gold zu compacteren Theilchen zusammengezogen, und war somit die Bedingung der Rothfärbung aufgehoben. Es ist demnach bei Herstellung des Magnesia-Goldpurpurs darauf zu achten, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt und nicht länger als nöthig andauert.

Zur Herstellung von Schmelzfarben sind die verschiedenen Magnesia-Goldpurpure sehr gut zu verwenden. Versuche, welche ich selbst unternommen, und solche, die von grösseren Fabriken ausgeführt wurden, haben sehr gute Resultate ergeben.

Die günstigen Ergebnisse, welche ich mit der Magnesia erhalten, liessen vermuthen, dass auch mit Kalk und Baryt Aehnliches zu erreichen sein werde.

Bei dem Versuche, einen Kalk-Goldpurpur in derselben Weise darzustellen, wie dieses bei der Magnesia angegeben, ergab sich als Resultat, dass ein 10 % goldhaltiger Kalkpurpur in Intensität nur einem 1 % goldhaltigem Magnesia-Goldpurpur gleichkam. — In diesem Falle ist jedenfalls die Cohäsion der Goldtheilchen weit grösser als die Adhäsion des Goldes zu den Kalktheilchen. Es zieht sich daher das Gold leicht zu grösseren Partikelchen zusammen, die dann nicht mehr roth färben.

Mit Baryt waren nur sehr schlechte und unbestimmte Resultate zu erzielen, weil sich derselbe als zarte Milch nur

schwer mit Wasser vertheilen lässt und beim Erwärmen ein zu bedeutender Antheil sich löst, der nach dem Erkalten in groben Krystallen wieder ausfällt.

Nachdem nun unzweifelhaft constatirt worden war, dass das Gold in feinster Vertheilung eine ausgesprochen basische Substanz, die Magnesia, intensiv und brillant roth zu färben vermag, stellte ich zur Erreichung des gleichen Zweckes eine Reihe von Versuchen mit unlöslichen Salzen an. Ich wählte hierzu zuerst den schwefelsauren Baryt.

10,4 Grm. Chlorbarium wurden in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss gefällt. Der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt — genau 10 Grm. — wurde durch Decantation ausgewaschen, mit wenig Wasser aufgeschwämmt und 0,5 Grm. Gold als Chlorid hinzugefügt. Unter heftigem Umschwenken wurde nun eine saure Eisenvitriollösung langsam eingetröpfelt, der Niederschlag sodann abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und ganz kurze Zeit geglüht. Es resultirte ein kaum lichtrosa gefärbtes Pulver, trotzdem dasselbe doch 5 % Gold enthalten musste. Offenbar war durch den Eisenvitriol das Gold zu grob gefällt, so dass die rothe Farbe sich nicht entwickeln konnte. Eine Wiederholung des Versuchs unter abgeänderten Verhältnissen ergab das gleiche Resultat.

Um auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen, wurden wiederum 10,4 Grm. Chlorbarium in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, durch Decantation ausgewaschen und mit 0,5 Grm. Gold als Chlorid versetzt. In die stark bewegte Flüssigkeit wurde langsam Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, um das sich abscheidende Schwefelgold gleichmässig auf das Barytsulfat niederzuschlagen. Der nach Sättigen der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas abfiltrirte, getrocknete graue Niederschlag nahm nach kurzem Glühen im Platintiegel eine ausgesprochen rosa Färbung an. Die Verhältnisse waren demnach hier schon günstiger als bei dem erst mitgetheilten Versuche.

Erfahrungsmässig fällt durch Oxalsäure das Gold aus saurer Lösung weniger dicht als durch Eisenvitriol. Ich

versuchte daher auch hierdurch das Gold auf den schwefelsauren Baryt niederzuschlagen.

Es wurden wiederum 10 Grm. schwefelsaurer Baryt, wie oben, hergestellt, und 0,5 Grm. Gold als Chlorid und sodann eine concentrirte Oxalsäurelösung im Ueberschuss hinzugefügt. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und schwach geglüht. So resultirte ein Pulver von rosa Färbung, an Intensität aber bedeutend schwächer als der 5proc. Magnesia-Goldpurpur.

In zartester Vertheilung erhält man das Gold aus einer alkalischen Lösung mittelst Traubenzucker. Es war daher zu vermuthen, dass sich durch dieses Reductionsmittel bessere Resultate ergeben würden. In der That hat der Versuch die Erwartung glänzend bestätigt.

10 Grm. frisch gefällter und gut ausgewaschener schwefelsaurer Baryt wurden mit wenig Wasser zu einem leicht schwenkbaren flüssigen Brei angemacht und einige Tropfen Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction und 0,5 Grm. Gold als Chlorid hinzugefügt. Nach dem ferneren Hinzugeben von 10 Ccm. einer nicht zu verdünnten Traubenzuckerlösung wurde unter fortwährender Bewegung gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit hatte das Barytsulfat eine dunkelviolettrothe Farbe angenommen. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen resultirte ein violettrothes Pulver, welches nach kurzem Glühen im Platintiegel eine reinrothe Farbe annahm, an Intensität etwa dem 2—3proc. goldhaltigen Magnesia-Goldpurpur gleichkommend.

In derselben Weise habe ich nun schwefelsauren Baryt mit verschiedenem Goldgehalte hergestellt und constatirt, dass bei steigendem Procentgehalte die Färbung zu- und bei fallendem abnimmt. Immer wurde beobachtet, dass der einfach getrocknete Niederschlag stark in's Violette spielte, nach kurzem Glühen aber eine rein rothe Farbe annahm. Ich glaube, diese Erscheinung ist durch einen geringen Gehalt von dunklem Goldoxydul bedingt, welches durch Glühen seinen Sauerstoff verliert.

Die Versuche, Kalkphosphat durch Gold roth zu färben, fielen ebenfalls sehr günstig aus.

Aus einer Chlorcalciumlösung von bekanntem Gehalte wurde durch phosphorsaures Natron Kalkphosphat niedergeschlagen. Die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und mit einer entsprechenden Menge Goldchlorid und Traubenzuckerlösung kalt versetzt und dann unter beständigem Umschwenken erwärmt, färbte sich alsbald, je nach der Menge des vorhandenen Goldes, mehr oder weniger dunkelroth violett. Der nunmehr gefärbte phosphorsaure Kalk, abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, war violettroth. Durch kurzes Glühen ging auch hier, wie dieses schon beim schwefelsauren Baryt beobachtet wurde, die Farbe in ein reines Roth über.

Die Kalkphosphat-Goldpurpure sind kräftiger gefärbt als die des schwefelsauren Baryts. In der That bietet ja auch der gallertartig sich ausscheidende phosphorsaure Kalk dem Golde eine weit grössere Oberfläche dar, als der immerhin schwer und grob fallende schwefelsaure Baryt. Im letzteren Falle findet das sich ausscheidende Gold leichter Gelegenheit zu gröberen, nicht färbenden Massentheilchen zusammenzugehen, als im ersteren Falle.

Auch einen Goldpurpur des kohlensauren Kalks habe ich in gleicher Weise hergestellt.

Eine Chlorcalciumlösung, deren Gehalt bekannt war, wurde mit Sodalösung im Ueberschuss versetzt, Goldchlorid und Traubenzucker hinzugefügt und erwärmt. Der kohlensaure Kalk nahm eine dunkelviolettrothe Färbung an, die nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen etwas aufhellte und nach kurzem Glühen einem fast reinen, ein wenig in's Bräunliche spielenden Roth Platz machte. Das Glühen wurde im Kohlensäurestrome vorgenommen und die Temperatur nicht zu hoch gesteigert, um einer Aetzkalkbildung thunlichst vorzubeugen.

Auch Zinkoxyd und Bleioxyd sind nach gleichem Verfahren durch Gold roth zu färben.

35,43 Grm. Zinkvitriol — die genau 10 Gramm Zinkoxyd enthalten — wurden in Wasser gelöst und bis zur

schwach alkalischen Reaction mit Natronlauge versetzt. Nach dem Hinzufügen von 0,5 Grm. Gold als Chlorid und einer Traubenzuckerlösung wurde die Flüssigkeit unter stetem Bewegen erwärmt. Das suspendirte Zinkoxyd nimmt zuerst eine schmutzige Farbe an, wird bald feurig roth und schliesslich dunkelviolettroth. Abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet sieht der Niederschlag blauviolett aus, nimmt aber nach kurzem Glühen eine rein rothe, feurige Farbe an.

Die Zinkoxyd-Goldpurpure von höherem und niedrigerem Goldgehalt verhalten sich ähnlich; die Intensität der Farbe ist proportional der Goldmenge, die sie enthalten.

Die Herstellung eines Bleioxyd-Goldpurpurs wurde in nachstehender Weise bewerkstelligt: 14,89 Gramm Bleinitrat wurden in Wasser gelöst und mit Natronlauge eben alkalisch gemacht. Zu der Flüssigkeit, in welcher jetzt 10 Gramm Bleioxyd suspendirt enthalten waren, wurden 0,5 Grm. Gold als Chlorid hinzugefügt. Das Gold ging sofort als Oxyd eine Verbindung mit dem Bleioxyd ein. Nach kurzem Schütteln hatte das Bleioxyd eine sattgelbe Färbung angenommen, während die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen frei von Gold war. Es wurde nun eine Traubenzuckerlösung hinzugegeben und erwärmt. Nach kurzem Erhitzen färbte sich der Niederschlag dunkel und nahm schliesslich eine sattrothviolette Farbe an. Abfiltrirt und getrocknet wurde die Farbe etwas heller. Beim Erhitzen bis zur dunklen Rothgluth schmilzt das Bleioxyd und erleidet der Purpur vollkommene Zerstörung.

Nicht sehr günstige Resultate erhielt ich bei Versuchen mit der Kieselsäure. Ich verwandte aus Wasserglaslösung durch Salzsäure gefällte, gut ausgewaschene und getrocknete Kieselerde. Diese mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge zu einer dünnen Flüssigkeit angemacht und mit Goldchlorid in der Menge versetzt, dass ein 10 procentiger Purpur resultiren musste, ergab nach der Reduction mittels Traubenzucker in der Wärme ein violettrothes Pulver, welches nach kurzem Glühen im Platintiegel nur eine intensiv rosa Färbung annahm.

Auch ein anderer Versuch, die Kieselerde durch zarttertheiltes Gold roth zu färben, ergab in Hinsicht der Intensität der Farbe kein besseres Resultat.

10 Gramm des in erwähnter Weise hergestellten trockenen Kieselsäurepulvers wurden mit 5 Grm. des Niederschlages, der durch salpetersaures Quecksilberoxydul aus Goldchloridlösung erhalten wird, innig verrieben und geglüht. Dieser Niederschlag, grauschwarz von Farbe, enthält neben Quecksilberchlorür noch Goldoxydul in feinstrr Vertheilung. Beim Glühen hinterbleibt reines metallisches Gold. — Das Präparat, welches ich benutzte, enthielt genau 20 % Gold, es kam somit 1 Grm. zur Anwendung. Nach dem Erhitzen zeigte sich die Kieselerde nur stark ziegelroth gefärbt.

Von allen Körpern, die bisher besprochen wurden, gab die Magnesia die beste Grundlage für das fein vertheilte Gold ab, auf ihr entwickelte sich die rothe Farbe am vorzüglichsten. Aber noch weit vortheilhafter erwies sich die Thonerde.

Ein Thonerde-Goldpurpur von 0,1 % Goldgehalt ist so intensiv gefärbt wie ein 0,5 proc. Magnesia-Goldpurpur.

Als Ausgangspunkt für die Herstellung der Thonerde, verwandte ich den Kalialaun, dessen wässerige Lösung mit reinem kohlensauren Kali im Ueberschuss versetzt wurde, um die Thonerde vollständig zu fällen. Um 10 Grm. Al_2O_3 zu erhalten, sind 93,13 Grm. Kalialaun erforderlich.

Fügt man zu einer Alaunlösung so lange eine Lösung von kohlensaurem Kali, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt und wird sodann Goldsolution hinzugegeben und gekocht, so resultirt, wenn die Menge des Goldes nicht zu gering bemessen wurde, ein gelbgefärbter Niederschlag und eine farblose Flüssigkeit. Letztere enthält, selbst nach längerem Kochen immer noch nicht unerhebliche Mengen Gold. Der Niederschlag — die durch Goldoxyd gelb gefärbte Thonerde — abfiltirt, ausgewaschen und getrocknet nimmt eine röthliche Farbe an, welche beim Glühen violettroth, zuletzt rein roth wird.

Da fortgesetzte Versuche das Resultat ergaben, dass

durch die ausgeschiedene Thonerde, nicht wie durch die Magnesia, das Gold als Oxyd vollständig niedergeschlagen werden kann, auf diesem Wege also Purpure von bestimmter Zusammensetzung nicht zu erhalten sind, wurde wieder mit Traubenzucker in alkalischer Lösung operirt.

92,13 Grm. Kalialaun wurden in Wasser gelöst und zu der kalten Flüssigkeit 0.5 Grm. Gold als Chlorid und sodann eine Lösung von kohlensaurem Kali bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt. Bei dem nun folgenden Erhitzen blieb der Niederschlag weiss, bis die Flüssigkeit dem Kochpunkte nahe war, erst dann begann er sich langsam zu färben und ging allmählich in ein prachtvolles Scharlachroth über. Das Erhitzen wurde nun unterbrochen, der rothe Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Er hatte eine sattviolettrothe Farbe mit einem geringen Stich ins Braune. Durch kurzes Glühen wurde die Farbe reiner, ohne aber den stark violetten Schein zu verlieren.

Während des Erhitzens muss natürlich die Flüssigkeit in steter Bewegung gehalten werden. Man erreicht dieses am einfachsten, wenn man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korke verschliesst, durch dessen eine Bohrung ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens geht, während in die andere Bohrung ein kurzes rechtwinklig gebogenes, über das Flüssigkeitsniveau mündendes Rohr befestigt wird. Dieses zweite Rohr verbindet man mittels eines Gummischlauches mit der Wasserluftpumpe, und hat es somit in der Hand, eine langsame oder kräftige Bewegung hervorzurufen.

Hält man bei verschiedenen Darstellungen des Thonerde-Goldpurpurs stets die gleichen Bedingungen inne — d. h. gleiche Verdünnung der Flüssigkeit und gleiche Zeitdauer der Erhitzung, so resultiren stets gleichgefärbte Producte.

Die Zeitdauer des Erhitzens kann von grossem Einflusse auf die Schönheit des Purpurs sein. Wie schon erwähnt, beginnt die Thonerde sich langsam zu färben und nimmt allmählich ein prachtvolles Scharlachroth an. Das Gold ist zu diesem Zeitpunkte vollständig niedergeschlagen. Unterbricht man jetzt die Operation nicht, sondern erhitzt weiter,

so verliert die Farbe bald an Schönheit und Intensität. Das feurige Roth geht in ein schmutziges Braunroth über, welches nach dem Trocknen und Glühen kein besonderes Feuer zeigt.

Auch die Verdünnung influirt in bemerkenswerther Weise die Güte des Purpurs. Bei Anwendung von zu vielem Wasser fällt die Farbe nie so schön und tief aus, als wenn man nicht mehr verdünnt, wie es eben, um eine gut durchmischbare Flüssigkeit zu erhalten, die Thonerde-Gallerte zulässt. Diese Erscheinung erklärt sich leicht. Das sich durch die ganze Flüssigkeit hindurch gleichmässig ausscheidende Gold geht, wenn es nicht überall Thonerdetheilchen vorfindet, auf die es sich ablagern kann, zu grösseren, nicht mehr roth färbenden Aggregaten zusammen, wodurch natürlich Schönheit und Intensität der Farbe beeinflusst werden müssen.

Diese Erscheinung habe ich nicht nur bei dem Thonerde-Goldpurpur beobachtet, sondern auch bei allen anderen Purpuren, welche auf wässerigem Wege dargestellt wurden.

Ich habe nun eine grosse Reihe Thonerde-Goldpurpure mit verschiedenem Goldgehalte hergestellt und, wie schon erwähnt, constatirt, dass das Gold die Thonerde in hervorragend ausgiebiger Weise zu färben vermag. Purpure von 0,03 % Goldgehalt besitzen noch eine sehr deutlich wahrnehmbare rothe Farbe und solche, die nur 0,1 % enthalten, sind bereits sehr intensiv rosa gefärbt. Bei einem Gehalte von 10 % Gold ist die Farbe reichlich so satt, wie die der 20proc. Magnesia-Purpure, nur die Nüance ist etwas verschieden. Auf Letztere scheint es von bedeutendem Einflusse zu sein, ob die Thonerde aus der Alaunlösung durch kohlensaures Kali gefällt und das Gold aus dieser Lösung mittels Traubenzucker reducirt, oder ob an Stelle der Pottasche Ammoniakflüssigkeit genommen wird. Die so bereiteten Purpure erscheinen noch satter gefärbt, sind aber, nach allerdings nur zwei in dieser Richtung angestellten Versuchen, auffallend stark blauviolett.

Bei Besprechung der Eigenschaften der Magnesia-Goldpurpure erwähnte ich, dass dieselben durch längeres Er-

hitzen, besonderes auf hohe Temperatur, die rothe Farbe gänzlich verlieren, und ich füge hier noch hinzu, dass sich alle besprochenen Purpure ähnlich verhalten. Nur der Thonerde-Goldpurpur macht eine Ausnahme. Durch langes Erhitzen auf selbst hohe Temperatur war ich nicht im Stande, die rothe Farbe zu zerstören, ja nicht einmal wesentlich zu verändern. Die Adhäsion des Goldes zur Thonerde überwiegt in diesem Falle die Cohäsionskraft des Goldes und verhindert die Bildung grösserer Aggregate, das Gold behält seine unendlich zarte Vertheilung, die Bedingung zur Rothfärbung, bei.

In praktischer Richtung angestellte Versuche, den Thonerde-Goldpurpur zu Schmelzfarben zu verwenden, haben ergeben, dass er sich hierzu vortrefflich eignet.

Ich habe nun auch den eigentlichen Goldpurpur, das aus Gold und Zinnsäure bestehende Präparat, in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Es ist schon angeführt worden, dass die Herstellung grösserer Mengen des Cassius'schen Purpurs nach dem bisher bekannten Verfahren nicht unwesentliche Schwierigkeiten bietet, und dass es fast unmöglich ist, bei verschiedenen Darstellungen, auch wenn ängstlich dieselben Bedingungen stets innegehalten werden, immer gleichgefärbte und sich zur Herstellung von Schmelzfarben gleich gut eignende Präparate zu gewinnen. Nur ganz wenige Fabrikanten verstehen wirklich gute Schmelzfarben mit Goldpurpur zu bereiten, und eine Gattung derselben, der sogen. Carmin, ist von tadelloser Qualität kaum noch zu bekommen.

Ich habe nun versucht, die Zinnoxyd-Goldpurpure mit verschiedenem Goldgehalte auch in der Weise herzustellen, dass ich in einer, frisch gefälltes Zinnoxyd enthaltenden alkalischen Flüssigkeit das Gold durch Traubenzucker reducirte. Wie mit anderen Körpern, habe ich auch mit dem Zinnoxyd sehr günstige Resultate erhalten.

Das Zinnoxyd stellte ich durch Fällen einer Zinnchloridlösung von bekanntem Gehalte durch kohlensaures Kali in geringem Ueberschuss dar, fügte eine entsprechende Menge

Goldchlorid und Traubenzucker hinzu und erwärmte unter beständiger Bewegung. Bei etwa 50°—60° wird das Zinnoxyd missfarbig, und entwickelt sich die rothe Farbe, je mehr die Flüssigkeit dem Siedepunkte nahe kommt.

Die auf diesem Wege richtig bereiteten Zinnoxyd-Goldpurpure sehen feucht, bei einem Goldgehalte von 1 % pfirsichblüthefarben, bei 5 % intensiv rothviolett und bei 10 % ebenso, mit einem starken Stich in's Braune, aus. Getrocknet, gepulvert und schwach geglüht, verschwindet das Feuer der Farbe, das Roth tritt zurück und macht mehr einem starken Blauviolett Platz. Das gleiche Verhalten zeigten auch die Zinnoxydpurpure, welche nach altem Verfahren hergestellt wurden.

Bei Besprechung des Thonerde-Goldpurpurs habe ich erwähnt, dass Verdünnung der Flüssigkeit und Zeitdauer der Erwärmung von grossem Einflusse auf die Güte des Purpurs sind. Fast noch mehr als dort beeinflussen diese Verhältnisse die Qualität des Zinnpurpurs.

Erhitzt man bei der Herstellung zu lange, so können anfänglich feurige Präparate missfarbig und unansehnlich werden. Die violettrothe Farbe geht dann in ein schmutziges Braunroth über.

Ebenso unvortheilhaft wirkt eine zu grosse Verdünnung der Flüssigkeit, aus der man das Gold reducirt, um es auf die suspendirte Zinnsäure niederzuschlagen. Man thut auch hier gut, den Zusatz des Wassers so zu reguliren, dass eben eine schnell gleichmässig zu mischende Flüssigkeit resultirt. Das Mischen bewerkstelligt man am zweckmässigsten wieder durch Einsaugen von Luftblasen, wie oben angegeben worden ist.

Eine Reihe von Versuchen, welche zur Ermittelung der zweckmässigsten Verdünnungsverhältnisse angestellt wurden, haben ergeben, dass die brillantesten Purpure resultiren, wenn 10 Grm. Purpur aus ca. 300 Ccm. Flüssigkeit hergestellt werden. Gesetzt, man wollte 10 Grm. eines 10proc. Purpurs bereiten, so nimmt man eine 9 Grm. Zinnsäure (SnO_2) äquivalente Menge Zinnchlorid ($SnCl_4$), löst dasselbe in etwa 200 Ccm. Wasser, fügt eine Lösung von kohlen-

saurem Kali bis zur alkalischen Reaction, sodann 1 Grm. Gold als Chlorid und Traubenzucker hinzu, verdünnt auf 300 Ccm. und erwärmt, bis der brillanteste Farbenton eingetreten ist. Sollte nach dem Zusatz der Pottasche das Gemisch sehr gelatinös sein, so erhitzt man kurze Zeit; die Zinnsäure wird hierdurch dichter. Erst nach dem Erkalten werden dann Goldchlorid und Traubenzucker hinzugegeben. Sobald man eine grössere Verdünnung als die angegebene wählt, fallen die Purpure stets weniger schön aus, die Farbe geht bei steigender Verdünnung mehr und mehr in's Braune.

Der Grund dieser Erscheinung ist derselbe, wie schon bei dem Thonerde-Goldpurpur angegeben.

Die angeführte Methode der Herstellung des Cassius'schen Purpurs bietet gegenüber dem älteren Verfahren ganz wesentliche Vortheile. Nicht nur, dass man im Stande ist, mit Leichtigkeit gleich zusammengesetzte und sich gleich verhaltende Präparate zu bereiten, sondern man erreicht auch eine weit grössere Ausnutzung des Goldes. Es ist vorauszusehen, dass bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeiten, die das alte Verfahren unweigerlich bedingt, ein nicht unbeträchtlicher Theil des Goldes zu nicht roth färbenden Anhäufungen zusammenzugehen Gelegenheit findet, und in der That haben auch meine Versuche ergeben, dass 20 % goldhaltige Purpure nach den Vorschriften von Fuchs und Bolley bereitet, sich zu Schmelzfarben nicht besser eignen, als die 10 proc., nach meinem Verfahren hergestellt.

Die verschiedenen Zinn-Goldpurpure, gleichgültig nach welchem Verfahren sie auch bereitet werden, stehen an Schönheit der Farbe den Thonerde- oder Magnesia-Goldpurpuren nach.

Nicht nur anorganische Substanzen, auch organische Körper, selbst Stoffe lassen sich durch Gold gleichmässig roth färben.

Bringt man ein Stückchen entfettetes weisses Seidenzeug in eine 0,3 % Goldchlorid enthaltende heisse, wässrige Lösung, und lässt es etwa 5 Minuten darin liegen, so nimmt dasselbe, wenn man es gleich darauf in ein erwärmtes, aus

Traubenzuckerlösung und wenig Pottasche bestehendes Reductionsbad taucht, eine intensiv rothe Färbung an. Unter dem Mikroskope sehen die einzelnen Seidenfaden bei durchfallendem Lichte prachtvoll durchsichtig roth aus, man hat genau den Eindruck, als betrachte man einen dünn ausgezogenen Faden eines angelaufenen Goldrubinzapfens.

Bringt man das in gleicher Weise mit Goldchlorid getränkte Seidenzeug in eine saure Eisenvitriollösung, so bleibt trotz Reduction des Goldes jede Spur einer Rothfärbung aus.

Dieses Ergebniss steht mit den bei dem schwefelsauren Baryt gewonnenen Resultaten völlig im Einklange, auch dieser nahm ja, in eine Goldchloridlösung gebracht, auf Zusatz von Eisenvitriol keine rothe Farbe an. Offenbar wird auch hier das Gold sofort zu dicht gefällt, so dass sich die rothe Farbe nicht entwickeln kann.

Zum Schlusse theile ich noch kurz die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit, die mir für die erörterten Anschauungen besondere Beweiskraft zu besitzen scheinen.

Ich habe gefunden, dass ein Gemisch von Glycerin und Natronlauge ein ganz vorzügliches Reductionsmittel für Goldlösungen ist. Das Gold wird hierdurch schon in der Kälte vollständig, und zwar in höchst feiner Vertheilung, niedergeschlagen.

Versetzt man ein Gemisch von Glycerin und Wasser (1 : 10) mit neutraler Goldlösung, so findet weder in der Kälte, noch beim Erhitzen eine Reduction des Goldes statt. Fügt man aber zu der kalten Flüssigkeit Natronlauge, so scheidet sich das Gold in allerkürzester Zeit als solches ab.

War der Goldgehalt der Mischung nur gering, so tritt die Reduction nicht sofort ein; die Flüssigkeit nimmt nach einigen Secunden eine schwach rosa, wenige Augenblicke später eine, dem angelaufenen Rubinglase vollkommen gleichende, intensiv violettrothe Färbung an. Diese Rubinfarbe ist jedoch nur von kurzer Dauer; die Flüssigkeit erscheint bald darauf im durchfallenden Lichte blau, bei auffallendem schmutzig braun, also ganz so, als wenn das Gold durch Eisenvitriol oder Oxalsäure gefällt wurde.

Das Gold, welches sich zuerst in unendlich zarter Vertheilung abscheidet, so zart, dass es noch nicht als wahrnehmbarer Niederschlag auftritt, ruft die transparent rothe Farbenerscheinung hervor; diese verschwindet, sobald sich das Gold zu grösseren Massentheilchen zusammenballt.

Besonders schön färbt sich die Flüssigkeit, wenn 10 Ccm. Glycerin mit 0,0025 Grm. Gold als Chlorid, 80 Ccm. Wasser und dann mit 10 Ccm. einer 10 % Natronhydrat enthaltenden Natronlauge versetzt werden. Nach dem schnellen Durchschütteln erscheint in wenigen Augenblicken die nur etwa 10 Secunden beständige rothe Färbung. Die Flüssigkeit enthält in diesem Falle in 100 Volumtheilen nur 0,0025 Gewichtstheile Gold, was einem Verhältnisse von 1 : 40000 entspricht. — Werden pro 100 Ccm. obigen Glycerin-Natron-Gemisches nur 0,001 Grm. Gold als Chlorid genommen, so ist langsam vorübergehend noch eine sehr deutliche rosa Färbung zu erkennen, trotzdem hier auf 1 Gewichtstheil Gold 100000 Volumtheile Flüssigkeit kommen.

Ich habe nun versucht, das Zusammengehen des Goldes zu grösseren Aggregaten zu verhindern, um die rothe Farbe zu fixiren. Zu diesem Zwecke suspendirte ich in der Glycerin, Wasser und Goldchlorid enthaltenden Flüssigkeit vor dem Zusatz der Natronlauge solche Körper, welche ich schon auf anderem Wege durch Gold roth gefärbt hatte. Ich wählte schwefelsauren Baryt und phosphorsauren Kalk, weil dieselben von verdünnter Natronlauge in der Kälte nur wenig angegriffen werden.

Der Versuch bestätigte die Erwartungen vollkommen, ich erhielt auf diesem Wege Purpure von gleicher Schönheit, wie nach oben beschriebenem Verfahren durch Reduction mittelst Traubenzucker in alkalischer Lösung.

Die in vorstehender Arbeit mitgetheilten Versuche haben dargethan, dass das Gold nicht nur die Zinnsäure, sondern auch andere Körper roth zu färben vermag. Der chemische Charakter dieser Substanzen influirt die Rothfärbung kaum, denn der Purpur gelang auf Basen, Säuren und Salzen. Die Entwicklung der rothen Farbe konnte auf die verschie-

denste Weise erfolgen. Theils auf wässrigem Wege, in der Kälte oder in der Wärme, theils durch Glühen in atmosphärischer Luft oder reducirenden Gasen.

Sowohl das Verhalten der verschiedenen Purpure, als auch die Art und Weise ihrer Herstellung rechtfertigen den Schluss, dass die rothe Farbe durch keine Verbindung des Goldes, sondern durch metallisches Gold selbst bedingt ist.

Die Annahme einer rothen allotropischen Modification des Goldes kann nicht aufrecht erhalten werden, wenn man erwägt, unter welch' verschiedenen Verhältnissen die Purpure zu erhalten sind. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass das Gold in zartester Vertheilung durchsichtig ist und dass es nur die rothen Lichtstrahlen hindurchlässt.

Die viel discutirte Frage über die Constitution des Cassius'schen Purpurs dürfte durch die mitgetheilten Resultate wohl als gelöst zu betrachten sein.

Es liegt nun nahe, die Untersuchungen auf andere Metalle auszudehnen, um zu constatiren, in welcher Weise dieselben in feiner Vertheilung weisse Substrate zu färben vermögen. Ganz besonders müssen in dieser Beziehung Kupfer und Silber berücksichtigt werden, von denen wir aus den Ebell'schen Versuchen wissen, dass sie, vom Glase gelöst, dasselbe roth, bez. gelb färben. In dieser Richtung bin ich schon zu beachtenswerthen Resultaten gekommen, welche nach Erlangung der genügenden Reife an dieser Stelle veröffentlicht werden sollen.

Braunschweig, im December 1884.

Ueber die Abkömmlinge der Methylsulfonsäure, insbesondere des Trichlormethylsulfonchlorids;

von

G. McGowan.

Im März dieses Jahres ist von mir in diesem Journal eine kurze vorläufige Notiz veröffentlicht, betitelt: „Zur Kenntniss des Trichlormethylsulfonchlorids", dessen nähere Untersuchung ich, auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe, unternommen habe.[1]) Seitdem ist von mir die Untersuchung fortgeführt worden.

Wie schon in jener Notiz erwähnt, ist seit den von Kolbe[2]) vor ungefähr vierzig Jahren ausgeführten Untersuchungen über diese interessante Verbindung, zwei bemerkenswerthe Mittheilungen von O. Loew[3]) und einige Notizen von Carius[4]) ausgenommen, nichts veröffentlicht worden.

Vom Trichlormethylsulfonchlorid haben meine Studien sich auf Methylsulfonchlorid und Dichlormethylsulfonchlorid, resp. auf die entsprechenden Säuren, erstreckt.

Im Folgenden werde ich zunächst das Verhalten dieser Verbindungen gegen verschiedene Agentien beschreiben und einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen.

Methylsulfonsäure: CH_3SO_3OH.

Diese Säure, der Ausgangspunkt für die Darstellung des Methylsulfonchlorids, wurde durch Oxydation von Schwefelcyanmethyl mittelst Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. gewonnen. Der Ueberschuss von Salpetersäure wurde durch wiederholten Zusatz von Wasser und Abdampfen auf dem Wasserbade verjagt. Aus dem rückständigen Produkte wurde

---

[1]) Herr Prof. Kolbe hatte die Freundlichkeit, mir eine grosse Menge des Chlorids zur Verfügung zu stellen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

[3]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 518; 1869, S. 82.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 111, 93; 114, 140.

Methylsulfonchlorid: CH_3SO_2Cl

durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und nachheriges Fractioniren gewonnen.[1]) Das spec. Gew. dieses Chlorids beträgt annähernd 1,51.

Einwirkung von Ammoniak auf Methylsulfonchlorid.

Trocknes Ammoniakgas, in einem graduirten Rohre über Quecksilber aufgefangen, wurde von einer aetherischen Lösung des Chorids vollständig absorbirt unter Bildung des Methylsulfonamids. Durch Einwirkung von wässrigem und absolutem alkoholischen Ammoniak auf das Chlorid wurde kein Stickstoff frei (vergl. das Verhalten des Trichlormethylsulfonchlorids).

Methylsulfonamid: $CH_3SO_2NH_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Sättigung einer nicht zu concentrirten Lösung des Chlorids in absolutem Aether mit trocknem Ammoniak, wobei sich ziemlich viel Wärme entwickelt. Die resultirende feste Masse wurde zuerst mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol ausgezogen und schliesslich aus kochendem Benzol — welches eine kleine Menge Alkohol enthielt — krystallisirt. Aus diesem schied es sich beim Erkalten in langen gestreiften und vielfach gekreuzten Prismen aus.

Analyse:

0,2160 Grm. gaben 27,05 Cem. N bei 755 Mm. Bar. und 10°.

	Berechnet für $CH_3SO_2NH_2$.	Gefunden.
N =	14,74 %	14,90 %.

Mit Salzsäuregas vereinigt sich das Methylsulfonamid nicht.

Methylsulfonsaures Ammon: $CH_3SO_2ONH_4$.

Dieses Salz krystallisirt leicht aus kochendem absoluten Alkohol beim Erkalten in dünnen rhombischen Blättern.

---

[1]) Vergl. Carius, Ann. Chem. Pharm. 114, 142.

In Wasser ist es leicht, in kochendem Alkohol ziemlich, in kaltem aber sehr schwer löslich.

Analyse:

0,2385 Grm. gaben 27,5 Ccm. N bei 754 Mm. Bar. und 14°.

	Berechnet für $CH_3SO_2ONH_4$.	Gefunden
N =	12,39 %	12,33 %

Methylsulfonanilid: $CH_3SO_2NH(C_6H_5)$.

Auf tropfenweissen Zusatz von Anilin zu Methylsulfonchlorid entsteht unter Ausgabe von viel Wärme eine feste Masse. Es ist rathsam, einen kleinen Ueberschuss von Anilin anzuwenden. Die Reaction wird auf dem Wasserbade beendet. Giesst man die in wenig Alkohol gelöste feste Masse in viel Wasser, so scheidet sich zunächst ein Oel aus, welches dann sogleich krystallinisch erstarrt. Dieses Produkt lässt sich leicht aus Alkohol rein erhalten. Das zu gleicher Zeit gebildete salzsaure Anilin bleibt in dem Wasser aufgelöst.

Analyse:

0,403 Grm. gaben 22,85 Ccm. N bei 763 Mm. Bar. und 11°.

	Berechnet für $CH_3SO_2NH(C_6H_5)$.	Gefunden.
N =	8,2 %	8,57 %

Das Methylsulfonanilid ist — wie schon erwähnt — in Wasser schwer, leicht in Alkohol löslich, aus welchem es in grossen schönen Blättern, (sehr wahrscheinlich rhombisch, möglicherweise aber monoklinisch), auskrystallisirt.[1])

---

[1]) Anmerkung des Herrn Prof. Zirkel über die Krystallform dieses Anilids: „Die Form-Ausbildung und die optischen Eigenschaften der Krystalle lassen nur darüber einen Zweifel, ob sie dem rhombischen oder monoklinen System angehören."

„Auf die breiten Tafelflächen gelegt, erweisen sie sich — zwischen gekreuzten Nicols — vollkommen gerade auslöschend. Bei monoklinen Krystallen müsste diese Fläche stets dem Orthopinakoid ∞P̄∞ entsprechen. Der Habitus der Krystalle unter dem Mikroskop scheint aber vielmehr auf das rhombische System zu verweisen: auf eine Combination zweier Pinakoide mit zwei Domen, oder einem Doma und

Schwefelwasserstoff übt auf die Lösung des Methylsulfonchlorids in viel absolutem Alkohol keine reducirende Einwirkung. Der Schwefelwasserstoff wurde zuvor mit Wasser gewaschen und mittelst Chlorcalcium getrocknet. Nachdem das Gas mehrere Stunden durch die Lösung hindurchgegangen war, wurde die Flasche, fest verschlossen, einige Tage stehen gelassen; es fand keine Ausscheidung von Schwefel statt.

Einwirkung von Cyankalium auf Methylsulfonchlorid.

Alle Versuche, Methylsulfoncyanid: CH_3SO_2CN durch Einwirkung von Cyankalium auf das in Alkohol gelöste Methylsulfonchlorid darzustellen, waren fruchtlos.

Ferner wurde die Einwirkung des Cyankalium auf das Chlorid in folgender Weise geprüft: in Benzollösung bei Siedetemperatur, sowie in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen von 105° und 180°, endlich ohne irgend welches Lösungsmittel in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 100°. Bei allen diesen Versuchen wurde nach Zufügen des Chlorids zu dem Cyankalium Wärme entwickelt und eine braun oder schwarz gefärbte Substanz gebildet. Ein kleiner Theil des Cyankaliums ging in Chlorkalium über.

Versuche, die Methylsulfonsäure, sowie deren Chlorid zu chloriren, sind ohne Erfolg geblieben. Dieselben mögen hier kurz erwähnt werden, da sich daraus die ausserordentliche Beständigkeit beider Körper ergiebt:

a. Die Säure wurde zuerst für sich allein und dann unter Zusatz von Jod der mehrstündigen Einwirkung von Chlor im hellen Sonnenlichte ausgesetzt.

b. Methylsulfonchlorid wurde mit Dreifach-Chlorjod in einem geschlossenen Rohre bis zu 120°, und weiter bis auf 200° erhitzt.

c. Ein Gemisch von Chlorid und Säure zusammen wurde mit Dreifach-Chlorjod auf 190° erhitzt.

d. Das Chlorid wurde mit Sulfurylchlorid: SO_2Cl_2 auf 130° und weiter bis auf 210° erhitzt.

---

einem Prisma. Die Zugehörigkeit zu dem triklinen System ist optisch ausgeschlossen."

Man erkennt leicht, ob Chlorirung stattgefunden hat oder nicht, denn das aus dem Produkte dargestellte methylsulfonsaure Kali krystallisirt aus kochendem Alkohol beim Erkalten, als Magma sehr feiner Nadeln aus.

Trichlormethylsulfonsäure: CCl_3SO_2OH.

Zur Darstellung dieser von Kolbe — unter dem Namen Chlorkohlenunterschwefelsäure — beschriebenen Säure[1]) wird zunächst das Barytsalz durch Digeriren des Trichlormethylsulfonchlorids mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat bereitet. Diese Reaction gelingt am besten bei Anwendung von nur sehr wenig Wasser. Zu einer Operation brauchte ich ungefähr 100—200 Grm. Chlorid auf 150—350 Grm. krystallisirtes Barythydrat. Eine erhebliche Menge schwefelsauren Baryts wird jedesmal dabei ausgeschieden.[2])

Nachdem die Einwirkung beendet ist, werden alle in der Lösung enthaltenen Barytsalze durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, der Ueberschuss dieser Säure durch kohlensaures Blei und der Ueberschuss Blei durch Schwefelwasserstoff. Da es nicht nothwendig ist, das Kalisalz darzustellen und daraus die Säure wieder abzuscheiden, so verdampfte ich einfach das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbade — unter öfterem Zusatz von Wasser — bis alle Salzsäure verjagt war. Auf diese Weise bekommt man die Trichlormethylsulfonsäure genügend rein. Um zu prüfen ob die so dargestellte Säure rein war, neutralisirte ich eine kleine Quantität davon mit Kalilauge, verdunstete die Lösung bis zur Trockene und trocknete das so gewonnene Salz zunächst zwischen Fliesspapier und dann über Schwefelsäure im Vacuum.

Analyse:

0,6572 Grm. gaben 0,2446 Grm. K_2SO_4.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

[2]) Auch eine kleine Quantität einer ätherischen Flüssigkeit bildet sich, welche schwerer als Wasser ist: nicht unwahrscheinlich ein Chlorkohlenstoff, vielleicht Tetrachlorkohlenstoff.

	Berechnet für CCl_3SO_2OK.	Gefunden.
K =	16,43 %	16,65 %

Ueber die Einwirkung einiger Metalle auf Trichlormethylsulfonsäure.

1) **Die Einwirkung von Zink** auf diese Säure ist schon von Kolbe[1]) ausführlich beschrieben worden; ich werde weiter unten auf dieselbe zurückkommen.

2) **Silberschwamm** wird weder von einer kalten, noch von einer heissen wässerigen Lösung der Säure angegriffen.

3) **Eisenfeile** löst sich in der wässerigen Lösung der Säure unter Entwickelung von Wasserstoff zu einer blassgrünen Flüssigkeit auf. Wird, nachdem die Einwirkung beendet ist, die abfiltrirte Lösung eingedampft, anfangs bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade[2]) und nachher im Vacuum über Schwefelsäure (siehe unten), so krystallisirt ein Salz in sehr schönen langen durchsichtigen hellgrünen Prismen, welche gestreift, aber nicht zugespitzt sind.

Analyse des Eisensalzes:

Eine Analyse dieser zwischen Fliesspapier (nicht über Schwefelsäure im Vacuum) getrockneten Krystalle gab folgende Resultate:

a. **Wasserverlust bei 100°:**

0,3121 Grm. verloren bei 100° 0,0213 Grm. Wasser = 6,82 % vom Gewicht des Salzes.

Berechnet für $(CCl_3SO_2O)_2Fe + 5H_2O$, welches in $(CCl_3SO_2O)_2Fe + 3H_2O$ übergegangen ist: 6,68 %.

b. **Wasserverlust bei 185°—190°[3]):**

Diese Bestimmung wurde in einem U-förmigen Rohre, welches in einem Schwefelsäurebad unter Durchleiten von einem Strom Kohlensäure erhitzt wurde, gemacht.

0,3891 Grm. verloren beim Erhitzen während etwa vier Stunden bis auf 185°—190° 0,0715 Grm. Wasser.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

[2]) Während dieses Eindampfens scheidet sich etwas rothbraune Substanz aus der Flüssigkeit ab; diese wird wahrscheinlich ein basisches Eisenoxydsalz sein.

[3]) Eine niedrigere Temperatur würde vielleicht genügen.

	Berechnet für $(CCl_3SO_3O)_2Fe + 5H_2O$.	Gefunden.
H_2O	18,37 %	18,48 %

c. Eisenbestimmung:

0,585 Grm. in Wasser, welchem ein wenig Salzsäure zugefügt war, aufgelöst, durch Salpetersäure oxydirt, und dann heiss durch Ammoniak niedergeschlagen, gaben 0,0748 Grm. Fe_2O_3.

	Berechnet für $(CCl_3SO_3O)_2Fe + 5H_2O$.	Gefunden.
Fe	10,91 %	10,40 %

d. Dieses Salz verliert auch zwei Moleküle seines Krystallwassers nicht nur bei erhöhter Temperatur, sondern auch, wenn es eine kurze Zeit über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt wird. Die durchsichtigen eisengrünen Krystalle werden dadurch undurchsichtig und von blass citronengelber Farbe.

0,4878 Grm. des Salzes, so getrocknet, gaben 0,0760 Grm. Fe_2O_3.

	Berechnet für $(CCl_3SO_3O)_2Fe + 3H_2O$.	Gefunden.
Fe	11,05 %	10,91 %

Trichlormethylsulfonsaures Eisen, einmal getrocknet, scheint verhältnissmässig beständig zu sein; in Lösung erfährt es natürlicherweise leicht Oxydation.

4) Feines Zinnblech wird von einer kalten wässerigen Lösung der Trichlormethylsulfonsäure scheinbar nicht angegriffen. Bei dem Erwärmen jedoch auf dem Wasserbade löst sich das Zinn[1]) allmählich auf und zwar in dem Verhältnisse von einem Atom Zinn zu einem Molecül Säure.[2])

Daraus folgt, dass auch hier, wie bei der Anwendung von Zink eine reducirende Einwirkung auf die Trichlormethylsulfonsäure stattgefunden hat, unter Bildung des Zinnsalzes der Trichlormethylsulfonsäure (vergl. die Einwirkung des Zinks weiter unten).

Trichlormethylsulfonchlorid: CCl_3SO_2Cl.

Carius[3]) hatte schon versucht, dieses Chlorid nach der allgemeinen Methode zur Darstellung von Säurechloriden,

[1]) Unter Wasserstoffentwicklung.

[2]) 3,52 Grm. Säure lösten 1,93 Grm. Zinn auf. Die berechnete Menge ist 2,07 Grm.

[3]) A. a. O.

nämlich durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Trichlormethylsulfonsäure zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Auch meine Versuche in dieser Richtung sind umsonst gewesen.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf Trichlormethylsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, und diese Einwirkung kann durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt werden. Das Produkt der Reaction ist, nach Trennung des Phosphoroxychlorids, eine schwere aetherische, zugleich stechend riechende Flüssigkeit[1]); keine Spur Trichlormethylsulfonchlorid war nachzuweisen. Wird die Säure mit Fünffach-Chlorphosphor in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 130° erhitzt, so spaltet sich ihr Molecül in schweflige Säure und wahrscheinlich einen Chlorkohlenstoff (CCl_4?). Bei einem anderen Versuch schien Carbonylchlorid: $COCl_2$ gebildet zu sein.

Das Kalisalz: CCl_3SO_2OK wird von Fünffach-Chlorphosphor beim Erhitzen bis auf 160° nicht angegriffen, wenn nicht Jod dabei ist, in welch' letzteren Falle es immer bei niederer Temperatur zersetzt wird; bei 250° jedoch erfährt es Zerlegung in derselben Weise wie oben für die Säure angegeben worden ist.

Das von mir angewandte Trichlormethylsulfonchlorid war durch die im Tageslicht länger andauernde Einwirkung von nascirendem Chlor (einem Gemisch von Mangansuperoxyd und Salzsäure) und Salpetersäure auf Schwefelkohlenstoff dargestellt.[2]) Wenn das Chlorid rein gewünscht wird, so muss es aus Benzollösung, welche zuvor mit Chlorcalcium getrocknet war, krystallisirt werden, (oder diese filtrirte Lösung zur Trockne eingedampft), nicht aus Alkohol oder Aether, da es auf diese beiden, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, eine geringe Einwirkung ausübt, wodurch das so gewonnene Chlorid allemal mit mehr oder weniger Salzsäure verunreinigt wird. Dieses Chlorid löst sich in kochender

[1]) Diese könnte noch eine kleine Menge Phosphoroxychlorid enthalten haben. (?)

[2]) Siehe Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

rauchender Salpetersäure auf; nach Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt es unverändert wieder aus.

Einwirkung von Cyankalium auf Trichlormethylsulfonchlorid in alkoholischer Lösung.

Loew[1]) hat die Einwirkung von Cyankalium in wässriger Lösung auf dieses Chlorid untersucht und drückt sie durch folgende zwei Gleichungen, welche gleichzeitig stattfinden, aus.

$$1)\ CCl_3SO_2Cl + KCN = CNCl + \underbrace{CCl_3SOOK}_{\text{Trichlormethylsulfinsaures Kali.}}$$

$$2)\ CCl_3SOOK + H_2O^{2)} = HCl + \underbrace{CCl_2OHSOOK}_{\text{Dichloroxymethylsulfinsaures Kali.}}$$

In einer absolut alkoholischen Lösung ist der Gang der Reaction derselbe, mit dem Unterschied, dass, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist, kein Paracyan gebildet wird, (wie bei Loew's Versuchen der Fall war).

Wenn zu einem Ueberschuss von fein zerriebenem Cyankalium in einer genügenden Menge absoluten Alkohols das Chlorid allmählich hinzugefügt wird, so erwärmt sich die Flüssigkeit, wird gelb bis bräunlich, und Chlorcyan entwickelt sich.[3])

Die Reaction wurde auf dem Wasserbade beendet. Es ist schwer, das Dichloroxysulfinsalz durch Auskrystallisiren aus absolutem Alkohol vollständig rein zu erhalten.

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 518.

[2]) Z. B. alkalisches Wasser.

[3]) Das Freiwerden des Chlorcyans wurde folgendermaassen bewiesen: das sich entwickelnde Gas, durch eine alkoholische Kalilösung hindurchgeleitet, schied Chlorkalium aus. — Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann beinahe bis zur Trockne in einer silbernen Schale verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen, und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Zusatz von Natronlauge verursachte nun eine Entwicklung von Ammoniak, welches von Cyansäure herrühren musste.

Analyse:

a. 0,2687 Grm., zuerst für sich gelinde erhitzt und dann mit Schwefelsäure in einem Platintiegel geglüht, gaben 0,1235 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $CCl_3OHSOOK$.	Gefunden.
K	19,21 %	19,32 %

b. 0,4035 Grm., mit reinem Kalk geglüht, gaben 0,5776 Grm. AgCl = 0,1429 Grm. Cl.

	Berechnet für $CCl_3OHSOOK$.	Gefunden.
Cl	34,98 %	35,41 %

Ausser obigem Dichloroxymethylsulfinsalz wird auch hier, wie schon Loew beobachtete, zu gleicher Zeit eine grosse Quantität des trichlormethylsulfinsauren Kalis CCl_3SOOK gebildet. Die Ausbeute an ersterem Salze ist nie sehr gross; es scheint darauf anzukommen, dass die Lösung nicht zu concentrirt sei, und dass die Einwirkung nicht zu rasch fortschreite.

Dichloroxymethylsulfonchlorid: CCl_2OHSO_2Cl.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf obiges Salz unter Bildung des entsprechenden Dichlormethylsulfonchlorids ein. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen vollendet. Da die Substanz zum Fractioniren nicht hinreichte, so musste das Phosphoroxychlorid durch Schütteln mit Eis entfernt werden. Auf diese Weise wurde eine kleine Quantität einer schweren Flüssigkeit — das Chlorid — erhalten, welche ich mittelst Chlorcalcium trocknete. Es hatte einen eigenthümlichen nicht sehr stechenden Geruch. Da ich nur eine kleine Menge davon besass, so versuchte ich nicht, dasselbe vollständig zu reinigen, sondern führte es sogleich in das entsprechende Anilid über.

Dichloroxymethylsulfonanilid: $CCl_2OHSO_2NH(C_6H_5)$.

Dieses wurde dargestellt durch Hinzufügen eines kleinen Ueberschusses von Anilid zum obigen Chlorid; die Einwirkung erfolgt sogleich unter Wärmeentwicklung. Das Anilid konnte von dem zugleich gebildeten salzsauren Anilin leicht getrennt werden, da es in Wasser wenig löslich ist; von Benzol wird

es auch sehr wenig, von Alkohol leicht gelöst, aus welchem letzteren es sich in sehr schönen grossen rhomboëdrischen Krystallen ausscheidet, deren Ecken abwechselnd abgestumpft sind.

Analyse.

0.2945 Grm. gaben 13.8 Ccm. N bei 751 Mm. Bar. und 10°.

	Berechnet für $CCl_3OHSO_2NH(C_6H_5)$	Gefunden.
N	5,47 %	5,51 %

Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von schwefliger Säure auf Trichlormethylsulfonchlorid.

Diese Reaction ist schon eingehend von Kolbe und von Loew untersucht worden, mit dem Resultat, dass das Trichlormethylsulfonchlorid in alkoholischer Lösung zu Trichlormethylsulfinsäure reducirt wird, wie folgende, von Loew[1]) aufgestellte Gleichung zeigt.

$$CCl_3SO_2Cl + H_2S = CCl_3SOOH + S + HCl.$$
$$(CCl_3SO_2Cl + SO_2 + H_2O = CCl_3SOOH + HCl + SO_3).$$

Ich möchte hier bemerken, dass diese Einwirkung, insofern sie Schwefelwasserstoff betrifft, durch die Art des Lösungsmittels beeinflusst wird, denn ich habe gefunden, dass auf eine Lösung des reinen Trichlormethylsulfonchlorids in kaltem absoluten Benzol reiner und trockner Schwefelwasserstoff gar keine reducirende Einwirkung ausübt. Um das ganz sicher festzustellen, liess ich die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung in einem fest verkorkten Probirröhrchen mehrere Tage stehen; nicht eine Spur Schwefel schied sich hierbei aus, und die Flüssigkeit roch noch immer stark nach Schwefelwasserstoff.

Einwirkung von Anilin auf Trichlormethylsulfonchlorid.

Die Wechselwirkung von Anilin und diesem Chlorid ist verschieden, je nachdem die beiden Körper bei Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln zusammengebracht werden;

[1]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 82.

auch hängt dieselbe zum Theil von der Art des Lösungsmittels ab.

a. Ohne Lösungsmittel.

Die Reaction ist sehr heftig und geht manchmal bis zur Entwicklung von schwefliger Säure.

b. Lösung in Alkohol (oder Aether-Alkohol).

Zu einer Lösung von ungefähr 11 Grm. Chlorid in Aether wurden, nachdem alles Wasser durch Chlorcalcium entfernt und die Flüssigkeit filtrirt war, ungefähr 10 Ccm. Anilin (u. c. ein kleiner Ueberschuss) und etwas absoluter Alkohol hinzugefügt, und die zugestöpselte Flasche ein paar Stunden stehen gelassen. Der Aether wurde dann abdestillirt, und die alkoholische chocoladebraun gefärbte Lösung wieder über Nacht stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser — (ungefähr zwei Theile Wasser auf einen Theil Lösung) — schied sich eine grosse Menge einer rothbraunen, weichen, theerartigen Substanz aus (welche ich nicht weiter untersucht habe). Das Filtrat derselben wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und dann ein paar Stunden in der Kälte stehen gelassen. Auf diese Weise wurde eine ziemliche Menge von Krystallen erhalten, welche ich durch Abpressen zwischen Papier, Wiederauflösen in Wasser, Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle und schliesslich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von zwei Theilen Benzol und einem Theil absoluten Alkohol reinigte. In Alkohol allein waren die Krystalle zu leicht löslich.

Analyse:

1) 0,1904 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,0728 Grm. Cl.

	Berechnet für $CCl_3SO_2NH(C_6H_5)$.	Gefunden.
Cl	38,80 %	38,24 %

2) 0,3595 Grm. gaben 16,95 Ccm. N bei 755 Mm. Bar. und 15°.

	Berechnet für $CCl_3SO_2NH(C_6H_5)$.	Gefunden.
N	5,10 %	5,50 %

3) 0,3263 Grm., mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und Kupfer verbrannt, gaben 0,3555 Grm. CO_2 und 0,0940 Grm. H_2O.

	Berechnet für $CCl_3SO_2NH(C_6H_5)$.	Gefunden.
C	29,71 %	30,80 %
H	2,15 „	3,20 „

Diese Krystalle enthielten auch Schwefel, aber nicht als Schwefelsäure.

Das Trichlormethylsulfonanilid krystallisirt aus Alkohol-Benzol in kleinen breiten Nadeln. In Alkohol sind die Krystalle sehr leicht, in Wasser ziemlich, in Benzol aber so gut wie gar nicht löslich.

c. Lösung in Benzol.

In diesem Falle wird gleichfalls das obige Anilid gebildet; zu gleicher Zeit macht sich stärkere Zersetzung unter Schwärzung bemerkbar. Alkohol ist deshalb als Lösungsmittel vorzuziehen.

d. Lösung in Aether.

Wird zu einer absolut ätherischen Lösung des Chlorids (ungefähr 1 Thl. Chlorid auf 6 Thle. Aether) ein kleiner Ueberschuss, nämlich etwas mehr als zwei Aequivalente von Anilin, hinzugefügt, die Flasche zugestöpselt und über Nacht stehen gelassen, so scheidet sich salzsaures Anilin aus (und zwar ein Aequivalent salzsaures Salz für jedes Aequivalent Chlorid), und die Lösung wird dunkelbraun. Wenn nun der Aether im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet wird[1], wobei mit dem Aether zugleich stechend riechende Dämpfe, welche die Augen sehr angreifen, entwickelt werden, so bleibt eine Masse, theils theerartig, theils krystallinisch, zurück. Dieses Gemisch wird am besten mit heissem Wasser, welches ein wenig Alkohol enthält, auf dem Wasserbade behandelt (wobei die übelriechenden Dämpfe wieder wahrnehmbar sind). Der grösste Theil der Theersubstanz[2]) bleibt

[1]) Nicht bei einer höheren Temperatur: denn als ich bei einem Versuch die letzten Portionen Aether auf dem Wasserbade verjagte, trat eine sehr heftige Reaction ein. Unter starker Wärmeentwicklung entwichen stechende saure Dämpfe, während eine dunkel gefärbte theer- oder harzartige Masse zurückblieb.

[2]) Welche, der Luft ausgesetzt, hart und spröde wird.

ungelöst, und das Filtrat, nachdem es von den letzten Spuren derselben mittelst Thierkohle befreit worden ist, liefert durch Eindampfen zwei Arten Krystalle, nämlich strahlige undurchsichtige Warzen, und Nadeln von salzsaurem Anilin. Da letzteres viel leichter als jenes in Wasser löslich ist, so lassen sie sich ohne Mühe von einander trennen; der neue Körper wird leicht rein erhalten durch Umkrystallisiren aus 80 % bis 90 % Alkohol (in absolutem Alkohol ist er zu wenig löslich), aus welchem er beim Erkalten sich sofort in feinen glänzenden Nadeln abscheidet.

Analyse:

1) 0,2425 Grm. gaben 18,5 Ccm. N bei 753 Mm. Bar. und 10°. Dieses entspricht 9,06 % N.

2) Die wässrige Lösung des Salzes gab mit salpetersaurem Silber keine Chlorreaction.

0,1570 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,0694 Grm. AgCl, entsprechend 0,0171 Grm. Cl = 10,93 % Cl.

3) a. 0,1862 Grm., mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und Kupfer verbrannt, lieferten 0,3044 Grm. CO_2 und 0,0825 Grm. H_2O = 44,59 % C und 4,93 % H.

b. 0,1345 Grm. gaben 0,2238 Grm. CO_2 und 0,0658 Grm. H_2O = 45,38 % C und 5,44 % H.

c. 0,1558 Grm. gaben 0,0721 Grm. H_2O = 5,01 % H.

4) Die Verbindung enthielt auch Schwefel, und zwar nur als Schwefelsäure.

0,1316 Grm. in Wasser, welchem einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt werden, aufgelöst und direct durch Chlorbarium gefällt, gaben 0,0952 Grm. $BaSO_4$. Dieses entspricht 9,94 % (als SO_3).

Diese Zahlen stimmen mit den für ein einfach-gechlortes schwefelsaures Anilin berechneten überein.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix} C_6H_7N \\ C_6H_6ClN \end{matrix}\right\} H_2SO_4$.	Gefunden.
N	8,79 %	9,06 %
Cl	11,15 „	10,93 „
S	10,05 „	9,94 „
C	45,21 „	45,38 „ (44,59)
H	4,71 „	4,95 „ (5,01 5,44)

Diese Verbindung ist demnach als schwefelsaures Doppelsalz des Anilins und eines Chloranilins zu betrachten.

Die complicirte Reaction, durch welche dasselbe entsteht, entzieht sich vorläufig der Erklärung. Das Trichlormethylsulfonchlorid hat ohne Zweifel auf einen Theil des Anilins chlorirend eingewirkt.

Einwirkung von Ammoniak auf Trichlormethylsulfonchlorid.

a. In wässriger Lösung.

Die aussergewöhnliche, in ihrer Art einzige Einwirkung wässrigen Ammoniaks auf dieses Chlorid wurde von Loew[1]) beobachtet. Er fand, dass das letztere zu Sulfinsäure, unter Entwicklung von Stickstoff, reducirt wird, nach folgender Gleichung:

$$3\,CCl_3SO_2Cl + 8\,NH_3 = \underbrace{3\,CCl_3SOONH_4}_{\text{Trichlormethylsulfinsaures Ammon.}} + N_2 + 3\,NH_4Cl$$

Ich habe die Einwirkung von Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen eingehend untersucht, und zwar immer mit demselben Resultat. Es ist mir nicht gelungen, das Amid der Trichlormethylsulfonsäure darzustellen.

Einige quantitative Bestimmungen des durch die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Chlorid entwickelten Stickstoffs stimmten mit den nach Loew's Gleichung berechneten Mengen annähernd überein.[2])

1) 1,871 Grm. Chlorid gaben 62,5 Ccm. N bei 759 Mm. Bar. und 7°.

	Berechn. für obige Gleichung.	Gefunden.
N	0,0301 Grm.	0,0749 Grm.

[1]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 82.

[2]) Das Ende der Rohrs, durch welches der Stickstoff aus der Entwicklungsflasche herausgeht, muss fast zu einer Capillare ausgezogen werden, um das mechanische Uebergehen von kleinen Partikeln des Chlorids zu vermeiden. Gegen Ende der Reaction wird die Flasche erwärmt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ausser obiger Einwirkung eine kleine Quantität des Chlorids mit dem Wasser Trichlormethylsulfonsäure erzeugt, und dass deshalb nicht die ganze berechnete Menge Stickstoff gewonnen wird.

2) 1,1973 Grm. Chlorid gaben 37.8 Ccm. N bei 748 Mm. Bar. und 12°.

	Berechnet.	Gefunden.
N	0,0513 Grm.	0,0412 Grm.

b. In alkoholischer Lösung.

Ganz dieselbe Einwirkung, wie bei Anwendung von wässrigem Ammoniak findet hier statt; die Reaction ist auch in diesem Falle ziemlich energisch.

c. In Benzollösung.

Die Einwirkung schreitet hier viel langsamer vorwärts als in den zwei obigen Fällen, ist jedoch schliesslich dieselbe. Ich untersuchte sie unter verschiedenen Bedingungen.

1) Auf in einem graduirten Rohre über Quecksilber aufbewahrtes trocknes Ammoniakgas liess ich einen Ueberschuss einer Benzollösung des reinen Chlorids einwirken (Z. B. auf ungefähr 100 Ccm. Ammoniak brauchte ich etwa 1,3 Grm. Chlorid in 4 bis 5 Ccm. Benzol aufgelöst.) Die Absorption erfolgte langsam und bedurfte länger, als einen halben Tag zur Vollendung. Endlich blieb ein Rest von Stickstoff zurück. Um festzustellen, dass dieses kein Ammoniak mehr enthielt, brachte ich jetzt in das Rohr etwas mit Alkohol versetzte verdünnte Schwefelsäure und schüttelte gut um. Die Quantität Stickstoff, welche erhalten wurde, war auch hier etwas geringer als die berechnete; bei einem Versuche fand ich 7,79 Ccm. statt 9,8 Ccm. N.

2) Eine kleine Quantität (etwa 1—2 Grm.) des reinen Chlorids wurde der Einwirkung von einem grossen Ueberschuss einer ammoniakalischen Benzollösung ausgesetzt, und das daraus entwickelte Gas über Benzol in einem graduirten Rohre angesammelt. Die Einwirkung verlief in diesem Falle langsamer wie oben und brauchte mehrere Tage.

d. Ohne Lösungsmittel.

Ein Ueberschuss des reinen Chlorids, auf Ammoniakgas über Quecksilber einwirkend, macht ebenfalls Stickstoff frei. Diese Absorption schreitet viel schneller fort, als jene mit einer Benzollösung des Chlorids.

Demnach haben die für das Ammoniak gebrauchten

Lösungsmittel wohl auf die Schnelligkeit jener eigenthümlichen Reaction Einfluss, jedoch wird dadurch dieselbe in ihrer Art nicht verändert. Das Trichlormethylsulfonamid, dessen Entstehung man erwarten sollte, scheint nach Allem nicht existenzfähig zu sein.[1])

Einwirkung von Methylamin auf Trichlormethylsulfonchlorid.

Lässt man einen Ueberschuss der concentrirten wässerigen Lösung von Methylamin auf das Chlorid in der Kälte einwirken, so löst sich letzteres allmählich auf, und ebenso wie bei der Einwirkung von Ammoniak wird Stickstoff frei. Ich machte einige approximative Bestimmungen der Menge dabei entwickelten Stickstoffs.

1) 0,6365 Grm. reines Chlorid mit etwa 1,2 Ccm. 30proc. Methylamin gaben 10,8 Ccm. N bei 754 Mm. Bar. und 25° = 1,79 % N (des Gewichts des gebrauchten Chlorids).

2) 0,6433 Grm. Chlorid mit 1,3 Ccm. Methylamin gaben 9,7 Ccm. N bei 751 Mm. Bar. und 22° = 1,69 % N.

Die letzten Portionen Gas wurden durch Erwärmen aus der kleinen Flasche ausgetrieben. Ich bemerkte auch hier, dass einige Tropfen einer ätherischen Flüssigkeit überdestillirten. Die Produkte dieser Reaction sollen noch genauer untersucht werden.

Derivate der Dichlormethylsulfonsäure: $CCl_2 HSO_2 OH$.

Wir lernen aus obigen Versuchen, dass ein bedeutungsvoller Unterschied zwischen dem Verhalten des Methylsulfonchlorids und dem des Trichlormethylsulfonchlorids besteht. Ersteres verhält sich wie ein normales Säurechlorid; es lässt sich durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf

[1]) Es wäre vielleicht nicht ohne Interesse, einige weitere Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf das Trichlormethylsulfonchlorid bei sehr niedriger Temperatur anzustellen.

Es mag hier erwähnt werden, dass das trichlormethylsulfinsaure Ammon, welches aus Wasser in schönen Blättern sich ausscheidet, aus Benzol in langen dünnen Prismen krystallisirt.

die Methylsulfonsäure darstellen, wird nicht von Schwefelwasserstoff reducirt, und liefert mit Ammoniak das zugehörige Amid. Das Trichlormethylsulfonchlorid dagegen kann nicht aus der Säure, resp. ihren Salzen, durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor bereitet werden, es wird in alkoholischer Lösung von Schwefelwasserstoff leicht zu der entsprechenden Sulfinsäure reducirt, und giebt mit Ammoniak, unter Stickstoffentwicklung, gleichfalls Sulfinsäure.

Naturgemäss drängt sich hier die Frage auf, wie werden sich die zwischen jenen Chloriden liegenden Mono- und Dichlormethylsulfonchloride unter gleichen Bedingungen verhalten, oder, mit anderen Worten, werden beide letzteren dem Trichlormethylsulfonchlorid oder einem normalen Säurechlorid analog sein? Um diese Fragen zu lösen, stellte ich folgende Versuche an.

Dichlormethylsulfonsäure: CCl_2HSO_2OH.

Kolbe[1]) hat beobachtet, dass durch Einwirkung von Zink auf Trichlormethylsulfonsäure die letztere zu Dichlormethylsulfonsäure (resp. deren Zinksalz) ohne Wasserstoffentwicklung reducirt wird, und ferner, dass die nämliche Säure auch leicht erhalten werden kann durch Behandeln des Produkts der Reduction von Trichlormethylsulfonchlorid durch Schwefelwasserstoff (i. e. Trichlormethylsulfinsäure) mit Kalilauge, gemäss der Gleichung:

$$CCl_3SOOH + 2\,KOH = KCl + H_2O + CCl_2HSO_2OK.$$

Ich fand letztere Methode ganz unbefriedigend. Nachdem die Lösung des Trichlormethylsulfonchlorids in absolutem Alkohol durch schweflige Säure reducirt, und der Ueberschuss letzterer durch einen Strom Kohlensäure ausgetrieben war, fügte ich zu der alkoholischen Lösung etwas Wasser und dann Aetzkali in kleinen Quantitäten hinzu, so dass die Flüssigkeit immer alkalisch blieb, und digerirte auf dem Wasserbade, bis keine Trichlormethylsulfinsäure mehr vorhanden war. Dies liess sich leicht durch Zusatz von Bromwasser zu einer Probe der Lösung erkennen; so lange

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

jene Sulfinsäure dabei war, bekam man einen weissen Niederschlag von Trichlormethylsulfonbromid, CCl_3SO_2Br. Sobald letzterer nicht mehr entstand, neutralisirte ich den Ueberschuss vorhandenen Kalis mit Kohlensäure, dampfte auf dem Wasserbade ein und zog den Rückstand mit 90proc. Alkohol aus. Um die Zusammensetzung des resultirenden Salzes festzustellen, wurde es zweimal aus 90proc. Alkohol umkrystallisirt und dann analysirt.

1) 0,0991 Grm. gaben, mit Schwefelsäure erhitzt, 0,0592 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für			Gefunden.
	CCl_3HSO_2OK	$CClH_2SO_2OH$	CH_3SO_2OK	
K	19,21 %	23,1 %	29,1 %	26,8 %

2) Nach dieser Kalibestimmung krystallisirte ich eine andere kleine Quantität des Salzes aus kochendem absoluten Alkohol um, für eine

Chlorbestimmung:

0,1917 Grm., mit Kalk geglüht, gaben 0,01074 Grm. Cl.

	Gefunden für			Gefunden.
	CCl_3HSO_2OK	$CClH_2SO_2OK$	CH_3SO_2OH	
Cl	34,98 %	20,46 %	—	5,60 %

Daraus folgt, dass dieses Produkt hauptsächlich aus methylsulfonsaurem Kali besteht, welchem eine kleine Quantität von einem oder von beiden der oben genannten chlorirten Salze beigemengt ist, dass also die Entziehung von Chlor aus trichlormethylsulfinsaurem Kali zu weit gegangen ist.[1]

Die Methode zur Bereitung der Dichlormethylsulfonsäure, durch Reduction der wässrigen Lösung der Trichlormethylsulfonsäure mittelst Zink, ist der zuletzt besprochenen weit vorzuziehen, die Einwirkung ist fast eine quantitative.[2] Gegen Ende der Reaction wird diese zweckmässigerweise

---

[1] Ich habe es noch nicht versucht, das Trichlormethylsulfinsalz nur in wässriger Lösung durch Kali zu entchloren; die Einwirkung würde hier natürlich eine mässigere sein.

[2] Ich fand allemal, dass hier viel Wasserstoff entwickelt wird.

durch Erwärmen auf dem Wasserbade befördert. Folgende Versuche dienen als Belege.

1) 20 Grm. Trichlormethylsulfonsäure lösten 5,6 Grm. Zink auf; die nach der Gleichung berechnete Menge ist 6,5 Grm.

2) 60,2 Grm. Säure lösten 18,5 Grm. Zink auf; berechn. 19,6 Grm.

Aus der resultirenden Lösung des Zinksalzes bereitete ich die Säure genau nach Kolbe's [1]) Vorschrift; das Zink wurde durch kohlensaures Kali ausgefällt, das Filtrat von kohlensaurem Zink bis zur Trockne auf dem Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit Alkohol von ungefähr 80 % ausgezogen.

Ich reinigte eine Portion dieses Kalisalzes durch Umkrystallisiren aus Alkohol und machte folgende Kalibestimmung davon:

0,2280 Grm. gaben 0,0590 Grm. K_2SO_4.

	Berechn. für CCl_3HSO_3OK.	Gefunden.
K	19,47 %	19,41 %

Aus dem alkoholischen Extract wurde das Kali durch verdünnte Schwefelsäure als schwefelsaures Salz abgeschieden [2]), dieses abfiltrirt, und in dem Filtrat, nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des darin enthaltenen Alkohols, der Ueberschuss von Schwefelsäure so genau wie möglich durch Barythydrat ausgefällt. Das Filtrat von dem schwefelsauren Baryt lieferte nach Eindampfen auf dem Wasserbade die Dichlormethylsulfonsäure ziemlich rein.

Dichlormethylsulfonchlorid: CCl_2HSO_2Cl.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf Dichlormethylsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht ein; die Reaction wurde auf dem Wasserbade beendet. Nachdem der grösste Theil des Phosphoroxychlorids abdestillirt war, wurde zu der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

[2]) Wird zu einer alkoholischen Lösung eines organischen Kalisalzes in der Kälte oder Wärme verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, so fällt neutrales schwefelsaures Kali nieder, selbst wenn Schwefelsäure genug zugegen ist, um das saure Salz zu bilden. Dieses wurde bestätigt: 1) mit einer heissen Lösung von dichlormethylsulfonsaurem Kali in 80 %—90 % Alkohol; 2) mit einer kalten Lösung von essigsaurem Kali in 80 %—90 % Alkohol.

zurückbleibenden Flüssigkeit eine genügende Menge Eis hinzugefügt, um die letzten Theile des Phosphoroxychlorids zu zerstören, und dann der Rückstand mittelst Chlorcalcium getrocknet. (Ich hatte zu wenig Substanz, um sie durch Fractioniren reinigen zu können.)

Analyse:

0,4669 Grm. obiger Flüssigkeit, mit Kalk geglüht, gaben 0,2711 Grm. Cl.

	Berechn. für CCl_3HSO_2Cl.	Gefunden.
Cl	58,04 %	58,10 %

Das auf obige Weise gewonnene Liquidum ist demnach Dichlormethylsulfonchlorid; aus seiner Darstellung erhellt, dass die Dichlormethylsulfonsäure in normaler Weise von Fünffach-Chlorphosphor angegriffen wird. (Unterschied von der Trichlormethylsulfonsäure.)

Dichlormethylsulfonchlorid ist eine Flüssigkeit von scharfem Geruch, aber nicht so stechend, wie der vom Methylsulfonchlorid. An feuchter Luft bildet es Dämpfe. Sein spec. Gewicht beträgt 1,71. Es scheint zwischen 170° - 180° zu sieden (zu einer genauen Bestimmung des Kochpunkts fehlte mir Material). Der Versuch, dieses Dichlormethylsulfonchlorid durch Erhitzen mit Dreifach-Chlorjod in einem geschlossenen Rohre wieder in das Trichlormethylsulfonchlorid zurückzuverwandeln, war erfolglos. Bis zu einer Temperatur von 130° schien keine Einwirkung stattzufinden; nach weiterem Erhitzen auf 230° hatte das Chlorid sich in schweflige Säure und (wahrscheinlich) einen Chlorkohlenstoff zersetzt. Bei so hoher Temperatur konnte das etwa gebildete Trichlormethylsulfonchlorid nicht bestehen.

Einwirkung von Ammoniak auf Dichlormethylsulfonchlorid.

Trockenes Ammoniakgas, in einem gradairten Rohre über Quecksilber aufgesammelt, wurde von einer Benzollösung des Chlorids vollständig absorbirt; Stickstoff bildete sich also nicht.

Dichlormethylsulfonamid: $CCl_2HSO_2NH_2$.

Wird trocknes Ammoniak durch eine Lösung des Dichlormethylsulfonchlorids in Benzol geleitet, so entsteht eine halbfeste Masse unter Freiwerden von Wärme. Um die Einwirkung vollständig zu machen, fügte ich schliesslich zu diesem Gemisch etwas Alkohol und leitete dazu Ammoniakgas bis zur Sättigung.

Nach Ausziehen des Ganzen mit einem heissen Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol und nach Eindampfen des Auszugs, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure, blieb eine farblose syrupartige Masse zurück. Diese wurde von Spuren von Chlorammonium durch Wiederauflösen in einem kalten Gemisch von zwei Theilen Benzol und einem Theil absoluten Alkohol befreit.

Analyse des Rückstandes dieser Lösung:

1) 0,4724 Grm. gaben 35,7 Ccm. N bei 752 Mm. Bar. und 18°.

	Berechn. für $CCl_2HSO_2NH_2$.	Gefunden.
N	8,54 %	8,64 %

2) 0,4174 Grm., mit Kalk geglüht, gaben 0,1833 Grm. Cl.

	Berechn. für $CCl_2HSO_2NH_2$.	Gefunden.
Cl	43,92 %	43,29 %

Dieses ist demnach Dichlormethylsulfonamid. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte es in sehr zerfliesslichen langen dünnen Prismen.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Dichlormethylsulfonchlorid in absolutem Alkohol.

Zu etwa 13 Ccm. abgekühlten absoluten Alkohols wurde tropfenweise 1 Ccm. von dem Dichlormethylsulfonchlorid gesetzt und dazu — immer unter guter Abkühlung — schweflige Säure bis zur Sättigung geleitet.

Durch sorgfältiges Abkühlen sollte eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem Chlorid und dem Alkohol vermieden werden. Dann wurde das zugestöpselte Probirrohr über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage erwärmte ich die Lösung auf dem Wasserbade, um den Ueberschuss von schwefliger Säure zu verjagen, neutralisirte mit kohlensaurem

Kali unter Zusatz von ein wenig Wasser und extrahirte den Rückstand mit kochendem Alkohol von etwa 95%. Nach öfterem Umkrystallisiren bekam ich ein Salz, welches gleichmässig in langen, vielfach gekreuzten Prismen krystallisirte. Dieses über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknete Salz wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. auf 100° nicht verändert.

Analyse:

0,0974 Grm. desselben gaben 0,0456 Grm. K_2SO_4.

	Berechn. für CCl_2HSOOK.	Gefunden.
K	20,86 %	20,99 %

Das so gewonnene Salz krystallisirte ganz anders als das Salz, welches durch Einwirkung von wässrigem kohlensauren Kali auf Dichlormethylsulfonchlorid und nachheriges Eindampfen und Ausziehen mit absolutem Alkohol dargestellt ist. Diese letzteren Krystalle von dichlormethylsulfonsaurem Kali, CCl_2HSO_2OK, sind sehr dünne, glänzende Blätter, wie sie von Kolbe[1]) beschrieben worden sind.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dichlormethylsulfonchlorid.

a. In Benzollösung.

Schwefelwasserstoff hat auf eine Lösung des Dichlormethylsulfonchlorids in Benzol gar keine reducirende Einwirkung; selbst nach längerem Stehen der mit dem Gas gesättigten Lösung scheidet sich kein Schwefel ab.

b. In alkoholischer Lösung

aber tritt eine sehr langsame Reaction unter Ausscheidung von Schwefel ein. Der Schwefelwasserstoff muss mehrere Tage durch die Lösung geleitet werden, bis sich kein Schwefel mehr ausscheidet, und die Lösung noch immer stark nach dem Gase riecht. Ausser dem Schwefel setzten sich einige lange farblose, gekreuzte Prismen (CCl_2HSOOH?) ab, welche aber leicht durch gelindes Erwärmen wieder gelöst wurden. Nachdem der Ueberschuss von Schwefelwasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

stoff durch Kohlensäure vertrieben war, wurde die sodann mit kohlensaurem Kali neutralisirte Lösung eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt (wie oben angegeben).

Das so erhaltene Salz hat genau dieselbe Form, wie das durch die Einwirkung von schwefliger Säure gewonnene; es wurde ebenfalls nicht durch Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. verändert.

Ich musste, wegen Mangels an Substanz mit allzu kleinen Quantitäten des Chlorids arbeiten; zudem war die Ausbeute an dem Salze so gering, dass ich mich nicht ausführlicher über die obigen Reactionen äussern mag, bis ich den Versuch wiederholt habe. Die Thatsache, dass concentrirte Salpetersäure keine Einwirkung übt, spricht zunächst gegen die Annahme, dass dasselbe ein salfinsaures Salz ist. Ich hoffe, bald diesen Punkt aufklären zu können.

Die wichtigsten, aus den vorhergehenden Versuchen sich ergebenden Folgerungen können in nachstehenden Sätzen zusammengefasst werden.

1) Die Methylsulfonsäure und die Dichlormethylsulfonsäure geben mit Fünffach-Chlorphosphor die entsprechenden Säurechloride; Trichlormethylsulfonsäure dagegen lässt sich nicht in ihr Chlorid umwandeln.

2) Auf keine Weise ist es bis jetzt gelungen, die Methylsulfonsäure oder deren Chlorid in Chlorderivate überzuführen.

3) Cyankalium scheint nicht direkt auf Methylsulfonchlorid einzuwirken; mit Trichlormethylsulfonchlorid giebt es Trichlormethylsulfinsäure unter Entwickelung von Chlorcyan.

4) Schwefelwasserstoff hat auf Methylsulfonchlorid in alkoholischer Lösung keine reducirende Wirkung; dagegen reducirt derselbe (sowie schweflige Säure) das Trichlormethylsulfonchlorid zu der entsprechenden Sulfinsäure. Auch das Dichlormethylsulfonchlorid erfährt höchst wahrscheinlich durch Schwefelwasserstoff Reduction. Die Natur des Lösungsmittels ist hier von Einfluss, da diese Reduction bei An-

wendung von Benzol statt Alkohol in keinem der beiden obigen Fällen stattfindet.

5) Ammoniak liefert mit dem Methylsulfonchlorid und dem Dichlormethylsulfonchlorid die entsprechenden Amide, mit Trichlormethylsulfonchlorid dagegen giebt es unter allen Umständen kein Amid, sondern ein Reductionsprodukt, nämlich Trichlormethylsulfinsäure, unter Stickstoffentwickelung. Diese, zuerst von Loew beobachtete Reaction ist bislang einzig in ihrer Art.

Die Schnelligkeit der Reaction hängt davon ab, ob ein Lösungsmittel gebraucht wird oder nicht und ferner in ersterem Falle von der Natur des Lösungsmittels. Der chemische Vorgang ist aber schliesslich derselbe.

6) Anilin giebt sowohl mit Methylsulfonchlorid als auch mit Trichlormethylsulfonchlorid die zugehörigen Anilide. Der Verlauf der Einwirkung auf das Trichlormethylsulfonchlorid ist jedoch von der Natur des angewandten Lösungsmittels abhängig. Ist letzteres Aether, so resultirt schwefelsaures Anilin-Chloranilin.

7) Metalle wirken auf Trichlormethylsulfonsäure verschieden ein; Eisen z. B. bildet damit trichlormethylsulfonsaures Salz, während Zink unter Reduction Dichlormethylsulfonsäure liefert.

8) Aus Allem ergiebt sich, dass zwischen dem Trichlormethylsulfonchlorid und dem Methylsulfonchlorid, sowie den intermediären Chloriden, ein bedeutender Unterschied besteht. —

Der Eintritt des dritten At. Chlor und damit die Bildung einer Trichlormethylverbindung hat die Natur des Produkts in mannigfacher Hinsicht geändert.

Ich beabsichtige, diese Arbeit fortzusetzen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1884.

Die Dichte gesättigter Lösungen fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen;

von

J. L. Andreae.

Die Dichte von Lösungen fester Körper in Wasser ist schon vielfach untersucht worden; die Wissenschaft verdankt Gerlach, Marignac, Thomson u. A. in dieser Hinsicht viele genaue Zahlen. Nur selten aber [1]) haben die Autoren ihre Untersuchungen ausgedehnt auf den wichtigen gesättigten Zustand.

Im Folgenden war ich bemüht, einen Anfang zu machen, um diese Lücke auszufüllen, indem ich in dieser Abhandlung die Untersuchungsmethoden beschreiben und die Resultate für Lösungen von Kochsalz mittheilen werde.

1. Methode. Das Prinzip dieser Methode ist folgendes: In einer Art Dilatometer wird das Volumen concentrirter Lösungen von bekanntem Gehalt bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und hieraus das Volum bei der Sättigungstemperatur berechnet. Damit der Gehalt der Lösung genau bestimmt werde, wird sowohl das Salz als das Wasser im Dilatometer selbst gewogen. Eine Capillarröhre, *bc*, Fig. 1 (Tafel IV), wird an vier Stellen erweitert und zwischen diesen Erweiterungen bei *A*, *B*, *C*, *D* und *E* einige Millimeter geätzt. Der Inhalt der Erweiterungen und der capillaren Stücke wird genau bestimmt. Jetzt wird an das Ende *b* eine weitere Röhre, *ab*, angeschmolzen, am anderen Ende *c* ein Reservoir, *cd*, welches in eine offene Spitze endet. Der ganze Apparat wird getrocknet und gewogen; das Gewicht sei *p*. Um den Inhalt des Reservoirs zu bestimmen, wird die Spitze *d* zugeschmolzen, *cd* in ein Glycerinbad *G* getaucht und erhitzt; wenn man nun Wasser in die Röhre *ab* giesst und das Reservoir abwechselnd abkühlt und erhitzt,

[1]) Gerlach, Spec. Gewichte d. Salzlösungen, Freiberg 1859. — Page u. Keightley, Jahresber. d. Chem. 1872, S. 25.

so wird man leicht *cd* und einen kleinen Theil der Capillare mit ausgekochtem Wasser anfüllen. Nachdem die Röhre *ab* sorgfältig getrocknet worden, wird der ganze Apparat wieder gewogen, und der Stand des Wassers bei einer constanten Temperatur abgelesen; diese Temperatur muss selbstverständlich so gewählt werden, dass der Wasserstand zwischen zwei Erweiterungen fällt.

Um den Apparat mit einer Lösung bestimmten Gehaltes füllen zu können, muss erst der grösste Theil des Wassers ausgetrieben werden. Dieses erreicht man am bequemsten durch starkes Erhitzen des Reservoirs im Glycerinbade, wodurch das Wasser in ein heftiges Sieden geräth; wenn man nun das Reservoir rasch aus dem Bade nimmt und umdreht, so ist die Spannung des Wasserdampfes hoch genug, den Apparat fast gänzlich zu entleeren. Nachdem die Röhre *ab* vollständig getrocknet worden, wird der Apparat gewogen; das Gewicht p_1 ist natürlich grösser als p, da ein wenig Wasser noch im Reservoir enthalten ist. Jetzt wird die nöthige Menge des vorher scharf getrockneten Salzes noch heiss in die Röhre *ab* gebracht, und der Apparat nach dem Erkalten wieder gewogen; das Gewicht sei p_2; das Gewicht des Salzes ist also $p_2 - p_1$.

Das Reservoir wird nun in das Glycerinbad getaucht, und vorsichtig Wasser auf das Salz in die Röhre *ab* gegossen. Durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen wird das Salz ohne den geringsten Verlust in das Reservoir gespült, und jetzt noch so viel Wasser nachgegeben, um das Reservoir und einen kleinen Theil der Capillare ganz auszufüllen. Nachdem die Röhre *ab* sorgfältig getrocknet worden, wobei keine Spur des Salzes auf der Wand sichtbar sein darf, wird der Apparat zum letzten Male gewogen. Sei P das Gewicht, dann ist $P - p - (p_2 - p_1)$ das Gewicht des Wassers. Diese Methode zur Bestimmung der Dichte und Ausdehnung einer Lösung möge etwas umständlich scheinen, man bedenke aber, dass die grösste Fehlerquelle, die Verdampfung des Wassers, hier ganz ausgeschlossen ist. Um das Salz im Reservoir zu lösen, wird dieses erwärmt und einige Zeit mit der Hand in einer verticalen Ebene gedreht.

Jetzt wird der Apparat in ein Wasserbad getaucht und bei abnehmenden Temperaturen, welche wenigstens eine Viertelstunde constant erhalten werden, der Stand der Flüssigkeit abgelesen, zuerst bei E, dann bei D u. s. w., zuletzt bei A.

Die fünf Beobachtungen werden durch die empirische Formel: $Vt' = Vt\left(1 + \alpha(t' - t) + \beta(t' - t)^2\right)$ verbunden, und mit Hülfe dieser Formel und der bekannten Löslichkeit des Salzes das Volum bei der Sättigungs-Temperatur berechnet.

Ein Beispiel wird dies näher erläutern:

Tabelle I.

14,134 Grm. Natriumchlorid und 39,484 Grm. Wasser.

No.	t'	Vt' beobachtet	Vt' berechnet	
1	47,12	45,2357	—	$\alpha = 0,0004444$ $\beta = 0,000000978$
2	37,10	45,0215	45,0213	$t_s = 18,0°$ $V_s = 44,637$
3	33,00	44,9361	—	
4	29,28	44,8602	44,8601	$D_s = 1,20120$
5	25,10	44,7761	—	

Aus den Beobachtungen Nr. 1, 3 und 5 sind die Constanten α und β der empirischen Formel

$$Vt' = Vt[1 + 0,0004444(t' - t) + 0,000000978(t' - t)^2] \quad (1)$$

berechnet, wobei $t = 25,10$ und $Vt = 44,7761$. Diese Formel giebt die Beobachtungen genau wieder, denn die in der vierten Spalte enthaltenen Zahlen stimmen mit dem Beobachteten überein. Mit Hülfe der früher[1]) von mir mitgetheilten Löslichkeitsbestimmungen des Natriumchlorids findet man, dass 14,134 Grm. Kochsalz mit 39,484 Grm. Wasser genau bei 18,0° eine gesättigte Lösung bilden; also ist $t_s = 18,0$ = die Sättigungstemperatur. Mit Formel (1) berechnet man das Volum bei dieser Temperatur auf 44,637 und die Dichte D_s auf:

$$(14,134 + 39,484) : 44,617 = 1,20120.$$

2. Methode. Bei dieser Methode braucht die Löslichkeit des Salzes vorher nicht bekannt zu sein, indem das Ge-

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 467.

wicht der gesättigten Lösung in einem Pyknometer direct bestimmt wird. Das Pyknometer, Fig. 2 (Tafel IV), ist U-förmig; auf den beiden Cappillarröhren *ab* und *cd* ist eine Millimeterscala geätzt; der Inhalt der Scalatheile und der Kugel *bc* bis zum Nullpunkt der Scalen ist genau bestimmt. Die gesättigte Lösung wird in einer Flasche mit gläsernem Stopfen bereitet, indem ein Ueberschuss des Salzes mit Wasser während etwa $^1/_2$ Stunde durch einen Motor bei constanter Temperatur t_s geschüttelt wird.[1])

Nachdem der Ueberschuss des Salzes sich bei derselben Temperatur abgesetzt hat, und die Lösung vollkommen klar geworden ist, wird der gläserne Stopfen mit einem Kautschukstopfen vertauscht Fig. 2; dadurch kommt das Pyknometer grösstentheils in das Wasser des Bades zu liegen und dadurch, dass man Luft in *fg* bläst, wird es mit der gesättigten Lösung gefüllt. Man lässt ein wenig von der Lösung ausfliessen, indem man das Kautschukröhrchen *e* von der Capillare schiebt und bestimmt bei der Temperatur t_s den Stand der Flüssigkeit in den Capillarröhren. Das Pyknometer wird zuletzt gewogen.

Was das von mir gebrauchte Thermometer und den Thermoregulator angeht, so darf ich auf die oben citirte Abhandlung über die Löslichkeit hinweisen; das Kochsalz war aus Soda nach der daselbst angegebenen Weise bereitet. Die Gewichte sind auf den luftleeren Raum reducirt.

Erste Methode.

Tabelle II.

14,3535 Grm. NaCl und 39,335 Grm. H_2O.

No.	t'	Vt' beobachtet	Vt' berechnet	
6	50,18	45,2400	—	$\alpha = 0{,}0004522$ $\beta = 0{,}000000746$
7	40,10	45,0258	45,0243	
8	35,85	44,9354	—	$t_s = 45{,}1°$ $V_s = 45{,}130$
9	32,30	44,8620	44,8621	
10	28,10	44,7764	—	$D_s = 1{,}18964$

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 460.

Tabelle III.

14,3535 Grm. NaCl und 88,065 Grm. H_2O.

No.	t'	Vt' beobachtet	Vt' berechnet	
11	67,50	45,2621	—	$\alpha = 0,0004858$ $\beta = 0,000000778$
12	58,05	45,0457	45,0459	
13	54,25	44,9668	—	$t_s = 54,5°$ $V_s = 44,966$
14	50,67	44,8821	44,8815	$D_s = 1,18575$
15	46,93	44,7996	—	

Tabelle IV.

14,611 Grm. NaCl und 38,405 Grm. H_2O.

No.	t'	Vt' beobachtet	Vt' berechnet	
16	87,42	45,2889	—	$\alpha = 0,0005409$ $\beta = 0$
17	78,52	45,0725	45,0727	
18	75,00	44,9871	45,9873	$t_s = 80,8$ $V_s = 45,128$
19	71,86	44,9110	—	$D_s = 1,17480$

In der folgenden Tabelle sind die Endresultate zusammengestellt.

Tabelle V.

t_s	D_s beobachtet	D_s berechnet
18,0	1,20120	—
45,1	1,18964	—
54,5	1,18575	1,18569
80,8	1,17480	—

Man ersieht hieraus, dass die Dichte gesättigter Kochsalzlösungen mit wachsenden Temperaturen abnimmt, und man überzeugt sich leicht davon, dass die Dichte nahezu eine lineare Function der Temperatur ist, indem der Werth β in der Gleichung (2) fast null ist:

$$D_{t'} = D_s - 0,0004814\,(t' - t) + 0,00000017\,(t' - t)^2. \qquad (2)$$

Die mit dieser Formel für 54,5° berechnete Dichte stimmt mit der beobachteten befriedigend überein.

Zweite Methode.

Tabelle VI.

No.	t_s	V_s	P	D_s beobachtet	D_s berechnet
20	14,90	14,5590	17,5079	1,20256	—
21	14,90	14,6195	17,5814	1,20260	
22	31,70	14,6528	17,5129	1,19519	1,19527
23	31,80	14,6557	17,5162	1,19517	
24	40,25	14,6476	17,4546	1,19164	—
25	40,25	14,6575	17,4661	1,19162	
26	50,45	14,6732	17,4226	1,18787	1,18727
27	50,55	14,6811	17,4303	1,18726	
28	60,45	14,7054	17,3994	1,18320	—
29	60,45	14,7169	17,4101	1,18300	
30	75,60	14,6763	17,2694	1,17670	1,17680

Die Zahlen der letzten Spalte dieser Tabelle sind berechnet nach der Formel:

(3) $$D_s' = D_s - 0{,}0004367\,(t' - t) + 0{,}00000020\,(t' - t)^2$$

und stimmen mit der beobachteten sehr gut überein.

Um eine Vergleichung zwischen den nach den beiden Methoden erhaltenen Resultaten zu ermöglichen, habe ich nach den Formeln (2) und (3) die Dichten für die Temperaturen von 15° bis 80° berechnet und in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

t_s	1. Methode	2. Methode	Mittel	
15	1,20249	1,20253	1,20251	0,00002
20	1,20034	1,20034	1,20034	0,00000
30	1,19604	1,19601	1,19602	0,00001
40	1,19179	1,19174	1,19176	0,00002
50	1,18758	1,18749	1,18753	0,00004
60	1,18339	1,18328	1,18333	0,00005
70	1,17924	1,17912	1,17918	0,00006
80	1,17513	1,17499	1,17506	0,00007

Wie man aus den Zahlen der letzten Spalte dieser Tabelle ersieht, steigen die Abweichungen vom Mittel bei

den höchsten Temperaturen bis auf 7 Einheiten in der fünften Decimalstelle, sind aber bei niederen Temperaturen noch kleiner. Die Uebereinstimmung ist also vollkommen.

Die Dichte gesättigter Kochsalzlösungen nimmt also mit steigenden Temperaturen ab und ist fast eine lineare Function der Temperatur; sie fällt bei niederen Temperaturen ein wenig mehr als bei höheren.

Aus den jetzt bekannten Dichten von Kochsalzlösungen und der früher bestimmten Löslichkeit dieses Salzes, lässt sich das Molekularvolum des Salzes in der gesättigten Lösung auf einfache Weise berechnen. Man braucht dazu nur erst das Volum einer gesättigten Lösung zu berechnen, welche genau ein Molekulargewicht Salz enthält und von diesem das Volum des darin enthaltenen Wassers abzuziehen. Diese Berechnung habe ich für die Temperatur von 15° bis 80° durchgeführt; die Resultate sind in der Tabelle VIII zusammengestellt; Pw ist das Gewicht Wasser, nöthig um mit einem Molekül Kochsalz (58,51) bei den verschiedenen Temperaturen eine gesättigte Lösung zu bilden, Vw ist das Volum dieser Wassermenge, Vm das Molekularvolumen der Lösung und $vm = Vm - Vw$ das Molekularvolumen des Salzes in der gesättigten Lösung.

Tabelle VIII.

NaCl = 58,51.

t	Pw	Vw	Vm	vm
15	163,62	163,76	184,72	20,96
20	163,32	163,60	184,81	21,21
30	162,39	163,08	184,70	21,62
40	161,09	162,33	184,26	21,93
50	159,56	161,47	183,63	22,16
60	157,88	160,55	182,87	22,32
70	155,98	159,51	181,90	22,39
80	153,98	158,42	180,83	22,41

Aus den Zahlen der letzten Spalte geht deutlich hervor, dass das Molekularvolumen des Kochsalzes in ge-

sättigter Lösung bei steigenden Temperaturen wächst und sich einem bestimmten Werthe nähert.

Sueck, im December 1884.

Eine Methode zur Bestimmung der Dichte in Wasser löslicher fester Körper;

von

Demselben.

Bekanntlich ist man gewöhnt, bei der Dichtebestimmung der in Wasser löslichen festen Körper sich solcher Flüssigkeiten zu bedienen, welche eine lösende oder andere Wirkung auf diese Körper nicht ausüben. Ob dieses wirklich zutrifft, darf man in mehreren Fällen bezweifeln. Es dürfte daher nützlich sein, eine Methode mitzutheilen, bei welcher eine Flüssigkeit angewendet wird, die auf den festen Körper keine Wirkung ausüben kann. Diese Flüssigkeit ist die gesättigte wässrige Lösung des Körpers. In ein Dilatometer, wie es in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, wird in der daselbst mitgetheilten Weise viel Salz und ziemlich wenig Wasser gebracht; Salz und Wasser werden also auch wieder im Dilatometer selbst gewogen. Nachdem der Apparat in die Wand eines Wasserbades befestigt worden ist[1]), so dass das Reservoir und ein willkürlicher Theil der Capillare in das Wasser tauchen, wird auf letzterer eine hölzerne Scheibe angebracht, welche durch einen Motor gedreht wird. Das Reservoir bewegt sich also in einer vertikalen Ebene, und das Salz fällt bei jeder Rotation zweimal durch das Wasser. Der Inhalt des Reservoirs besteht desshalb bald aus einer gesättigten Lösung und einem Ueberschuss des Salzes. Dieser Ueberschuss soll 15 bis 20 Grm. betragen. Indem man nun den Stand der Flüssigkeit bei

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 29, 463.

verschiedenen Temperaturen, die wenigstens eine Viertelstunde constant erhalten werden, abliest, wird das Volum der Mischung bei diesen Temperaturen bekannt; wenn man davon das Volum der gesättigten Lösung jedesmal abzieht, so findet man das Volum des noch nicht gelösten Salzes.

Das Volum der gesättigten Lösung lässt sich leicht berechnen, wenn die Löslichkeit des Salzes und die Dichte der gesättigten Lösungen bekannt sind.

Wenn mit P das Gewicht des Salzes, mit p das Gewicht des Wassers und mit s die Löslichkeit des ersteren bei der Temperatur t bezeichnet wird, so ist die bei dieser Temperatur gelöste Salzmenge $^1/_{100}\, ps$, das Gewicht der Lösung also $p + {}^1/_{100}\, ps$, das Volum $Vs = (p + {}^1/_{100}\, ps) : Ds$, wenn Ds die Dichte der gesättigten Lösung vorstellt. Wenn Vt' das Volum der Mischung ist, so ist das Volum des festen Salzes $Vt' - Vs$ und die Dichte:

$$d = \frac{P - {}^1/_{100}\, ps}{Vt' - Vs}.$$

Bekanntlich ist eine der Schwierigkeiten bei Dichtebestimmungen das Entfernen der Luft, die gerne in kleinen Bläschen zwischen den Theilchen des festen Körpers haften bleibt. Man wird nun leicht einsehen, dass bei der oben beschriebenen Weise des Füllens, das Salz in Wasser gelöst aus der Röhre ins Reservoir tritt und hier allmählich aus der siedenden Lösung wieder abgeschieden wird, und dass also am Ende der Operation keine Luft zwischen den Salztheilchen enthalten ist.

Um die Methode zu prüfen, habe ich die Dichte des Kochsalzes bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; wegen der zu erwartenden geringen Ausdehnung habe ich im Capillarrohr keine Erweiterungen geblasen; die Beobachtungen gehen aber nicht weiter als bis 45°.

Tabelle I.

7,1560 Grm. Natriumchlorid und 23,0628 Grm. Wasser.

t	Volum-Mischung beobachtet	Volum-Mischung berechnet	t	Volum-Mischung berechnet
11,22	34,7300	—	10	34,7155
18,45	34,8175	34,8171	20	34,8360
25,87	34,9086	—	30	34,9605
31,85	34,9844	34,9839	40	35,0896
39,04	35,0766	—	50	35,2216
45,68	35,1619	35,1638		

Die beobachteten Volumina der Mischung werden mit befriedigender Genauigkeit durch die Formel

$$V_t' = V_t [1 + 0{,}0003427 (t' - t) + 0{,}000000585 (t' - t)^2]$$

wiedergegeben, wie aus den Zahlen der dritten Spalte erhellt. Mit dieser Formel sind die Volumina von 10° bis 50° berechnet.

Die folgende Tabelle giebt die Dichten des Kochsalzes in der letzten Spalte von 10° bis 50°; die zur Berechnung nöthigen Zahlen sind hinzugefügt.

Tabelle II.

t	Gewicht Salz gelöst	Gewicht Salz nicht gelöst	Volum-Lösung	Volum-Salz	Dichte
10	8,2326	18,9234	25,9765	8,7390	2,1654
20	8,2626	18,8934	26,0945	8,7415	2,16135
30	8,3097	18,8463	26,2320	8,7285	2,1592
40	8,3768	18,7792	26,3807	8,7088	2,1565
50	8,4574	18,6986	26,5421	8,6795	2,1543

Beim Berechnen der Dichte ist aber ein kleiner Fehler gemacht worden; es ist nämlich angenommen, dass die gesättigte Lösung im Reservoir und die in der Capillarröhre dieselbe Zusammensetzung haben. Dies ist aber nicht der Fall. Bei steigenden Temperaturen wird immer eine gesättigte Lösung aus dem Reservoir in die Röhre treten, aber diese Lösung wird um so mehr Salz enthalten, als die Temperatur höher ist.

Für Kochsalz, dessen Löslichkeit nur langsam mit der Temperatur wächst, ist aber dieser Fehler so klein, dass er auf das Resultat keinen Einfluss ausübt. Indessen habe ich mich bemüht, diesen Fehler völlig zu beseitigen und also die Methode auch für Salze, deren Löslichkeit rasch mit der Temperatur wächst, anwendbar zu machen. Dazu wird auf die Capillarröhre, die jetzt sehr kurz sein kann, nur eine einzige Marke geätzt, und nun die Temperatur bestimmt, bei welcher die Flüssigkeit diese Marke erreicht. Man fängt desshalb die Beobachtung bei der höchsten Temperatur an und kann diese bis auf niedere Temperaturen ausdehnen, wenn man jedesmal einige Tropfen Wasser zufügt und den Apparat von neuem wiegt. In der folgenden Tabelle ist also das Volum der Mischung nahezu constant, indem es nur durch die Ausdehnung des Glases sich ändert; die Wassermenge ist aber veränderlich, bei höheren Temperaturen ist diese kleiner als bei niederen:

Tabelle III. 30,390 Grm. Natriumchlorid.

t	Gewicht Wasser	Volum-Mischg.	Volum-Lösung	Gew. Salz gelöst	Gew. Salz nicht gel.	Volum-Salz	Dichte
49,90	21,5000	35,1885	24,7408	7,882	22,508	10,4477	2,15435
39,72	21,6225	35,1791	24,7298	7,851	22,539	10,4498	2,1569
32,60	21,7070	35,1725	24,7272	7,8375	22,5525	10,4459	2,1591
19,96	21,8510	35,1608	24,7235	7,838	22,562	10,4373	2,1617
15,13	21,9065	35,1573	24,7309	7,834	22,556	10,4264	2,1634

Durch Interpolation sind aus den Zahlen der letzten Spalte die Dichten bei 10° bis 50° erhalten und zum Vergleich mit denen von Tabelle II in der folgenden zusammengestellt:

Tabelle IV.

t	1. Methode	2. Methode	Mittel
10	2,1654	2,1652	2,1653
20	2,16185	2,1617	2,1615
30	2,1593	2,1596	2,1594
40	2,1565	2,1568	2,15665
50	2,1543	2,1544	2,15435

Sueck, im December 1884.

Einwirkung des Chlors auf Rhodanäthyl;

vorläufig Mittheilung

von

Dr. J. William James.

Schon vor vielen Jahren hat Cahours[1]) angegeben, dass durch Einwirkung von Chlor auf Rhodanäthyl Chlorcyangas entwickelt wird, und dass ein in Wasser lösliches Oel zurückbleibt. Im Anschluss an meine Untersuchung über Aethylenchlorsulfocyanid habe ich obige Reaction näher studirt und erlaube mir, darüber Folgendes mitzutheilen.

Leitet man trocknes Chlor in reines Rhodanäthyl, so findet sofort eine Reaction statt unter Entwicklung von Salzsäure, aber nicht von Chlorcyangas. Wird das Gefäss mit kaltem Wasser umgeben, so scheiden sich nach kurzer Zeit schöne Krystalle ab, und gleichzeitig wird die Flüssigkeit orangegelb unter geringer Temperaturerhöhung. Chlor wurde bis zur Sättigung bei 15° eingeleitet. Die sodann von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde fractionirt. Bei 60° begann dieselbe zu sieden; von 60°—70° ging wenig einer tief orangefarbenen Flüssigkeit über; das Thermometer steigt sodann rasch auf 130° und von 130°—140° destillirte ziemlich die ganze Menge, hauptsächlich bei 134°—135°. Dieser Körper ist eine gelbe, leicht bewegliche, eigenthümlich kampherartig riechende Flüssigkeit. Durch Wasser und Feuchtigkeit wird sie leicht zersetzt, unter Abscheidung von Schwefel. Die Analysen stimmten ziemlich genau auf die Formel $C_2H_3SCl_3$, bei jeder Destillation aber wird ein Theil der Verbindung zersetzt; der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorgehalt nimmt ab, während der des Schwefels sich erhöht.

Die Substanz, welche auskrystallisirte, hat sich als reines festes Chlorcyan herausgestellt. Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

$$3\,C_2H_5SCN + Cl_{18} = 3\,C_2H_3Cl_3SCl + Cl_3(CN)_3 + 6\,HCl.$$

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 18, 264.

Ich hoffe binnen Kurzem diesen Körper, welcher seiner Bildungsweise nach Dichloräthylsulfochlorid zu nennen ist, durch Destillation unter vermindertem Druck ganz rein erhalten zu können, eingehend zu untersuchen und über die Einwirkung von Chlor, sowie des Broms auf andere Rhodanverbindungen (Rhodanmethyl, Rhodanmethylen und -äthylen etc.) bald berichten zu können.

Cardiff, University College, December 1884.

Notiz über Dreifach-Fluorphosphor und Dreifach-Fluorarsen;

von

H. Moissan.[1])

Dreifach-Fluorphosphor, dessen Eigenschaften und chemisches Verhalten S. 142 dieses Bandes beschrieben worden sind, erfährt durch starke Inductionsfunken, welche längere Zeit durch das mit geschmolzenem Kali sorgfältig getrocknete Gas hindurchschlagen, allmähliche Zersetzung: das ursprüngliche Volum vermindert sich unter gleichzeitiger Abscheidung von Phosphor. Das resultirende Gas enthält neben viel unzersetztem Dreifach-Fluorphosphor den von Thorpe[2]) entdeckten Fünffach-Fluorphosphor, welcher von Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Fluorwasserstoff absorbirt wird. Seine Entstehung aus jenem erhellt aus folgender Gleichung:

$$5\,PF_3 = 2\,P + 3\,PF_5.$$

Dient zu obigem Versuch Dreifach-Fluorphosphor, welcher nicht völlig getrocknet ist, so findet sich dem gasigen Zersetzungsprodukt stets Fluorsilicium beigemengt.

---

[1]) Aus Compt. rend. 99, 970 u. 874.

[2]) Chem. News 32, 232.

Dreifach-Fluorarsen: AsF_3, von Dumas oberflächlich, von Mc Ivor eingehender untersucht, hat nach Moissan folgende Eigenschaften: es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von 2,784 spec. Gew. und 63° Siedetemperatur, an feuchter Luft rauchend, da es sich mit Wasser sofort in Fluorwasserstoff und arsenige Säure zersetzt. — Zu seiner Darstellung destillirt man aus einer bleiernen Retorte ein Gemisch gleicher Theile trockner arseniger Säure und Fluorcalcium mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäurehydrat; man darf nicht zu lange und zu hoch erhitzen.

Mit Brom vereinigt sich Dreifach-Fluorarsen zu einem krystallinischen Körper. In einem Glasgefäss zur dunklen Rothgluth erhitzt, setzt sich Dreifach-Fluorarsen mit der Kieselsäure des Glases vollständig um in arsenige Säure und in Fluorsilicium, gemäss folgender Gleichung:

$$4\,AsF_3 + 3\,SiO_2 = 2\,As_2O_3 + 3\,SiF_4.$$

Keine Spur Arsen wird dabei ausgeschieden. Setzt man Dreifach-Fluorarsen der Wirkung eines starken galvanischen Stroms aus, so scheidet sich am negativen Pole sofort Arsen ab, während am positiven sich ein Gas entwickelt, welches die Platinelectrode angreift (Fluor?). Der Strom, welchen das Fluorarsen schlecht leitet, wird bald durch das sich abscheidende Arsen gänzlich unterbrochen.

Schliesslich sei auf die Gefahr, welche das Arbeiten mit dem Dreifach-Fluorarsen mit sich bringt, aufmerksam gemacht; dasselbe bewirkt, auf die Haut gebracht, tiefe, schmerzhafte Wunden.

Einwirkung von Jodalkylen auf Knallsilber;

von

G. Calmels.[1])

Bisher ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von Jodmethyl auf trocknes Knallquecksilber den Methyläther der Knallsäure darzustellen. Verf. hat die Wechselwirkung von Knallsilber und Jodmethyl, resp. Jodäthyl studirt. 25 Grm. gut getrockneten Knallsilbers wurden vorsichtig in ein langes, an einem Ende zugeschmolzenes Rohr gebracht und mit einem Gemisch von Jodmethyl (25 Grm.) und Aether (40 Grm.) überschichtet; nach 24stündigem Erwärmen des so beschickten Rohres im Wasserbade auf 50° ist die Reaction vollendet: Jodsilber hat sich mit sogen. β-Nitroäthylen (s. u.) abgeschieden, die ätherische Lösung enthält reichlich Methylcarbylamin. Jodäthyl bewirkt in analoger Weise die Zersetzung von Knallsilber in Jodsilber, β-Nitropropylen und Aethylcarbylamin.

Die gleichen Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur derart angestellt, dass man in einem Kolben 50 Grm. Knallsilber mit 100 Grm. Jodmethyl resp. Jodäthyl und 50 Grm. Aether zusammenbrachte. Die sofort beginnende Reaction dauert 4—5 Tage; während dem haucht die Flüssigkeit einen immer stärker werdenden Geruch nach Chlorpikrin aus, welcher nach einiger Zeit dem nach dem betreffenden Carbylamin Platz macht. Unterbricht man zuvor die Reaction und dunstet den Aether schnell in einem Strom trockner Luft ab, so hinterbleibt das flüssige α-Nitroäthylen, bei Anwendung von Jodäthyl das gleichfalls flüssige α-Nitropropylen.

Ueber das Nitroäthylen und Nitropropylen (α- und β-Modificationen) hat Verf. noch nichts Näheres mitgetheilt, so dass bislang Beweise für die Richtigkeit der diesen Verbindungen zugeschriebenen Constitution fehlen.

---

[1]) Aus Compt. rend. 99, 794.

Was die rationelle Zusammensetzung des Knallsilbers, überhaupt der Fulminate anlangt, so glaubt Verf. durch seine Versuche diese Frage endgültig gelöst zu haben. Seine Ansicht darüber ist in folgenden Sätzen ausgesprochen:

„Das Knallsilber besteht aus zwei, je 1 At. Silber enthaltenden Theilen; der eine ist Cyansilber: C=N—Ag, der andere enthält die in den Fulminaten wohl bekannte Gruppe: $N\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$; das zweite Atom Silber ist mit dem zweiten Kohlenstoffatom verbunden. $Ag—C—N\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$ fesselt vermöge der zwei Affinitäten (des Kohlenstoffatoms) die Gruppe C=N—Ag, deren Stickstoff nun fünfwerthig fungirt."

Auf Grund dieser Darlegungen wird dem Knallsilber folgende Formel[1]) zuertheilt:

$$\begin{matrix} C=N—Ag \\ \| \\ Ag—C—N\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \end{matrix}.$$

Die Einwirkung von Jodmethyl ist nach dem Verf. derart zu erklären, dass der intermediär entstehende Methyläther der Knallsäure sich in Methylcarbylamin und in Nitroäthylen spaltet, gemäss folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C=N—CH_3 \\ \| \\ CH_3—C—N\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \end{matrix} = C=N—CH_3 + CH_2—CHN\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right..$$

---

[1]) Die bestimmt ausgesprochene Annahme des Verf., dass die von ihm aufgestellte Constitutionsformel der Fulminate ohne Zweifel richtig sei, bedarf doch wohl der sichereren Begründung, als bisher geschehen. Seine weiteren, in Aussicht gestellten Versuche werden vielleicht die jetzt sich aufdrängenden Zweifel an der Zulässigkeit der obigen Auffassung beseitigen. E. v. M.

Beiträge zur Kenntniss der Disulfone.

Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon;

nach Untersuchungen von Robert Otto und Hermann Damköhler mitgetheilt

von

Robert Otto.

(Schluss.)

Polymerer (?) Phenylsulfonäthyläther.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich nicht durch Aetzkali unter geeigneten Bedingungen beide Phenylsulfonradikale des Aethylendiphenylsulfons etwa im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + 2KaOH = C_2H_4(OH)_2 + 2C_6H_5KaSO_2$$

abspalten liessen, wurden 20 Grm. des Disulfons in 120 Ccm. Wasser nach und nach mit 40 Ccm. 33proc. Kalilauge, 13,2 Grm. Aetzkali enthaltend, versetzt und 20 Tage im Dampfbad erwärmt. Aus der braungefärbten und eine geringe harzige Ausscheidung zeigenden Lösung wurden durch Ausschütteln mit Aether 8 Grm. Phenylsulfonäthylalkohol, dann durch Zusatz von Salzsäure 10 Grm. Benzolsulfinsäure erhalten. Die Zersetzung war also bei diesem Versuche nicht weiter vorgeschritten, als bei kürzerem Erwärmen des Sulfons mit einer geringeren Menge von Kali der Fall gewesen sein würde, wo sich aus jenen 20 Grm. Sulfon 12 Grm. Alkohol und 9 Grm. Sulfinsäure, statt der erhaltenen 8 resp. 10 Grm., nach der Theorie hätten bilden müssen. Als nun aber 30 Grm. Sulfon mit einer Lösung von 45 Grm. Aetzkali in 30 Ccm. Wasser im Dampfbade erwärmt wurden, färbte sich die Masse fast sofort dunkelbraun und die nach kurzer Zeit beim Umschütteln an der Gefässwand bemerkbaren, intensiv bitter schmeckenden, öligen, offenbar aus Phenylsulfonäthylalkohol bestehenden Tröpfchen waren nach etwa fünfstündigem Erhitzen verschwunden. Nunmehr wurde die Masse mit Wasser verdünnt, das dadurch in reichlicher

Menge ausgeschiedene dunkelbraune Harz entfernt und die alkalische Lösung mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterliessen eine geringe Menge, ungefähr 2 Grm., einer krystallinischen Substanz, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und dann analysirt wurde. Es ergab sich, dass der fragliche Körper unzweifelhaft die elementare Zusammensetzung des Phenylsulfonäthyläthers besass.

I. 0,2535 Grm. gaben 0,5015 Grm. CO_2 = 0,1368 Grm. C und 0,1241 Grm. H_2O = 0,01379 Grm. H.

II. 0,4805 Grm. gaben 0,597 Grm. $BaSO_4$ = 0,08199 Grm. S.

III. 0,2527 Grm. gaben 0,1215 Grm. H_2O = 0,0135 Grm. H.[1])

IV. 0,40075 Grm. gaben 0,7965 Grm. CO_2 = 0,21723 Grm. C und 0,209 Grm. H_2O = 0,02322 Grm. H.

Berechnet für $(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2O$			Gefunden in 100 Theilen			
			I.	II.	III.	IV.
C_{16}	= 192	= 54,24	53,96	—	—	54,25
H_{18}	= 18	= 5,08	5,44	—	5,34	5,79
S_2	= 64	= 18,08	—	18,78	—	—
O_5	= 80	= 22,60	—	—	—	—
	354	100,00				

Die Verbindung, welche vermuthlich ein Polymeres des Phenylsulfonäthyläthers darstellt, ist kaum in kaltem, reichlich in heissem Wasser, noch reichlicher in siedendem Alkohol löslich; auch Aether löst sie, aber nicht so leicht als Alkohol auf. Aus heissgesättigter wässriger Lösung scheidet sie sich in kleinen weissen Blättchen, aus ihrer Lösung in Alkohol in glasglänzenden Tafeln ab. Am schönsten krystallisirt sie aus verdünntem Weingeist. Sie schmilzt bei 87,5°—88,5°. Ihre Dampfdichte war nicht bestimmbar, da sie sich nicht ohne Zersetzung vergasen liess.

Hinsichtlich ihrer krystallographischen Eigenschaften theilt mir Herr Prof. Groth in München Nachstehendes gütigst mit:

---

[1]) Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

„Monosymmetrische, tafelförmige Krystalle, welche nur oP (001), ∞P (110) und ∞P∞ (100) aufweisen.

$$(1\bar{1}0):(110) = 80^{\circ}\,11'$$
$$(110):(001) = 76^{\circ}\,29'.$$

Die meisten Krystalle sind Zwillinge nach (001).

Die optischen Axen treten auf (001) parallel der Symmetrieebene aus."

Eine eingehende chemische Untersuchung der Verbindung war nicht möglich, da sie sich stets nur in geringen Mengen durch Einwirkung des Aetzkali auf das Sulfon, neben viel harzigen Substanzen und sulfinsaurem Salze, bildete. Letzteres entsteht wohl in theoretischer Menge. Nachdem bei dem in Rede stehenden Versuche mittelst Aethers das Oxyd entfernt war, fällte aus der alkalischen Lösung Salzsäure 7,5 Grm. Sulfinsäure — statt der berechneten 9 Grm.

Beim längeren Erhitzen mit Wasser und auch mit Kalilauge im geschlossenen Rohre auf 120° blieb das Oxyd, wie der normale Phenylsulfonäthyläther unter gleichen Bedingungen, unverändert; während dieser aber beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak leicht in Aminbasen verwandelt wird (s. u.), zeigte sich das gleich zusammengesetzte Produkt der Einwirkung von ganz concentrirtem wässrigem Kali auf Aethylendiphenylsulfon selbst nach achtstündigem Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 130°—140° völlig unverändert. Gegen eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von Fuchsin verhielt es sich interessanter Weise ähnlich wie ein Aldehyd[1]); ein in jene Fuchsinlösung gebrachter Krystall der in Rede stehenden Verbindung umgab sich sofort mit einer rothen Zone und, nachdem derselbe durch gelindes Erwärmen gelöst war, erschien die Flüssigkeit schwach, aber deutlich röthlich gefärbt. Der bei 70° schmelzende Phenylsulfonäthyläther dagegen verhielt sich völlig indifferent gegen eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung.

---

[1]) Vergl. H. Schiff, Compt. rend. 64, 432, u. J. G. Schmidt, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1848.

V. Verhalten des Aethylenphenylsulfons gegen Ammoniak.

Diphenylsulfonäthylamin.

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-SO_2C_6H_5 \end{array} > NH$$

Wässriges Ammoniak wirkt auffallender Weise nicht wie wässriges Kali auf Aethylendiphenylsulfon ein, d. h. unter Abspaltung des einen Phenylsulfonradikals als sulfinsaures Salz und gleichzeitiger Bildung von Phenylsulfonäthylalkohol, gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + NH_4OH = C_6H_5SO_2NH_4 + C_2H_4\begin{matrix}SO_2C_6H_5\\OH\end{matrix},$$

sondern erzeugt aus dem Sulfon neben benzolsulfinsaurem Salz nach Gleichung:

$$2\left(C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2\right) + 3NH_3 = 2C_6H_5(NH_4)SO_2 + (C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH$$

eine secundäre Aminbase, welche man als Diäthylamin, worin die beiden Aethylradikale durch ebenso viele monophenylsulfonirte Aethyle: $\begin{matrix}CH_2-SO_2C_6H_5\\CH-\end{matrix}$ vertreten sind, betrachten und demnach kurz als Diphenylsulfonäthylamin bezeichnen kann.

30 Grm. Sulfon wurden in einem dickwandigen Kolben, welcher mit einem Korke versehen war, in dem eine Glasröhre steckte, deren aus dem Kolben herausragendes Ende einige Zoll unter Quecksilber tauchte, mit 300 Ccm. 10proc. wässrigen Ammoniaks im Wasserbad erwärmt; nach einigen Stunden war das Sulfon verschwunden und an Stelle desselben ein gelbes Oel — Ö — ausgeschieden, welches in der Kälte krystallinisch erstarrte. Der von diesem getrennten ammoniakalischen Flüssigkeit liess sich durch wiederholtes Schütteln mit Benzol noch ein Rest des gleichen, nach

dem Abdestilliren des Lösungsmittels zunächst ölig zurückbleibenden, bald aber krystallinisch erstarrenden Körpers entziehen, der, mit Ö vereinigt, durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, sich durch den Schmelzpunkt der einzelnen Fractionen als ein einheitlicher erwies. Die Ausbeute (15 Grm. aus 30 Grm. Sulfon) entsprach fast der theoretischen (18 Grm.). Die Analyse führte zu Zahlen, welche für die Formel des diphenylsulfonirten Diäthylamins stimmen.

I. 0,2995 Grm. gaben 0,594 Grm. CO_2 = 0,162 Grm. C und 0,158 Grm. H_2O = 0,017 Grm. H.

II. 0,3045 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,013375 Grm. N.

Berechnet für $(C_6H_5SO_2C_6H_5)_2NH$.				Gefunden in 100 Theilen. I.	II.
C_{16}	=	192	= 54,39	54,1	–
H_{19}	=	19	= 5,38	5,7	–
S_2	=	64	= 18,13	—	—
N_1	=	14	= 3,97	--	3,67
O_4	=	64	= 18,13	--	—
		353	100,00		

Aus der mit Benzol behandelten ammoniakalischen, im Wasserbade unter jeweiligem Zusatz von Ammoniak eingeengten Flüssigkeit fällte Salzsäure einen krystallinischen, annähernd bei 83° schmelzenden Körper, der blaues Reagenzpapier röthete, sodann schnell bleichte und demnach als Benzolsulfinsäure angesehen werden darf. Die erhaltene Menge derselben betrug 12 Grm. (berechnet 19,5 Grm.).

Auch durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak unter gewöhnlichem Drucke, im offenen, am Rückflusskühler befindlichen Kolben, lässt sich das Sulfon, wenn auch langsamer, als unter den oben angegebenen Bedingungen, die ein Entweichen des Ammoniaks verhindern, in die Aminbase verwandeln. Wenn man so operiren will, ergänzt man zweckmässig von Zeit zu Zeit das verdunstete Ammoniak durch Hinzufügen einer recht concentrirten wässrigen Lösung desselben.

Das Diphenylsulfonäthylamin krystallisirt aus Benzol in glasglänzenden, zu Rosetten angeordneten Nadeln, aus Alkohol in Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 77°—78° liegt. In kaltem Wasser ist die Verbindung kaum, reichlicher in heissem Wasser und in Aether, sehr reichlich in siedendem Benzol und Alkohol löslich.

Die krystallographischen Eigenthümlichkeiten der Base sind im mineralogischen Institut des Hrn. Prof. Groth festgestellt, und hat mir dieser darüber Nachstehendes gütigst mitgetheilt.

„Asymmetrische, nach oP(001) tafelförmige Krystalle von monosymmetrischem Habitus. Die beobachteten Formen lassen sich auffassen als: oP(001), ∞'P($\bar{1}$10), ∞P'(110), ,P(1$\bar{1}\bar{1}$), mP,(11$\bar{h}$). m ist wahrscheinlich = 1.

$$(1\bar{1}0):(110) = 79^{\circ}21'$$
$$(1\bar{1}0):(001) = 53^{\circ}38'$$
$$(110):(001) = 65^{\circ}57'.$$

Die Flächen ,P und mP, gestatteten keine genauen Messungen."

Während bekanntlich die secundären Aminbasen mit Radicalen der Formel C_nH_{2n+1} weit stärkere basische Eigenschaften besitzen, als das Ammoniak, sind die basischen Eigenschaften des Diphenylsulfonäthylamins, offenbar durch die beiden negativen Phenylsulfonradikale so weit herabgedrückt, dass die Verbindung in wässriger Lösung kaum mehr deutlich bläuend auf rothes Lakmuspapier einwirkt; sie treibt jedoch aus Lösungen von Ammonsalzen beim Erhitzen langsam Ammoniak aus, fällt aus Aluminiumsalzen Thonerde und ist auch im Stande mit Säuren ausgeprägte Salze zu bilden, von welchen das salzsaure und salpetersaure Salz näher untersucht wurden.

Salzsaures Diphenylsulfonäthylamin,

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4SO_2C_6H_5 \\ C_2H_4SO_2C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N, HCl.$$

Fügt man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der Imidbase Salzsäure in geringem Ueberschusse, so gesteht nach kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei in Folge der Abscheidung des salzsauren Salzes. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, bildet dasselbe schneeweisse, zarte, seideglänzende Nadeln, die ziemlich leicht in heissem Alkohol und Wasser, nur wenig in kaltem Wasser löslich sind und bei 192°—193° schmelzen.

I. 0,4 Grm. gaben 0,1455 Grm. AgCl = 0,03599 Grm. Cl.
II. 0,4055 Grm. gaben 0,147 Grm. AgCl = 0,03637 Grm. Cl.

Berechnet für $(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH, HCl$.			Gefunden in 100 Theilen.	
			I.	II.
C_{10}	= 192	= 49,30	—	—
H_{10}	= 20	= 5,13	—	—
S_2	= 64	= 16,43	—	—
N	= 14	= 3,59	—	—
Cl	= 35,5	= 9,12	9,0	9,0
O_4	= 64	= 16,43	—	—
	389,5	100,00		

Salzsaures Diphenylsulfonäthylamin-Platinchlorid, $[(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH,HCl]_2PtCl_4$.

Dasselbe wurde durch Vermischen einer heissen, concentrirten, alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Imidbase mit einer Platinchloridlösung, bis zur deutlichen Gelbfärbung dargestellt. Beim Erkalten schied sich das Doppelsalz in kleinen rothgelben, glänzenden Blättchen ab, die in Alkohol ziemlich leicht, weit weniger in Wasser löslich sind und in einer zur Lösung unzureichenden Menge von siedendem Wasser schmelzen. Bei langsamem Verdunsten alkoholischer Lösungen tritt das Salz in schweren orangegelben Krystallen auf.

0,2858 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0492 Grm. Platin.

Berechnet für $[(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH, HCl]_2PtCl_4$.				Gefunden in 100 Theilen.
C_{24}	=	384	= 34,38	—
H_{40}	=	40	= 3,58	—
S_4	=	128	= 11,45	—
N_2	=	28	= 2,50	—
Cl_6	=	213	= 19,04	—
O_8	=	128	= 11,45	—
Pt	=	197,4	= 17,65	17,2
		1118,4	100,00	

Salzsaures Diphenylsulfonäthylamin-Goldchlorid. Dasselbe wurde analog dem Platindoppelsalze dargestellt und bildete blass goldgelbe, seideglänzende Nadeln welche beim Glühen metallisches Gold als glanzlosen braunen Körper hinterliessen.

Salpetersaures Diphenylsulfonäthylamin. Das Salz wurde als Nebenprodukt bei der Chlorbestimmung des salzsauren Salzes, durch Fällung der Lösung desselben mittelst Silbernitrat, und auch durch Zusatz von Salpetersäure zu der weingeistigen Lösung der Imidbase, wie das salzsaure Salz, erhalten. Es krystallisirt ähnlich diesem in weissen seideglänzenden bis atlasglänzenden Nadeln, unterscheidet sich jedoch davon durch seine weit geringere Löslichkeit. Bei 189°—190° schmilzt es, anscheinend unter Zersetzung.

Soweit die vorliegenden Erfahrungen einen Schluss gestatten, entsteht bei der Wechselwirkung von Aethylendiphenylsulfon und wässrigem Ammoniak ausser der beschriebenen secundären Aminbase, neben benzolsulfinsaurem Ammon, weder eine primäre Base (Aminbase), noch eine tertiäre Base (Nitrilbase) oder, wenn sich gleichzeitig die eine oder die andere dieser Verbindungen bei der Reaction bildet, so ist deren Menge jedenfalls eine ganz untergeordnete.

Um eventuell diese Basen zu finden, behandelten wir 30 Grm. des Sulfons in oben angegebener Weise mit wässrigem Ammoniak, schüttelten die ammoniakalische Flüssigkeit wiederholt mit Benzol, nahmen den Verdunstungsrückstand der vereinigten Benzollösungen in verdünntem Weingeist auf und fällten aus der Mutterlauge der beim Ver-

dunsten dieser Lösung sich ergebenden, bei 77°—78° schmelzenden Krystalle von Diphenylsulfonäthylamin den Rest dieser Base, durch Zusatz von Salpetersäure als bei 192°—193° schmelzendes Nitrat. Das Filtrat dieser Verbindung, bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, hinterliess nur einen sehr geringen Rückstand, dessen Lösung in der möglichst kleinen Menge siedenden Weingeistes, ausser einem geringen Reste von bei 192°—193° schmelzenden Krystallen derselben, in kaltem Weingeist nicht absolut unlöslichen Verbindung, keine fassbare Menge eines anderen Körpers lieferte.

Wie 10procentiges Ammoniak wirkt auch verdünnteres auf das Sulfon ein; es erzeugt daraus neben der beschriebenen Imidbase sulfinsaures Salz.

15 Grm. Sulfon wurden in 100 Ccm. Wasser mit 25 Ccm. einer 10procentigen Ammoniakflüssigkeit versetzt und im Dampfbade erhitzt. Schon nach zwei Stunden war das Sulfon gelöst. Die durch Ausschütteln der Lösung mit Benzol erhaltene Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten ein öliges, bald krystallinisch erstarrendes Produkt, dessen alkoholische Lösung mit Salzsäure in oben beschriebener Weise behandelt, ein Salz gab, dessen Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wie der des salzsauren Diphenylsulfonäthylamins, bei 192°—193° lag und dessen Chlorgehalt ebenfalls zu dieser Verbindung stimmte.

0,299 Grm gaben 0,1185 Grm. $AgCl$ = 0,02808 Grm. = 9,4% Cl
Die Formel $(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH, HCl$ verlangt 9,1% Cl.

Die Imidbase entsteht ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsulfonäthylchlorid. Einige Gramme des Chlorids wurden mit wässriger Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzener Röhre 6 Stunden auf 110° erwärmt. Das hiernach ausgeschiedene gelbliche Oel wurde in Benzol übergeführt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zum Theil durch Salzsäure in salzsaures Salz, der Rest durch Salpetersäure in Nitrat verwandelt. Aus Wasser umkrystallisirt, schmolz jenes, wie das salzsaure Diphenylsulfonäthylamin, bei 192°—193°, dieses, übereinstimmend mit dem Nitrat der auf die zuerst angegebene Weise erhaltenen Base, bei 189°—190°.

0,3155 Grm. des salzsauren Salzes gaben 0,120 Grm. AgCl = 0,029686 Grm. = 9,4 % Cl.

Die Verbindung $(C_6H_5SO_2C_6H_5)_2NH, HCl$ enthält 9,1 % Cl.

Auch bei Ausschluss von Wasser, durch Erhitzen mit einer Lösung von Ammoniak in Benzol im geschlossenen Rohre auf ungefähr 90°, liess sich das Phenylsulfonäthylchlorid leicht in die Imidbase verwandeln. Das aus der so dargestellten Verbindung erhaltene salzsaure Salz besass die Eigenschaften des salzsauren Diphenylsulfonäthylamins und enthielt 8,8 Proc. Chlor (statt 9,1 Proc.), wie auch das Nitrat der auf diesem Wege entstandenen Base durchaus dem salpetersauren Salze der auf andere Weise erhaltenen Base glich.

Bei den kleinen Mengen von Phenylsulfonäthylchlorid, die zu den beiden Versuchen benutzt wurden, lässt sich aus den Ergebnissen derselben nicht sicher entnehmen, ob bei der Wechselwirkung von Phenylsulfonäthylchlorid und Ammoniak, ausser der Imidbase, noch andere Basen entstehen.[1])

Endlich bildet sich das Diphenylsulfonäthylamin, wie oben bereits kurz erwähnt wurde, aus dem Phenylsulfonäthyläther und auch aus dem diesem entsprechenden Alkohol, durch Einwirkung von Ammoniak. Die directe Entstehung einer Aminbase aus dem Phenylsulfonäthylalkohol unter der Einwirkung von Ammoniak dünkt mir in hohem Grade interessant, weil sie den Beweis dafür liefert, in welchem Grade die Eigenschaften des Aethylalkohols durch den Eintritt des negativen Phenylsulfonradikals modificirt werden. Bekanntlich lassen sich Aethylalkohol, wie auch Methylalkohol, direkt durch Ammoniak nicht in Aminbasen verwandeln, denn die von Berthelot zuerst beobachtete und

[1]) Durch Anilin liess sich das Phenylsulfonäthylchlorid leicht in ein Anilid überführen. Nachdem einige Gramme des Chlorids mit einem Ueberschuss von Anilin erwärmt waren, wurde das ausser Reaction gebliebene Anilin mit siedendem Wasser verflüchtigt; es blieb ein Oel, welches in der Kälte erstarrte und nach dem Waschen mit Wasser, zur Entfernung des salzsauren Anilins aus Weingeist umkrystallisirt wurde. Es resultirten seideglänzende, in heissem Weingeist leicht lösliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 82°—83° lag.

von Weith[1]) näher studirte Bildung von derartigen Basen aus dem letzteren Alkohol beim Erhitzen mit Salmiak ist keineswegs eine unmittelbare, sondern auf die Dissociation des Chlorammons in Salzsäure und Ammoniak zurückzuführen, wodurch die Entstehung von Chlormethyl und demnächst, bei Wechselwirkung dieses und des Ammoniaks, von Aminbasen ermöglicht wird.[2])

Beiläufig 5 Ccm. Phenylsulfonäthylalkohol wurden mit 20 Ccm. starken wässrigen Ammoniaks sechs Stunden im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt, worauf die erhaltene Flüssigkeit, in welcher sich ein braunes Oel ungelöst befand, mit diesem, im Wasserbade bis zur Trockne eingedunstet wurde. Der braune, stark alkalisch reagirende, anfangs ölige, nach einiger Zeit partiell fest werdende Rückstand, wurde in verdünntem Alkohol aufgenommen; die Lösung, nachdem sie mit Thierkohle entfärbt war, mit Salpetersäure bis zum starken Verwalten derselben versetzt, schied reichliche Mengen kleiner Nadeln (I) aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt, bei 189° bis 190° schmolzen, also aus dem Nitrat der secundären Aminbase bestanden; die daraus durch wässrige Kalilauge, Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Benzol, Verdunsten dieses u. s. w. abgeschiedene freie Base besass, wie das Diphenylsulfonäthylamin, den Schmelzpunkt 77°—78°. Das Filtrat von dem Nitrat dieser Base (I) hinterliess beim Eindunsten einen Rückstand, welcher in Wasser — bis auf einen geringen Rest des, wie mehrfach erwähnt, in kaltem Weingeist nicht absolut unlöslichen salpetersauren Salzes derselben Base — leicht löslich war und zwar in wesentlicher Menge. Die wässrige Lösung wurde nun mit Kalilauge übersättigt und dann wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt; die ätherischen Lösungen hinterliessen nach dem

[1]) Ueber Einwirkung von Methylalkohol auf Salmiak, Ber. Berl. chem. Ges. 8, 458.

[2]) Nach Weith bleibt der Aethylalkohol beim Erhitzen mit Salmiak unter den Umständen, unter welchen die Methylverbindung vollständig in Trimethylammoniumchlorid verwandelt wird, fast unverändert.

Eindunsten ein öliges, stark alkalisch reagirendes, bitter schmeckendes Produkt, welches durch Behandeln mit wässriger Salzsäure in salzsaures Salz übergeführt wurde. Dieses, welches aus der wässrigen Lösung beim Stehen im Exsiccator als strahlig krystallinische, an der Luft feucht werdende Masse zurückblieb, wurde in Weingeist aufgenommen und die so erhaltene Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Platinchlorid versetzt; es schied sich ein Platindoppelsalz anfangs in gelben, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen, später in dunkel orangegelben Krusten ab, welche unter dem Mikroskope sich als Aggregate von dicken Prismen darstellten.

0,320 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0795 Grm. = 24,8 Proc. Platin.

Wir vermuthen, dass dieses Salz ein Gemisch der Platindoppelsalze der beschriebenen Imidbase und der neben dieser bei der Reaktion entstandenen entsprechenden Amidbase, des Phenylsulfonäthylamins: $\begin{matrix} CH_2 — SO_2C_6H_5 \\ CH_2 — NH_2 \end{matrix}$, war.

Das Doppelsalz $[(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH, HCl]_2PtCl_4$ enthält 17,7 % Platin, das Doppelsalz $(C_2H_4SO_2C_6H_5NH_2, HCl)_2PtCl_4$ hingegen 27,5 % Platin.

Ebenso wird der Phenylsulfonäthyläther durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak unter Druck bei 120° leicht muthmaasslich in ein Gemisch der beiden Basen verwandelt. Das aus dem Aether, wie bei dem entsprechenden Versuche der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsulfonäthylalkohol erhaltene, stark alkalisch reagirende Produkt lieferte auf Zusatz von Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung zunächst das bei 192° — 193° schmelzende salzsaure Salz der Imidbase; die Mutterlauge dieses gab auf Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz in kleinen orangegelben Krystallen, dessen Platingehalt zu einem Gemische von salzsaurem Phenylsulfonäthylamin-Platinchlorid mit wenig salzsaurem Diphenylsulfonäthylamin-Platinchlorid stimmte.

0,3265 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Platinsalzes gaben 0,0775 Grm. = 23,7 % Platin.

0,2295 Grm. des salzsauren Salzes der Imidbase gaben 0,0847

Grm. AgCl = 0,020954 Grm. = 9,1 Proc. Chlor. Das salzsaure Diphenylsulfonäthylamin enthält 9,1 % Chlor.

Der Versuch, den vereinigten Rest des Gemisches der bei beiden Versuchen erhaltenen Platindoppelsalze durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Weingeist in seine Componenten zu zerlegen, scheiterte an der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials.[1]) Es resultirten dabei zuerst dunkel orangegelbe, in heissem Wasser leicht schmelzende Prismen, die 24,1 % Platin enthielten; hierauf folgten hellere Nadeln mit 23,9 % Platin und die Mutterlauge von diesen endlich lieferte ein noch helleres Salz in Blättchen mit 23 % Platin, die unter siedendem Wasser nicht so leicht schmolzen, als die bei den ersten Fractionen erhaltenen Salze.

Die Entstehung einer Amidbase aus dem Phenylsulfonäthylalkohol — neben der Imidbase — gewährt Einblick in den Verlauf der Reaction zwischen wässrigem Ammoniak und Aethylenphenylsulfon, sie schliesst die Annahme aus, dass jenes Agens ähnlich wie Kali das Sulfon zunächst im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + NH_4OH = C_6H_5SO_2NH_2 + C_2H_4SO_2C_6H_5OH$$

in sulfinsaures Ammon und Phenylsulfonäthylalkohol überführe und dass aus letzterem dann erst gemäss der Gleichung:

$$2\,C_2H_4SO_2C_6H_5OH + NH_3 = (C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH + H_2O$$

sich die Imidbase bilde. Nähme man dieses an, so liesse sich nicht erklären, weshalb nicht auch, wie bei Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsulfonäthylalkohol, bei Einwirkung von Ammoniak auf das Sulfon ausser der Imidbase eine Amidbase entstehen solle, was ja thatsächlich nicht der Fall ist.

In seinem Verhalten gegen Ammoniak ähnelt in gewisser Weise der Phenylsulfonäthyläther dem Aethylenoxyd,

[1]) Zu dem Versuche der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsulfonäthyläther wurden auch nur einige Gramme dieser Verbindung benutzt.

als dessen additionelle Verbindung mit zwei einwerthigen phenylsulfonirten Methylradikalen: $CH_3SO_2C_6H_5$ er auch betrachtet werden kann:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O \qquad \begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{matrix} > O$$

Aethylenoxyd — Diphenylsulfonmethylirtes Aethylenoxyd.

Wie Aethylenoxyd, so bildet das Diphenylsulfonmethyläthylenoxyd mit Ammoniak Aminbasen: aber es findet doch insofern ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Reaktionen statt, als das Aethylenoxyd sich bekannter Maassen mit Ammoniak direct zu Aminbasen vereinigt, während sich die Bildung dieser bei Wechselwirkung von Ammoniak und Phenylsulfonäthyläther unter Abspaltung von Wasser vollzieht:

$$2\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O + NH_3 = \begin{matrix} CH_2OHCH_2 \\ | \\ CH_2OHCH_2 \end{matrix} > NH.$$

$$\begin{matrix} C_2H_4SO_2C_6H_5 \\ | \\ C_2H_4SO_2C_6H_5 \end{matrix} > O + NH_3 = \begin{matrix} C_2H_4SO_2C_6H_5 \\ | \\ C_2H_4SO_2C_6H_5 \end{matrix} > NH + H_2O.$$

Die Oxyde einwerthiger Alkoholradikale werden bekanntlich durch Ammoniak nicht in Aminbasen verwandelt.

Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfonäthylamin.

Diphenylsulfonäthylmonomethylamin.

$$\begin{matrix} CH_2 - SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 - SO_2C_6H_5 \end{matrix} > N - CH_3$$

Der in Nachstehendem beschriebene Versuch wurde unternommen, um zu entscheiden, ob bei Einwirkung eines Alkylhaloids auf Diphenylsulfonäthylamin sich der Wasserstoff seines Imids durch ein Alkoholradikal ersetzen liesse

und, wenn dieses der Fall, ob die dann entstehende Nitrilbase sich mit einem ferneren Moleküle des Alkylhaloids zu dem Salze einer Ammoniumbase vereinige.

5 Grm. der Imidbase, in Weingeist gelöst, wurden mit der mehr als zwei Molekülen entsprechenden Menge von Methyljodid vier Stunden in geschlossener Röhre auf 115° erhitzt.

Das Produkt bestand aus zwei getrennten Schichten, einer oberen gelbrothen und einer unteren dunkel braunrothen. Nach dem Entfernen des Alkohols und des unveränderten Jodmethyls durch Destillation blieb ein zähflüssiges, braunrothes, über Schwefelsäure nicht erstarrendes Oel (Ö). Dasselbe wurde mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung einige Zeit, bis keine Bildung von Jodsilber mehr wahrzunehmen war, im Wasserbade erwärmt. Nach der Entfernung des Silberjodids und überschüssigen Silberoxyds resultirte eine Flüssigkeit, die bei dem Abdestilliren des Alkohols ein gelbes Oel von stark alkalischer Reaction und unangenehmem, an Propylamin erinnernden Geruche hinterliess. Das alkoholische Destillat reagirte ebenfalls alkalisch und zeigte denselben Geruch wie jenes Oel, hinterliess jedoch, mit Salzsäure eingedunstet, nur einen ganz geringen fixen Rückstand, so dass die Menge der mit den Alkoholdämpfen übergegangenen Verbindung nur eine minimale gewesen sein konnte. Da nun die neue Base keine Neigung zur Krystallisation zeigte, so wurde sie auf gleiche Weise wie das Diphenylsulfonäthylamin (s. o.) in salzsaures Salz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und dann der Analyse unterworfen. Es wurden zu der Formel des salzsauren Diphenylsulfonäthylmonomethylamins stimmende Zahlen erhalten.

I. 0,2873 Grm. gaben 0,584 Grm. CO_2 = 0,145454 Grm. C und 0,157 Grm. H_2O = 0,017444 Grm. H.

II. 0,2587 Grm. gaben 0,482 Grm. CO_2 = 0,131454 Grm. C und 0,141 Grm. H_2O = 0,015666 Grm. H.

III. 0,3105 Grm. gaben 0,107 Grm. AgCl = 0,02647 Grm. Cl.

Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_6H_5\\C_2H_4SO_2C_6H_4\\CH_3\end{matrix}\right\}N, HCl$			Gefunden in 100 Theilen. I.	II.	III.
C_{17} =	204 =	50,56	50,0	50,8	—
H_{22} =	22 =	5,45	6,1	6,1	—
N =	14 =	3,47	—	—	—
Cl =	35,5 =	8,80	—	—	8,5
S_2 =	64 =	15,86	—	—	—
O_4 =	64 =	15,86	—	—	—
	403,5	100,00			

Das Salz bildet quadratische Tafeln oder zu Büscheln vereinigte kurze Nadeln, die sich leicht in Alkohol, schwerer in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser lösen und bei 220°—221° unter Zersetzung, die von Gasentwicklung und Bräunung begleitet ist, schmelzen.

Bei der Darstellung des Salzes wurde aus der Mutterlauge desselben eine geringe Menge eines gelben Oeles gewonnen, welches aus seiner Lösung in Alkohol in feinen Nadeln krystallisirte, die bei 113°—114° schmolzen, neutral reagirten und mit Natronkalk geglüht Ammoniak entwickelten. Eingehender untersucht wurde diese Verbindung nicht. Ihre Entstehung deutet aber darauf hin, dass das Produkt der Einwirkung des Jodmethyls auf die Imidbase kein ganz einheitliches gewesen war. Bei der geringen Menge, in welcher die zuletzt erwähnte Verbindung erhalten wurde, ist jedoch immerhin anzunehmen, dass die Imidbase und das Alkyljodid im Wesentlichen entsprechend der Gleichung:

$$(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH + CH_3J = \left.\begin{matrix}(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}N, HJ$$

in Wechselwirkung getreten waren und dass demnach das O bezeichnete Reactionsprodukt das jodwasserstoffsaure Salz der beschriebenen tertiären Base dargestellt oder als wesentlichen Bestandtheil enthalten haben musste, aus welchem durch die Behandlung mit Silberoxyd natürlich die Base abgeschieden wurde. Dass sich trotz des vorhandenen Ueberschusses an Jodmethyl aus der Nitrilbase nicht das jodwasserstoffsaure Salz einer Ammoniumbase gebildet hatte, dürfte

bemerkenswerth und ein neuer Beweis dafür sein, wie weit die Eigenschaften des Diäthylmethylamins, als dessen Diphenylsulfon-Substitut die in Rede stehende Verbindung angesehen werden kann, durch den Eintritt der beiden Phenysulfon-Radikale verändert werden.

VI. Verhalten des Aethylenphenylsulfons gegen Aethylamin.

Phenylsulfonäthyläthylamin.

$$\begin{array}{l} CH_2 - SO_2C_6H_5 \\ CH_2 - NH - C_2H_5. \end{array}$$

Aethylamin wirkt abweichend von dem Ammoniak auf das Aethylendiphenylsulfon ein. 15 Grm. Sulfon wurden in 100 Ccm. Wasser mit der mehr als zwei Molekülen entsprechenden Menge von Aethylamin in zugeschmolzener Röhre bei einer Temperatur von ungefähr 80° erhitzt. Nach Verlauf von etwa vier Stunden war alles Sulfon gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung, die aus der vorher vom überschüssigen Aethylamin durch Destillation befreiten Flüssigkeit durch wiederholtes Schütteln mit Aether resultirte, hinterblieb ein gelbliches Oel von alkalischer Reaction, ammoniakalischem und zugleich fischartigem Geruche und kratzend bitterem Geschmacke. Da dasselbe bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte, so wurde es in einem geringen Ueberschusse von verdünnter wässriger Salzsäure aufgenommen. Beim Verdunsten der Salzlösung im Wasserbade resultirte eine krystallinische, hygroskopische Masse, die, in absolutem Alkohol aufgelöst, beim Verdunsten der Lösung in büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln krystallisirte, deren Analyse für die Formel des salzsauren Salzes des Phenylsulfonäthyäthylamins stimmende Zahlen lieferte:

I. 0,2625 Grm. gaben 0,463 Grm. CO_2 = 0,12628 Grm. C und 0,135 Grm. H_2O = 0,01500 Grm. H.

II. 0,3207 Grm. gaben 0,1855 Grm. $AgCl$ = 0,04589 Grm. Cl.

Berechnet für $C_2H_4SO_2C_6H_5 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N, HCl$			Gefunden in 100 Theilen.	
			I.	II.
C_{10}	= 120	= 48,08	48,1	—
H_{15}	= 15	= 5,42	5,7	—
N	= 14	= 5,61	—	—
Cl	= 35,5	= 14,22	—	14,3
S	= 32	= 12,83	—	—
O_2	= 32	= 12,82	—	—
	294,5	100,00		

Das salzsaure Phenylsulfonäthyläthylamin ist in Wasser äusserst leicht löslich, schwieriger löst es sich in absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 130° und wird durch Einwirkung von Kalilauge leicht unter Freiwerden der secundären Base zersetzt.

Aus der bei dem in Rede stehenden Versuche der Einwirkung von Aethylamin auf Aethylenphenylsulfon erhaltenen, durch Aether von der entstandenen Imidbase befreiten Flüssigkeit wurde, nach genügendem Concentriren im Wasserbade, durch Zusatz von Salzsäure Benzolsulfinsäure abgeschieden. Nach Beseitigung dieser durch Filtration und Entfernung der letzten Reste derselben durch wiederholtes Ausschütteln des Filtrates mit Aether, hinterblieb beim Verdunsten der wässrigen Flüssigkeit ein leicht zerfliessliches Salz, welches, aus Weingeist umkrystallisirt, gegen 80° schmolz, mit Platinchlorid ein in Alkohol lösliches krystallinisches Salz gab und mit Natronlauge gekocht ein ammoniakalisch riechendes, brennbares Gas entwickelte, demnach wohl als salzsaures Aethylamin angesprochen werden darf. Es hatte also das Aethylamin das Sulfon gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + 2\,C_2H_5NH_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4SO_2C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + C_6H_5SO_2(NH_3C_2H_5)$$

in die beschriebene Imidbase und das Aethylaminsalz der Benzolsulfinsäure, nicht jedoch, was hätte der Fall sein müssen, wenn das Aethylamin analog dem Ammoniak ge-

wirkt hätte, in eine Nitrilbase, Diphenylsulfonäthylmonoäthylamin:

$$\left.\begin{array}{r} C_2H_4SO_2C_6H_5 \\ C_2H_4SO_2C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} N$$

und benzolsulfinsaures Aethylamin verwandelt.

VII. Verhalten des Phenylsulfonäthylalkohols gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Phenylsulfonessigsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ COOH. \end{array}$$

Einer Mischung von Phenylsulfonäthylalkohol mit etwa dem dreifachen Volumen beiläufig mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure wurde unter gelindem Erwärmen so lange Kaliumdichromat in kleinen Antheilen zugefügt, als noch Reduction stattfand, und bis das Gemisch auch nach längerem Erwärmen bräunlich gefärbt blieb, worauf dasselbe mit Wasser verdünnt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterliessen beim Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Elementaranalyse unterworfen wurden. Diese ergab, dass dieselben die Zusammensetzung einer phenylsulfonirten Essigsäure besassen, welche sich durch einen einfachen Oxydationsprocess gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ CH_2OH \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ COOH \end{array} + HO$$

aus dem Alkohol gebildet hatte.

I. 0,285 Grm. gaben 0,5 Grm. CO_2 = 0,13636 Grm. C und 0,1060 Grm. H_2O = 0,01177 Grm. H.

II. 0,460 Grm. gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0,5248 Grm. $BaSO_4$ = 0,0727 Grm. S.

Berechnet nach Formel $CH_2SO_2C_6H_5COOH$.			Gefunden.	
			I.	II.
C_8	= 96	= 48,0	47,8	—
H_8	= 8	= 4,0	4,1	—
S	= 32	= 16,0	—	15,8
O_4	= 64	= 32,0	—	—
	200	100,0		

Das Oxydationsprodukt des Phenysulfonäthylalkohols ist identisch mit der Phenylsulfonacetsäure, welche zuerst von J. P. Claesson[1]) durch Oxydation von Phenylsulfacetsäure (Phenylthioglykolsäure): $\frac{CH_2SC_6H_5}{CH_2OH}$ und später von S. Gabriel[2]) durch Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium erhalten und beschrieben worden ist, wovon wir uns durch eine genaue Vergleichung des aus dem Phenylsulfonäthylalkohol auf dem Wege der Oxydation erhaltenen Präparates mit dem aus Chloressigsäure und Benzolsulfinsäure dargestellten überzeugt haben. Die Phenylsulfonessigsäure löst sich reichlich in heissem Wasser zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit auf, aus welcher sich, wenn sie gesättigt ist, beim Erkalten der grösseste Theil der Säure unter milchiger Trübung zunächst ölig abscheidet; der Rest der Säure krystallisirt beim Stehen der Lösung in kleinen, weissen, fettglänzenden Blättchen. Das Oel bleibt oft lange flüssig, erstarrt aber beim Hineinbringen der kleinsten Menge der festen Säure. Aus ihrer Lösung in Wasser wird die Säure durch Zusatz reichlich löslicher Salze, z. B. Kochsalz, abgeschieden; auch in Alkohol, Aether, siedendem Chloroform löst sich die Verbindung reichlich auf, nicht so reichlich in siedendem Benzol; aus ihrer Lösung in Aether oder Benzol krystallisirt sie meistens in kleinen Nadeln, aber auch in fast atlasglänzenden weissen Blättchen. Aus Chloroform oder Weingeist scheidet sie sich leicht in dicken, farblosen, gut ausgebildeten Tafeln ab.

[1]) Vergl. die betreffenden Mittheilungen: Ueber die Phenyl- und Aethylsulfacetsäuren und daraus erhaltene Sulfonverbindungen, von Blomstrand in Ber. Berl. chem. Ges. 4, 712 und 8, 120.

[2]) Ueber Darstellung von Sulfonacetsäuren, das. 14, 833.

Hr. Prof. Groth theilt mir über die Krystallform gütigst Folgendes mit:

„Monosymmetrische, dicktafelförmige Krystalle, welche meist nur eine Combination von oP(101) und ∞P(110) darstellen, jedoch mitunter auch P∞(101) aufweisen. Nach oP ist die Phenylsulfonacetsäure gut spaltbar, und zeigt auf den Spaltflächen Perlmutterglanz. Die Krystallflächen sind sehr stark gekrümmt und matt, und gestatten nur eine ungefähre Messung.

$(1\bar{1}0):(110) = 116^0$; $(110):(001) = 80^0$; $(\bar{1}01):(001) = 71,5^0$.

Die optischen Axen liegen der Symmetrieebene parallel, und tritt eine Axe auf oP aus."

Der Schmelzpunkt der Phenylsulfonessigsäure ist von Claesson zu 109°, von Gabriel zu 110°—111° angegeben worden, wir fanden denselben noch etwas höher, zwischen 111,5°—112,5° (unc.) liegend.

Von Salzen der Säure haben wir die folgenden dargestellt:

Silbersalz: $C_2H_2(SO_2C_6H_5)AgO_2$. Durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten concentrirten wässrigen Lösung der Säure und einmaliges Umkrystallisiren des krystallinischen, mit Wasser gewaschenen Niederschlages aus siedendem Wasser wurde es in langen, schwach grau gefärbten, in kaltem Wasser kaum löslichen Nadeln erhalten, welche, übereinstimmend mit den bezüglichen früheren Angaben, kein Krystallwasser enthielten.

0,4003 Grm. der lufttrocknen Salzes gaben 0,1415 Grm. Ag = 35,4 % Ag.

Das Salz $C_2H_2(SO_2C_6H_5)AgO_2$ enthält 35,2 % Ag.

Bariumsalz: $[C_2H_2(SO_2C_6H_5)O_2]_2Ba, 2H_2O$. Das durch Sättigung einer wässrigen Lösung der Säure mittelst Bariumcarbonat dargestellte, bislang noch nicht beschriebene Salz krystallisirt aus heissem Wasser, worin es reichlich löslich ist, in glasglänzenden platten Nadeln, mit zwei Mol. Krystallwasser, die es bei 110°—115° entlässt. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Salz.

0,409 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,166 Grm. $BaSO_4$ = 0,0976 Grm. Ba = 23,86 % Ba.

0,3250 Grm. lufttrocknen Salzes verloren bei 110°—115° 0,0210 Grm. = 6,46 % H_2O.

0,409 Grm. desselben Salzes verloren bei derselben Temperatur 0,025 Grm. = 6,11 % H_2O.

Die Verbindung $[C_2H_2(SO_2C_6H_5)_2]Ba, 2H_2O$ enthält 23,99 % Ba und 6,31 % H_2O.

Kupfersalz: $[C_2H_2(SO_2C_6H_5)_2]Cu, 2H_2O$. Wie das vorige Salz dargestellt; es zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit aus, scheidet sich aus heiss gesättigter wässriger Lösung beim Erkalten in türkisblauen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen, beim Eindunsten seiner Lösungen in gelinder Wärme in grossen durchsichtigen, stark glasglänzenden, prachtvoll smaragdgrünen, an der Luft beständigen, monoklinen Krystallen ab, die, übereinstimmend mit früheren Angaben, 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welche bei 120° entweichen. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflöslich.

Dasselbe hat nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Groth folgende krystallographischen Eigenthümlichkeiten:

„Asymmetrische, kurz prismatische Krystalle. Die beobachteten Flächen lassen sich auffassen als: oP (001), $\infty\bar{P}\infty$ (100), $\infty P\infty$ (010), $\infty'P$ ($\bar{1}10$), $\infty P'$ (110) und $\bar{P}, \infty$ ($10\bar{1}$).

(110):(010) = 75° 44′	(110):(001) = 80° 30′
($1\bar{1}0$):(110) = 73° 43′	(110):($\bar{1}01$) = 132° 27′
(110):(100) = 31° 38′	($\bar{1}10$):(001) = 56° 47′
(100):(001) = 64° 59′	($\bar{1}10$):($\bar{1}01$) = 102° 10′
(001):($\bar{1}01$) = 61° 3′	

Das phenylsulfonacetsaure Kupfer ist stark pleochroitisch in gelben, grünen und blauen Tönen."

0,4550 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0,0319 Grm. H_2O = 7,02 % (2 H_2O entsprechen 7,2 % H_2O).

0,3810 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0650 Grm. CuO = 0,0518 Grm. = 13,6 % Cu.

0,4125 Grm. desselben Salzes gaben 0,0705 Grm. CuO = 0,05629 Grm. = 13,64 % Cu.

Das wasserfreie Salz enthält 13.66 % Cu.

Phenylsulfonessigsäure-Aethyläther:

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Diese Verbindung wurde sowohl aus der durch Oxydation des Phenylsulfonäthylalkohols erhaltenen Phenylsulfonessigsäure, als auch direct aus benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigsäureäthyläther dargestellt. Die Aetherbildung geht leicht von Statten, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäure behandelt; beim Verdunsten der Lösung bleibt ein Oel, das bald erstarrt, und, nachdem es mit Wasser, schliesslich unter Zusatz von kohlensaurem Natrium gewaschen ist, durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden kann.

Ebenso leicht entsteht der Aether durch Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und Chloressigäther, wenn man gleichen Molekülen entsprechende Mengen derselben in Weingeist einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach vollendeter Reaction destillirt man den Alkohol ab, vermischt den Destillationsrückstand mit Wasser, sammelt das darin Unlösliche in einem Filter und krystallisirt es, nachdem man die Kochsalzlösung durch Wasser vollends entfernt hat, aus Weingeist um.

Der Phenylsulfonessigsäureäthyläther krystallisirt in langen wasserhellen, glasglänzenden Nadeln oder Säulen, die sich reichlich in heissem Weingeist und Benzol sowie in Aether, weit weniger in siedendem Wasser lösen, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 41°—42°.

Die krystallographischen Eigenthümlichkeiten derselben sind nach gütiger Mittheilung des Herrn Prof. Groth die folgenden:

„Anscheinend asymmetrische Prismen ohne Endflächen.

$$(1\bar{1}0):(110) = 68^0\,20'$$
$$(110):(100) = 29^0\,5{,}5'$$
$$(100):(010) = 74^0\,1{,}5'$$

Auf $(\bar{1}10)$ und (110) tritt je eine optische Axe aus."

Während durch Kochen mit Wasser der Aether nicht verändert wird, wirken alkalische Basen ausserordentlich leicht darauf ein. Vermischt man die Verbindung im geschmolzenen Zustande mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Natronlauge, so tritt spontan starke Erwärmung ein, und es erfolgt sofort die Zerlegung des Aethers in seine Componenten. Säuren scheiden dann aus der alkalischen Lösung Phenylsulfonessigsäure ab.[1])

[1]) Ein Theil der zu den oben beschriebenen Versuchen erforderlichen Phenylsulfonacetsäure wurde aus dem Aethyläther, durch Verseifung, ein anderer Theil nach der Vorschrift von Gabriel (s. oben), durch Lösen äquivalenter Mengen von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure in Wasser, Eindunsten der mit Natronlauge neutralisirten Lösung im Wasserbade bis zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes in möglichst wenig Wasser und Zufügen von Salzsäure gewonnen. Da die Phenylsulfonacetsäure in concentrirten Salzlösungen (s. o.) kaum löslich ist, so scheidet sie sich durch den Zusatz der Salzsäure fast vollständig ab; der Mutterlauge von der so gefällten Verbindung entzog Aether nicht mehr eine nennenswerthe Menge derselben. Liess ich statt der Natriumsalze die Kaliumsalze der Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure unter den angegebenen Bedingungen auf einander einwirken, so resultirte statt der Phenylsulfonacetsäure ein Körper von der empirischen Formel $C_7H_8SO_2$, welcher nach den bis jetzt gesammelten Erfahrungen nur als Methylphenylsulfon: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_2$ angesprochen werden kann. Die Phenylsulfonessigsäure spaltet sich nämlich, wie die Essigsäure bei der Destillation ihrer Alkalisalze mit Natronkalk in Kohlensäureanhydrid und Sumpfgas zerlegt wird, in analoger Weise schon beim Erhitzen mit Kali in wässriger Lösung merkwürdigerweise ausserordentlich leicht in Kohlendioxyd und monophenylsulfonirtes Sumpfgas, d. i. Phenylmethylsulfon:

$$\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} = CH_4 + CO_2$$

$$\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\COOH\end{matrix} = CH_2SO_2C_6H_5 + CO_2.$$

Auch bei längerem Erhitzen der Phenylsulfonessigsäure mit Natronlauge scheint diese Spaltung einzutreten. Hieraus ergiebt sich, dass man bei der Verseifung des Aethers behufs Darstellung der Säure zweckmässig statt der Kalilauge Natronlauge anwendet und nicht länger, als eben nöthig — die Verseifung vollzieht sich, wie gesagt, ausnehmend schnell — erwärmen darf, anderenfalls erhält man mit mehr oder weniger Phenylmethylsulfon gemischte Phenylsulfonacetsäure. Ich bin

Phenylsulfonessigsäureamid: $CH_2SO_2C_6H_5CONH_2$. Diese Verbindung entsteht leicht durch gelindes Erwärmen des Aethyläthers der Säure mit wässrigem Ammoniak im geschlossenen Gefässe. Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich und krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie sich, wie auch in Weingeist, reichlich löst, in weissen, seide- bis atlasglänzenden, oft wawellitartig gruppirten Nadeln, welche bei 158° schmelzen. Ein Versuch, ein salzsaures Salz der Verbindung darzustellen, durch Auflösen derselben in concentrirter, mässig erwärmter wässriger Salzsäure, ergab ein negatives Resultat. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Amid unverändert ab. Beim Erwärmen der Verbindung mit verdünnter Natronlauge entstand schnell unter Abspaltung von Ammoniak eine Lösung von phenylsulfonacetsaurem Natrium. Wie in dem Acetamid, so lässt sich auch in dem Phenylsulfonacetamid ein Wasserstoffatom leicht durch das zweiwerthige Quecksilberatom, durch Kochen mit gefälltem Quecksilberoxyd in wässriger Lösung, ersetzen. Der so erhaltene Körper schied sich beim Erkalten der Lösung in undeutlichen, weissen, schweren Krystallen ab, die bei 213°—215° unter Zersetzung schmolzen und der Formel: $\left(\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CONH\end{matrix}\right)_2Hg$ entsprechend zusammengesetzt waren.

mit beschäftigt, das beregte, wie mir dünkt, sehr interessante Verhalten der Säure eingehender zu studiren und hoffe in Bälde darüber, sowie über das Verhalten homologer Säuren unter gleichen Bedingungen, namentlich der α-Phenylsulfonpropionsäure: $\begin{matrix}CH_3\\CH,SOC_6H_5\\COOH\end{matrix}$, und des niedrigsten Gliedes der Reihe, der Phenylsulfonameisensäure: $\begin{matrix}SO_2C_6H_5\\COOH\end{matrix}$, deren Aether sich vermuthlich aus Chlorkohlensäureäthe. und benzolsulfinsaurem Natrium wird darstellen lassen, abschliessende Mittheilungen machen zu können.

Das Fehlschlagen meiner Versuche — das möge mir schliesslich hier noch zu bemerken gestattet sein — aus der Phenylsulfonacetsäure auf den üblichen Wegen ihr Anhydrid und Chlorid zu erhalten, glaube ich jetzt auf die erwähnte leichte Zersetzbarkeit der Säure, die mir bei Anstellung jener Versuche noch nicht bekannt war, zurückführen zu dürfen.

0,231 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0,059 Grm. HgS = 0,07672 Grm. Hg = 33,2 % Hg (berechnet 33,6 %).

Verhalten der Phenylsulfonessigsäure gegen Wasserstoff in statu nascendi. Wasserstoff im Entstehungszustande lässt in saurer Flüssigkeit die Phenylsulfonacetsäure unverändert. Eine wässrige Lösung derselben wurde unter gelindem Erwärmen eine Woche lang mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Aether entzog der Lösung nur Phenylsulfonacetsäure, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 112°—113° schmolz. Dagegen reducirt Natriumamalgam die Säure in wässriger Flüssigkeit zu Essigsäure und Benzolsulfinsäure resp. Benzolsulfhydrat. Nachdem die Lösung des Natriumsalzes der Phenylsulfonacetsäure zwei Tage mit Natriumamalgam behandelt war, wurde die alkalische Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Schwefelsäure kaum einen Geruch nach Benzolsulfhydrat wahrnehmen liess, einige Zeit mit Zink und Schwefelsäure behandelt und dann der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt reichlich Benzolsulfhydrat, welches beim Vermischen des Destillates mit wässrigem Ammoniak und Stehenlassen desselben an der Luft in bei 59°—60° schmelzendes, unlösliches Benzoldisulfid überging. Das Filtrat von diesem gab nach Zusatz von Natriumcarbonat beim Erwärmen im Wasserbade, bis zum Verjagen des Ammoniaks, eine Flüssigkeit, woraus Silbernitrat neben kohlensaurem Silber Silberacetat fällte. Letzteres wurde dem Niederschlage durch siedendes Wasser entzogen und krystallisirte aus der Lösung beim Erkalten in weissen Nadeln.

0,0522 Grm. des so erhaltenen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0338 Grm. Ag = 64,7 % Ag.

$C_2H_3AgO_2$ enthält 64,7 % Ag.

Unter der Einwirkung des Natriumamalgams war demnach die Phenylsulfonessigsäure zu Essigsäure und Benzolsulfinsäure, vielleicht auch erst zu Phenylthioglykolsäure: $\begin{matrix} CH_2SC_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$ reducirt worden, welch' letztere dann in der sauren Lösung die weitere Reduction zu Benzolsulfhydrat und Essigsäure erlitt.

VIII. Verhalten des Aethylendiphenylsulfons gegen Kaliumsulfhydrat.

Die bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Sulfon stattfindenden Vorgänge sind von uns noch nicht genau erforscht worden. Die nachstehenden, sich hierauf beziehenden fragmentarischen Mittheilungen dürften jedoch bei weiteren, etwa in derselben Richtung zu unternehmenden Versuchen als Anhaltspunkte zu benutzen sein.

Es wurden u. A. 30 Grm. Sulfon in 200 Ccm. Wasser unter Erwärmen im Wasserbade nach und nach mit einer 33procentigen alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat bis zum völligen Verschwinden des Sulfons versetzt, wozu 25 Ccm. der Sulfhydratlösung erforderlich waren. Am Boden des Kolbens hatte sich nun ein klares, gelbliches, dickflüssiges Oel abgeschieden, das beim Erkalten zu einer weissen, nicht deutlich krystallinischen Masse erstarrte. Nachdem diese von der Flüssigkeit getrennt war, wurde sie in Alkohol gelöst und aus der Lösung beim Stehenlassen ein weisses, sehr voluminöses, krystallinisches Pulver von ekelhaftem, an Mercaptan erinnerndem Geruche erhalten. Dieser schwefelhaltige Körper wird, wenn man die Annahme gestattet, dass Kaliumsulfhydrat analog dem Kaliumhydroxyd auf das Sulfon einwirke, den dem Phenylsulfonäthylalkohol entsprechenden Thioalkohol als wesentlichen Bestandtheil, oder doch wenigstens in naher Beziehung dazu stehende Körper enthalten haben.

Für diese Ansicht spricht auch die erhaltene Menge desselben, welche 15 Grm., statt der berechneten 19 Grm. betrug. Der Schmelzpunkt des Zersetzungsprodukts, welcher zwischen etwa 70° und 120° lag, zeigte jedoch, dass dasselbe der einheitlichen Natur entbehrte, und alle weiteren Versuche das muthmassliche Gemenge in seine Bestandtheile zu zerlegen — fractionirte Krystallisation aus Spiritus, Benzol und Wasser, als auch nochmalige Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat — blieben erfolglos.

Aus der alkalischen Flüssigkeit, welcher sich durch

Aether noch eine geringe Menge des gleichen Produktes entziehen liess, fällte Salzsäure ein gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel von sauren Eigenschaften, dessen Bariumsalz die dem benzolsulfinsauren Barium entsprechende Menge Barium enthielt.

0,3055 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,170 Grm. $BaSO_4$ = 0,09996 Grm. = 32,7 % Ba.

Die Verbindung $(C_6H_4SO_2)_2Ba$ enthält 32,7 % Ba.

Aus der erhaltenen Menge der Benzolsulfinsäure ist zu schliessen, dass bei der Einwirkung des Kaliumsulfhydrats auf das Sulfon sich das eine seiner beiden Phenylsulfonradikale abgespalten hatte.

Ein Versuch, die dem Phenylsulfonäthylalkohol entsprechende Schwefelverbindung aus dem Phenylsulfonäthylchlorid durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat zu erhalten, führte auch nicht zum Ziele; vielmehr entstand dabei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff der dem Phenylsulfonäthyloxyde entsprechende Thioäther, das

$$\text{Diphenylsulfonäthylsulfid, } \left.\begin{matrix} C_2H_4SO_2C_6H_5 \\ C_2H_4SO_2C_6H_5 \end{matrix}\right\} S.$$

gemäss der Gleichung:

$$2\,C_2H_4SO_2C_6H_5Cl + 2\,KaSH = 2\,KaCl + H_2S + (C_2H_4SO_2C_6H_5)_2S.$$

Einige Gramm des Alkoholchlorids wurden mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat gelinde erwärmt. Das Chlorid löste sich und in demselben Augenblicke trat heftige Reaction unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, wobei die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde nun in einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in siedendem Weingeist gelöst. Es resultirten beim Verdunsten der Lösung kleine seidegläuzende Nadeln, die bei 123°—124° schmolzen und reichlich in heissem, weit weniger in kaltem Weingeist, kaum in Wasser löslich waren.

0,3955 Grm. derselben gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0,7396 Grm. $BaSO_4$ = 0,101681 Grm. S = 25,5 % S.

Der Formel des Thioäthers: $(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2S$ entsprechen 25,9 % S.

IX. Verhalten des Aethylendiphenylsulfons gegen Cyankalium.

10 Grm. Sulfon wurden in verdünnter weingeistiger Lösung mit etwa 10 Grm. Cyankalium am Rückflusskühler im Dampfbade erwärmt. Nach zehnstündiger Digestion wurde der Spiritus abdestillirt — das Destillat roch stark nach Ammoniak — der Rückstand mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterblieb ein braunes, bitterschmeckendes, schwach nach Bittermandelöl riechendes Oel (Ö), dessen Natur der geringen Menge wegen direkt, durch Analyse, nicht festgestellt werden konnte, was aber wohl, bei den sonst noch resultirenden Zersetzungsprodukten und nach dem Verhalten des auf gleichem Wege aus dem Aethylenditolylsulfon erhaltenen, analogen Produkts gegen kochende Salzsäure (s. unten), als Aethylencyanid angesprochen werden darf. Beim Ansäuren der mit Aether ausgezogenen, alkalischen, im Wasserbade concentrirten Flüssigkeit mit Salzsäure schied sich wiederum ein Oel ab, das, in Aether aufgenommen, beim Verdunsten der ätherischen Lösung, in Büscheln gruppirte Krystallnadeln lieferte, die bei 83°—84° schmolzen, Lackmuspapier rötheten, dann schnell bleichten, mit Zink und Schwefelsäure Phenylsulfhydrat entwickelten und demnach, wie auch nach der Zusammensetzung ihres Bariumsalzes, als Benzolsulfinsäure angesehen werden dürfen.

0,209 Grm. des bei 110° getrockneten Bariumsalzes gaben 0,1160 Grm. $BaSO_4$ = 0,06821 Grm. = 32,8 % Ba.

" $H_2SO_4)_2Ba$ enthält 32,7 % Ba.

Der Rückstand, welcher beim Verdunsten der mit Aether erschöpften salzsauren Lösung blieb, wurde mehrere Male mit siedendem Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug hinterliess beim Verdunsten eine gelblich gefärbte krystallinische Masse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle von noch beigemengtem Chlorkalium befreit und gereinigt, ziemlich weisse Krystalle lieferte, deren Schmelzpunkt annähernd mit dem der Aethylenbernsteinsäure übereinstimmte und welche auch sonst die Eigenschaften dieser Verbindung besassen. So verflüchtigten sie sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter Aus-

stossung von zu Husten reizenden Dämpfen und gaben in wässriger, mit Ammoniak neutralisirter Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. Der Rest der muthmasslichen Bernsteinsäure wurde nun zur weiteren Identificirung nach der von Anschütz für zweibasische Säuren zur Ueberführung in ihre Anhydride empfohlenen Methode [1]) eine Stunde etwa mit Acetylchlorid erhitzt, hierauf der Ueberschuss desselben, sowie die entstandene Essigsäure verdunstet und der Rückstand aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Es resultirten bei 120° schmelzende Krystalle. Nach Kraut liegt der Schmelzpunkt des Bernsteinsäureanhydrids bei 119,6°.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Aethylendiphenylsulfon als letzte Produkte Ammoniak, benzolsulfinsaures Salz und Bernsteinsäure entstehen und dass höchst wahrscheinlich der Bildung der letzteren die von Aethylencyanid vorhergeht, welche Verbindung bekanntlich durch Einwirkung von Basen unter Bildung von Ammoniak und Bernsteinsäure zersetzt wird. Sie lag muthmasslich in dem oben mit Ö bezeichneten Körper vor.

Die Bildung von sulfinsaurem Salze und Aethylencyanid aus dem Sulfon veranschaulicht die Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{matrix} + 2\,KaCN = \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + 2\,C_6H_5SO_2Ka.$$

Die Menge der bei dem Versuche erhaltenen Sulfinsäure betrug 9,5 Grm., statt der berechneten 9,2 Grm.

Es ist interessant, dass bei Einwirkung von Cyankalium auf das Sulfon seine beiden Phenylsulfonradikale eliminirt werden, während Kali und auch Ammoniak nur eins derselben aus der Verbindung abspalten.

X. Verhalten des Aethylendiphenylsulfons gegen Kaliumpermanganat.

Während nach den abschliessenden Versuchen von E. Beckmann die Monosulfone Oxydationsmitteln gegenüber

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 325.

ausserordentlich widerstandsfähige Verbindungen sind, wird das Aethylendiphenylsulfon durch Kaliumpermangat leicht in zum Theil weit abliegende Oxydationsprodukte übergeführt.

9,3 Grm. Sulfon wurden in 750 Ccm. Wasser unter Erwärmen nach und nach mit 12,6 Grm. Kaliumpermanganat versetzt. Diese Menge des Salzes würde unter der Voraussetzung seiner Reduction zu Manganhyperoxyd eben hingereicht haben, das Sulfon gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + O_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + 2C_6H_5SO_3$$

in Essigsäure und Benzolsulfonsäure überzuführen.

Der Process der Reduktion des Permanganats vollzog sich fast augenblicklich und die vom entstandenen Manganhyperoxydhydrat getrennte Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten einen Rückstand (R), aus welchem siedender Alkohol ein daraus in kleinen, weissen Blättchen krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung des benzolsulfonsauren Kaliums extrahirte.

0,365 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1365 Grm. Ka_2SO_4 = 0,06136 Grm. Ka = 20,1 %.

Das Salz $C_6H_5SO_3Ka$ enthält 20,0 % Ka.

Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand (R) löste sich leicht in Wasser; die alkalisch reagirende Lösung entwickelte auf Zusatz von Essigsäure Kohlensäure, gab mit Chlorcalcium einen weissen, nicht in Essigsäure, leicht in Mineralsäuren löslichen Niederschlag, auf Zusatz von Chlorbarium eine weisse, in Säuren unlösliche Fällung, und enthielt demnach Carbonat, Oxalat und Sulfat. Dem von der wässrigen Lösung getrennten Manganhyperoxyde konnte durch siedenden Alkohol noch eine reichliche Menge unzersetzten Sulfons entzogen werden.

Sonach hatte eine einfache Oxydation des Sulfons, wie erwartet, nicht stattgefunden, vielmehr hatte das Permanganat einen Theil desselben intact gelassen, den anderen aber in Benzolsulfonsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und Schwefelsäure verwandelt. Dieser Thatsache gegenüber bedarf die Beckmann'sche Angabe[1]), dass Aethylendiäthylsulfon gegen Kaliumpermanganat ziemlich stabil sei, der Bestätigung.

[1]) A. a. O.

XI. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylendiphenylsulfon.

Obgleich die Versuche über die Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf das Sulfon, welche in der Absicht unternommen wurden, Sulfonsäuren des Sulfons darzustellen, kaum über das Stadium von orientirenden gediehen sind, so möge es dennoch gestattet sein, über dieselben aus Gründen, welche bei der Mittheilung der ebenfalls nicht abgeschlossenen Versuche der Einwirkung von Schwefelkalium auf das Sulfon angegeben wurden, kurz zu berichten. Ich erwähne zunächst, dass R. Otto und A. Knoll durch Einwirkung gleicher Moleküle Sulfuryloxychlorid und Sulfobenzid auf einander eine Sulfobenzidmonosulfonsäure erhielten [1]) und dass nach den Angaben von R. Otto durch Einwirkung von zwei Molekülen des Oxychlorides auf ein Molekül des Phenylsulfons sich ebenfalls ganz glatt eine Disulfonsäure bildet [2]), eine Sulfobenzidtrisulfonsäure aber nicht entsteht, wenn man die Verbindungen im Verhältniss von drei Molekülen Oxychlorid auf ein Molekül Sulfon unter gewöhnlichem Drucke mit einander erhitzt.

I. 10 Grm. Aethylendiphenylsulfon (1 Mol.) wurden mit 4,5 Grm. Sulfuryloxychlorid (1 Mol.) am Rückflusskühler $1^1/_2$ Stunden auf 170° erhitzt. Bei etwa 80° verflüssigte sich das Gemisch und von ungefähr 120° an trat Salzsäure auf. Das Produkt, ein dicke, breiige Masse, löste sich nur zum Theil im Wasser. Das in Wasser Unlösliche, 5—6 Grm. betragend, bestand aus unverändertem Sulfon. Die wässrige Lösung wurde im Dampfbade zur Trockne gebracht, der Rückstand bis zur völligen Verjagung der Salzsäure erwärmt, dann in Wasser gelöst und mittelst Bariumcarbonat ins Bariumsalz verwandelt. Dasselbe schied sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in kleinen weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallen ab, die beim Erhitzen bis auf 100° 6,6 % Wasser verloren und im wasserfreien Zustande i. D. aus zwei Analysen 14,4% Barium

[1]) Vergl. Ber. Berl. chem. Ges. 1878, 11, 2075.
[2]) Vergl. das. 1879, 12, 214.

enthielten. Diese Zahlen stimmen auf ein Bariumsalz einer Monosulfonsäure des Aethylendiphenylsulfons von der Formel:

$$\left(\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_4SO_3\end{matrix}\right)_2 Ba, 3\tfrac{1}{2}\,H_2O,$$

wonach 6,4 % H_2O und 15,0 % Ba hätten gefunden werden müssen.

II. 20 Grm. Sulfon mit 9 Grm. Sulfuryloxychlorid 15 Stunden auf 120° erhitzt. In Wasser unlöslicher Antheil des Produktes 4—5 Grm. Schmelzpunkt desselben nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 178°—179° (Aethylendiphenylsulfon schmilzt bei 179°—180°). Das aus der wässrigen Lösung auf unter I angegebene Weise dargestellte, bei 170° getrocknete Bariumsalz enthielt 18,1 % Ba, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser 17,3 % Ba. Das aus der Mutterlauge von I erhaltene Salz enthielt im wasserfreien Zustande 20,5 % Ba.

III. Angewandt 32 Grm. Sulfon und 15 Grm. Sulfuryloxychlorid; 1 Stunde auf 200° erhitzt. Masse, stark braun gefärbt, enthält reichlich unverändertes Sulfon und giebt ein Bariumsalz mit 17,8 % Ba im entwässerten Zustande.

IV. Angewandt 20 Grm. Sulfon und 8 Grm. Oxychlorid. Erhitzt auf 170° $1\tfrac{1}{2}$ Stunden. Unverändertes Sulfon 13—14 Grm. Entwässertes Bariumsalz enthält 18,3 % Ba.

V. Angewandt 20 Grm. Sulfon und 8 Grm. Oxychlorid. $1\tfrac{1}{2}$ Stunden auf 140°—160° erhitzt. Unverändertes Sulfon nicht gewogen. Entwässertes Bariumsalz enthält 16,2 % Ba.

VI. 40 Grm. Sulfon und 16 Grm. Oxychlorid. $1\tfrac{1}{2}$ Stunden auf 150° erhitzt. Die ersten bei fractionirter Krystallisation resultirenden Krystalle des Bariumsalzes enthielten im wasserfreiem Zustande 15,6 % Ba, die zweiten 15,8 % Ba, die dritten 20,9 % Ba.

VII. 10 Grm. Sulfon mit 15 Grm. Oxychlorid (mehr als 3 Molekülen) $2\tfrac{1}{2}$ Tage auf 140° erhitzt. Reaktionsmasse fast völlig in Wasser löslich. Die zuerst ausfallenden Krystalle des entwässerten Bariumsalzes enthalten 20,6 % Ba, die letzten 31,95 % Ba.

VII. 10 Grm. Sulfon 8 Tage mit 15 Grm. Oxychlorid

auf 130°—140° erhitzt. Produkt völlig wasserlöslich. Das zuerst ausfallende entwässerte Bariumsalz enthält 21,7 % Ba.

Aus diesen Versuchsergebnissen und bei Berücksichtigung der oben kurz erwähnten Resultate der Wechselwirkung von Sulfobenzid und Sulfuryloxychlorid darf man wohl den Schluss ziehen, dass durch Wechselwirkung von letzterem und von Aethylendiphenylsulfon, je nach den Mengenverhältnissen derselben und den sonstigen Versuchsbedingungen, eine Monosulfonsäure oder Gemenge dieser und höherer Sulfonsäuren entstehen, denn es beträgt der Bariumgehalt des wasserfreien Bariumsalzes einer Monosulfonsäure des Sulfons 16,0 %, der des gleichen Salzes einer Disulfonsäure des Aethylendiphenylsulfons 22,6 %, der eines solchen Salzes einer Aethylendiphenylsulfontrisulfonsäure 27,3 % Ba, während die wasserfreien Bariumsalze von Tetra- und Pentasulfonsäuren des in Rede stehenden Sulfons 30,4 %, resp. 32,7 % Ba enthalten.

B. Aethylendiparatolylsulfon.

1. Darstellung und Eigenschaften des Aethylendiparatolylsulfons.

Es lässt sich dieses Sulfon analog dem Aethylendiphenylsulfon durch Erhitzen von paratoluolsulfinsaurem Natrium[1]) und Aethylenbromid im Verhältniss gleicher Moleküle und in alkoholischer Lösung darstellen:

$$2C_7H_7SO_2Na + C_2H_4Br_2 = C_2H_4(C_7H_7SO_2)_2 + 2NaBr.$$

Die Reaktion verläuft auch hier ganz glatt, nur etwas langsamer, wie zwischen Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Salz; 200 Grm. Natriumsalz und 110 Grm. Aethylenbromid z. B. lieferten 120 Grm. Sulfon, was etwa $^2/_3$ der theoretischen Ausbeute entspricht.

Das Aethylendiparatolylsulfon bildet feine weisse, glasglänzende Nadeln oder kleine atlasglänzende Blättchen; es schmilzt bei 200°—201° und ist in allen für Aethylendiphenyl-

[1]) Das Salz wurde auf demselben Wege wie das benzolsulfinsaure Natrium aus Paratoluolsulfonchlorid durch Behandlung mit Zinkstaub in Wasser u. s. w. gewonnen (s. o.).

sulfon angeführten Lösungsmitteln, — Alkohol, Benzol, Eisessig, — jedoch etwas schwerer als dieses löslich.

0,248 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,5145 Grm. CO_2 = 0,14032 Grm. C u. 0,1225 Grm. H_2O = 0,01361 Grm. H.

	Berechnet für $C_2H_4(C_7H_7SO)_2$.		Gefunden in 100 Theilen.
C_{14}	= 192	= 56,80	57,0
H_{18}	= 18	= 5,32	5,5
S_2	= 64	= 18,94	—
O_4	= 64	= 18,94	—
	338	100,00	

Insoweit die angestellten Versuche einen Schluss gestatten, ist das Aethylendiparatolylsulfon das vollständige Analogon der entsprechenden Phenylverbindung.

II. Verhalten des Aethylendiparatolylsulfons gegen nascirenden Wasserstoff.

Durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird das Sulfon ebenso wenig verändert, wie das Aethylendiphenylsulfon, während es durch Natriumamalgam übereinstimmend mit diesem Sulfon in Aethylalkohol und toluolsulfinsaures Natrium resp., bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels, Toluolsulfhydrat verwandelt wird. Der Nachweis dieser Reductionsproducte geschah in der bei dem Aethylendiphenylsulfon sub II angegebenen Weise.

Die auf diesem Wege erhaltene Paratoluolsulfinsäure bildete weisse atlasglänzende bei 84°—85° schmelzende Blättchen (Schmelzpunkt der Paratoluolsulfinsäure 85°), welche Lackmuspapier rötheten, dann schnell bleichten, während das bei längerer Einwirkung des Amalgams resultirende Paratoluolsulfhydrat bei 43° schmolz und, übereinstimmend mit dieser Verbindung, durch Stehenlassen mit wässrigem Ammoniak an der Luft in geruchloses, bei 40° schmelzendes Paratoluoldisulfid übergeführt werden konnte.

III. Verhalten des Aethylendiparatolylsulfons gegen Kalilauge.

Paratolylsulfonäthylalkohol: $C_2H_4 \begin{matrix} SO_2C_7H_7 \\ OH \end{matrix}$.

20 Grm. Sulfon wurden in 150 Ccm. Wasser bei Wasserbadwärme nach und nach mit einer 33procentigen Kalilauge

versetzt, bis nach Verbrauch von 18 Ccm. der Lauge und 15stündigem Erhitzen völlige Lösung erzielt war. Die ätherische Ausschüttelung der gelblich gefärbten Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten ein dickflüssiges, gelbliches Oel, das nach mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier von anhaftenden flüssigen Beimengungen befreit, wurde das Produkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in langen weissen, bitter schmeckenden, bei 54°—55° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, nicht in kaltem Wasser, wenig in heissem, etwas mehr in alkalihaltigem Wasser lösten. Sie bestanden aus der dem Phenylsulfonäthylalkohol entsprechenden Tolylverbindung, dem Paratolylsulfonäthylalkohol (Oxyäthylparatolylsulfon. Aethylenparatolylsulfonhydrin).

0,502 Grm. derselben gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0,601 Grm. $BaSO_4$ = 0,08254 Grm. S.

Berechnet für $C_6H_4SO_2\begin{matrix}C_2H_4\\OH\end{matrix}$.			Gefunden in 100 Theilen.
C_9	= 108	= 54	—
H_{12}	= 12	= 6	—
S	= 32	= 16	16,44
O_3	= 48	= 24	—
	200	100	

Aus der mit Aether erschöpften, alkalischen wässrigen Flüssigkeit fällte Salzsäure Paratoluolsulfinsäure, deren Bariumsalz 31,2 % Barium enthielt.

0,2415 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1285 Grm. $BaSO_4$ = 0,07556 Grm. = 31,3 % Ba; toluolsulfinsaures Barium verlangt 30,9 % Ba.

Wie der Phenylsulfonäthylalkohol, so lässt sich die entsprechende Paratolylverbindung synthetisch aus dem sogenannten salzsauren Glykoläther (Glykolchlorhydrin) durch Einwirkung von paratoluolsulfinsaurem Natrium darstellen. Gleichen Molekülen entsprechende Gewichtsmengen der Verbindungen wurden in Alkohol im zugeschmolzenen Rohre vier Stunden auf 150° erhitzt. Nachdem der Rohrinhalt durch Erwärmen im Wasserbade vom Alkohol befreit war, nahm Aether aus demselben ein gelbliches, öliges, nach einiger

Zeit krystallinisch erstarrendes Produkt auf, welches die Eigenschaften und auch das Verhalten des durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf das Sulfon neben sulfinsaurem Salz entstehenden Körpers zeigte.

Paratolylsulfonäthylchlorid: $C_2H_4 \begin{matrix} SO_2C_7H_7 \\ Cl \end{matrix}$.

Das aus dem Paratolylsulfonäthylalkohol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wie die entsprechende Phenylverbindung dargestellte Chlorid bildete weisse glänzende, in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol und Benzol leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, die bei 78°—79° schmolzen.

0,3520 Grm. derselben gaben 0,2363 Grm. AgCl = 0,05858 Grm. = 16,34 % Cl.

Die Verbindung $C_2H_4 \begin{matrix} SO_2C_7H_7 \\ Cl \end{matrix}$ enthält 16,25 % Cl.

Paratolylsulfonäthyljodid: $C_2H_4 \begin{matrix} SO_2C_7H_7 \\ J \end{matrix}$.

Durch Erhitzen von Paratolylsulfonäthylalkohol mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf ungefähr 160° dargestellt. Kleine weisse glasglänzende Nadeln oder Säulen, die in Wasser nicht löslich sind, sich reichlich in siedendem Alkohol oder Benzol lösen und bei 99,5°—100,5° schmelzen.

0,4115 Grm. derselben gaben 0,3098 Grm. AgJ = 0,1668 Grm. J = 40,5 % J.

Die Verbindung $C_2H_4SO_2C_7H_7J$ enthält 40,9 % Jod.

Benzoësaures Paratolylsulfonäthyl: $C_2H_4 \begin{matrix} SO_2C_7H_7 \\ OC_7H_7O \end{matrix}$.

Analog dem entsprechenden Phenylester dargestellt. Glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 175°—176° schmolzen, in Wasser sich nicht lösten und selbst in siedendem Alkohol nur schwer, reichlicher in siedendem Benzol löslich waren.

Diparatolylsulfonäthylsulfid: $\left.\begin{matrix} C_2H_4SO_2C_7H_7 \\ C_2H_4SO_2C_7H_7 \end{matrix}\right\} S$.

Wie das Chlorid des Phenylsulfonäthylalkohol, so wird auch das der entsprechenden Paratolylverbindung durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulf-

hydrat nicht in den dem Alkohol entsprechenden Thioalkohol, sondern unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in einen Thioäther, das Diparatolylsulfonäthylsulfid, übergeführt. Derselbe krystallisirte aus Weingeist in kleinen weissen, glänzenden bei 150°—160° schmelzenden, in Wasser unlöslichen Nadeln.

0,351 Grm. der Verbindung gaben 0,6175 Grm. $BaSO_4$ = 0,08481 Grm. = 24,2 % S.

Die Verbindung: $\left.\begin{matrix} C_2H_4SO_2C_7H_7 \\ C_2H_4SO_2C_7H_7 \end{matrix}\right\}S$ enthält 24,1 % S.

IV. Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Aethylendiparatolylsulfon.

Der dem Paratolylsulfonäthylalkohol entsprechende Aether: $\left.\begin{matrix} C_2H_4SO_2C_7H_7 \\ C_2H_4SO_2C_7H_7 \end{matrix}\right\}O$ wird sich aus dem Paratolylsulfonäthylchlorid, analog der entsprechenden Phenylverbindung, durch Einwirkung von Silberoxyd unter geeigneten Bedingungen darstellen lassen. Ein Versuch, bei welchem wir etwa 1 Grm. jenes Alkoholchlorids mit 3—4 Grm. trocknen Silberoxyds in Benzol ungefähr 5 Stunden in geschlossener Röhre auf 150° erhitzten, führte allerdings nicht zu dem gewünschten Resultate. Es wurde wohl eine geringe Menge Silber reducirt, sonst blieb aber das Silberoxyd intakt und dementsprechend lieferte die von diesem getrennte Benzollösung unverändertes, bei 78° schmelzendes Chlorid. Es wird hiernach zur Entstehung des Aethers aus dem Chloride vermittelst des Silberoxyds einer höheren Temperatur als der angewandten bedürfen. Durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Aethylendiparatolylsulfon wurde ein Körper von der Zusammensetzung des Paratolylsulfonäthyläthers in geringer Menge erhalten, von dem aber wohl angenommen werden darf, dass er nicht jenes Oxyd darstellt, sondern eine diesem polymere Verbindung, welche sich so zu dem normalen Paratolylsulfonäthyläther verhält, wie das aus Aethylendiphenylsulfon unter gleichen Bedingungen entstehende Oxyd zu dem normalen Phenylsulfonäthyläther.

40 Grm. Sulfon wurden mit einer Lösung von 80 Grm. Aetzkali in 40 Ccm. Wasser 4 Stunden im Dampfbade er-

hitzt. Nach Verdünnung der entstandenen dunkelbraunen Masse mit Wasser wurde das reichlich gebildete Harz durch Filtration entfernt und das Filtrat dann mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten kaum 2 Grm. einer bräunlichen Substanz, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, dicke Nadeln bildete, welche bei 83°—84° schmolzen, sich leicht in Alkohol und Aether, auch in Chloroform und Benzol lösten, wenig in heissem, nicht in kaltem Wasser löslich waren und bei der Analyse sehr annähernd zu der Formel eines Paratolylsulfonäthyloxydes stimmende Zahlen lieferten.

0,2505 Grm. gaben 0,5245 Grm. CO_2 = 0,14895 Grm. C und 0,1318 Grm. H_2O = 0,013456 Grm. H.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_7H_7\\C_2H_4SO_2C_7H_7\end{matrix}\right\}O$.		Gefunden in 100 Theilen.
C_{14}	= 216	= 56,54	57,1
H_{22}	= 22	= 5,76	5,4
S_2	= 62	= 16,75	—
O_5	= 80	= 20,95	—
	382	100,00	

Aus der alkalischen, mit Aether zur Entfernung dieses Oxyds geschüttelten Flüssigkeit fällte Salzsäure eine reichliche Menge von Toluolsulfinsäure.

V. Verhalten des Aethylendiparatolylsulfons gegen wässriges Ammoniak.

Diparatolylsulfonäthylamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_4SO_2C_7H_7\\C_2H_4SO_2C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N$.

Wie die entsprechende Phenylverbindung durch 30 stündiges Erhitzen von 20 Grm. Sulfon mit 150 Ccm. 10-pCt. Ammoniakflüssigkeit dargestellt, bildete diese secundäre Aminbase eine klare gelbliche, dem Terpentin ähnliche Masse, die bitter, zugleich kräuterartig schmeckte und sich leicht in Spiritus, sowie in Aether, kaum in heissem Wasser, etwas in alkalihaltigem Wasser löste. Das salzsaure Salz derselben Base, welches wie das Hydrochlorat der entsprechenden

Phenylverbindung dargestellt und gereinigt wurde, bildete lange, weisse, seidegläuzende, sternförmig gruppirte Nadeln, die sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser lösten und bei 200°—201° unter Zersetzung schmolzen.

I. 0,260 Grm. gaben 0,4945 Grm. CO_2 = 0,13486 Grm. C und 0,1415 Grm. H_2O = 0,015722 Grm. H.

II. 0,233 Grm. gaben 0,795 Grm. AgCl = 0,01942 Grm. Cl.

III. 0,4995 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 0,014729 Grm. N.

Berechnet für $(C_2H_4SO_2C_7H_7)_2NH, HCl$.				Gefunden in 100 Theilen.		
				I.	II.	III.
C_{14}	= 216	=	51,74	51,9	—	—
H_{24}	= 24	=	5,75	6,1	—	—
S_2	= 64	=	15,33	—	—	—
N	= 14	=	3,35	—	3,0	—
Cl	= 35,5	=	8,50	—	—	8,3
O_4	= 64	=	15,33	—	—	—
	417,5		100,00			

Das aus der siedend heissen spirituösen, mit Goldchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes erhaltene Golddoppelsalz krystallisirte beim Erkalten in dunkelgelben, langen, zu Büscheln geordneten Nadeln aus, die sich jedoch nach einigen Stunden in ein schweres, sandiges Krystallpulver verwandelten, welches unter der Loupe aus schön ausgebildeten Rhomboëdern bestehend erschien.

0,302 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,301 Grm. Gold.

Berechnet für $(C_2H_4SO_2C_7H_7)_2HCl, AuCl_3$.		Gefunden in 100 Theilen.
Au	= 27,32	27,77

Die von der bei Behandlung des Aethylendiparatolylsulfons mit wässrigem Ammoniak entstandenen, nicht gelösten Imidbase abgegossene ammoniakalische, milchige Flüssigkeit wurde im Dampfbade bis fast zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei ein weisser krystallinischer Körper ungelöst blieb, der, aus Alkohol umkrystallisirt, feine verfilzte, bei 167° schmelzende, in heissem Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln bildete.

Dieser Körper darf als das toluolsulfinsaure Salz der beschriebenen Imidbase angesprochen werden, welches sich

beim Eindampfen der noch reichliche Mengen derselben Verbindung[1]), neben toluolsulfinsaurem Ammon, enthaltenden Flüssigkeit, natürlich unter Abspaltung von Ammoniak, aus letzterem gebildet haben musste. Die Annahme, dass der fragliche Körper das toluolsulfinsaure Salz der beschriebenen Imidbase sei, ergiebt sich aus folgendem Verhalten: In concentrirter Schwefelsäure löste er sich mit intensiv blauer Farbe und entwickelte mit Zink und Schwefelsäure Toluolsulfhydratgeruch. Eine heisse concentrirte Lösung desselben in Alkohol, mit Salzsäure versetzt, lieferte beim Erkalten lange, seideglänzende Nadeln, welche wie die des oben beschriebenen salzsauren Diparatolylsulfondiäthylamins bei 200°—201° unter Zersetzung schmolzen. Die von diesem Salze abgehende Mutterlauge röthete und bleichte Lackmuspapier und gab mit Zink und Schwefelsäure erwärmt Toluolsulfhydrat, war also eine Lösung von Toluolsulfinsäure.

In der von dem toluolsulfinsaurem Salze der Imidbase abgegangenen wässrigen Flüssigkeit war noch eine reichliche Menge von toluolsulfinsaurem Ammonium nachzuweisen.

Hiernach verhält sich Aethylendiparatolylsulfon gegen wässriges Ammoniak völlig entsprechend dem Aethylendiphenylsulfon.[2])

VI. Verhalten des Aethylendiparatolylsulfons gegen Cyankalium.

10 Grm. Sulfon wurden mit etwa 5 Grm. Cyankalium in verdünntem Weingeist im Dampfbade ungefähr 30 Stunden erwärmt.

Die nach dem Abdestilliren des Spiritus resultirende

[1]) Es war der ammoniakalischen Flüssigkeit der gelöste Rest der Imidbase, abweichend von dem Versuche der Darstellung der entsprechenden Phenylverbindung, durch Aether nicht entzogen worden.

[2]) Es möge hier nachträglich bemerkt werden, dass Anilin auf Aethylendiphenylsulfon nicht einwirkt. Nachdem beide Verbindungen im Verhältniss von 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Sulfon in Alkohol drei Stunden auf 160° in geschlossener Röhre erhitzt waren, zeigte sich das Sulfon völlig unverändert, und ebenso wurde dasselbe beim Erhitzen mit dem mehrfachen Gewicht Anilin ohne Zusatz von Alkohol unter Druck neun Stunden auf 130° durchaus nicht verändert.

ätherische Ausschüttelung der entstandenen Lösung hinterliess bei Verdunsten eine nicht bedeutende Menge eines gelben, dickfliessenden Oeles, welches als Aethylencyanür angesprochen werden darf, da es bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure Salmiak und Bernsteinsäure lieferte. Diese, mit Aether der Lösung entzogen, resultirte beim Verdunsten des Lösungsmittels als krystallinische Masse, die auf dem Platinbleche unter Ausstossen von zu Husten reizenden Dämpfen verbrannte und, in Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, mit Eisenchlorid den für bernsteinsaures Eisenoxyd charakteristischen Niederschlag gab.

In der von dem Aethylencyanür abgegangenen Flüssigkeit war ausser einer geringen Menge von Bernsteinsäure Toluolsulfinsäure enthalten. Von dieser Säure wurden durch Fällen der concentrirten Lösung mit Salzsäure 8 Grm. erhalten, statt 9 Grm., die bei Austritt beider Tolylsulfonradikale als sulfinsaures Salz aus den angewandten 10 Grm. des Sulfons hätten entstehen müssen.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass das Cyankalium auf das Aethylendiparatolylsulfon, ähnlich wie auf die entsprechende Phenylverbindung, gemäss der Gleichung: $C_2H_4(SO_2C_7H_7)_2 + 2KaCN = C_2H_4(CN)_2 + 2C_7H_7SO_2Ka$ eingewirkt hatte.

Die Hauptergebnisse der im Vorstehenden dargelegten experimentellen Arbeit, kurz zusammengefasst, sind die folgenden:

I. Aethylendiphenylsulfon entsteht leicht und glatt nach der von R. Otto gefundenen allgemeinen Methode der Darstellung von Sulfonen aus sulfinsauren Salzen und den Halogenverbindungen von Alkoholradicalen, durch Erhitzen von Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol.

II. In alkalischer, nicht jedoch in saurer Flüssigkeit wird Aethylendiphenylsulfon durch Wasserstoff in statu nascendi in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure resp. Benzolsulfhydrat übergeführt.[1])

[1]) Es ist auffallend, dass Beckmann's und meine Angaben in Betreff des indifferenten Verhaltens der Monosulfone gegen Reductions-

III. Brom wirkt selbst nicht unter Druck auf in Wasser befindliches oder in Benzol gelöstes Aethylendiphenylsulfon ein. Chlor verwandelt es dagegen schon im zerstreuten Tageslichte unter partieller Abspaltung seines Schwefels als Sulfurylchlorid und Bildung von Salzsäure in Aethylenchlorid, Benzolsulfonchlorid und gechlorte Benzole[1]); im directen Sonnenlichte wird durch Einwirkung des Chlors aller Schwefel des Sulfons unter gleichzeitiger Bildung gechlorter Benzole als Sulfurylchlorid eliminirt. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid bleibt ein Theil des Sulfons unverändert, der Rest desselben erleidet tief eingreifende Zersetzung.

IV. Durch Einwirkung verdünnter Kalilauge tritt aus dem Aethylendiphenylsulfon das eine der beiden Phenylsulfon-Radikale als sulfinsaures Salz aus und, indem Hydroxyl substituirt wird, entsteht eine Verbindung, die als Phenyl-

---

mittel (s. den ersten Theil dieser Abhandlung sub II) noch immer nicht allgemein gewürdigt werden. So findet sich z. B. in der weit verbreiteten „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" von V. v. Richter auf pag. 131 (Aufl. 3) die falsche Angabe, dass die Sulfone analog den sogen. Sulfoxyden durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wieder desoxydirt werden könnten. Dem entsprechend wird auf pag. 132 unter Aethylsulfid die entschieden unrichtige Behauptung aufgestellt, dass die Verbindung $(C_2H_5)_2SO_2$ durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) in Schwefeläthyl „zurückgewandelt" (zurückverwandelt, O.) werde.

[1]) In dem ersten Theile dieser Abhandlung ist sub III auf S. 182 die Vermuthung ausgesprochen worden, dass bei Einwirkung von Chlor auf bis zum Schmelzen erhitztes Aethylendiphenylsulfon im zerstreuten Tageslichte zunächst Benzolsulfonchlorid und Phenylsulfonäthylchlorid sich bilde und dass dieses dann weiter in gechlorte Benzole und Aethylenchlorid unter Abspaltung des Schwefels als SO_2Cl_2 zersetzt werde. Ich habe nun während des Druckes dieser Arbeit beiläufig 1 Grm. jenes Alkoholchlorids in eine mit trocknem Chlor angefüllte, ca. 2 Lit. fassende Flasche gegeben und diese einige Tage im zerstreuten Tageslichte auf der warmen Platte meines Dampfapparates liegen lassen. Bei Behandlung des dickölligen Produktes, welches den eigenthümlichen moderigen Geruch nach gechlorten Benzolen in hohem Grade zeigte, mit Wasser resultirte eine stark saure Flüssigkeit, worin Chlorbarium einen sehr beträchtlichen Niederschlag von Bariumsulfat hervorbrachte, wodurch jene Vermuthung hinsichtlich des Verlaufes der in Rede stehenden Reaction eine wesentliche Unterstützung erhält, wenn nicht als bewiesen angesehen werden darf.

sulfonäthylalkohol (Oxyäthylphenylsulfon, Aethylenmonophenylsulfonhydrin[1]) angesehen werden kann. Dieser Alkohol, der sich auch synthetisch aus Aethylenchlorhydrin und benzolsulfinsaurem Natrium erzeugen lässt, besitzt alle specifischen Eigenschaften eines einsäurigen Alkohols; er wird durch Einwirkung von Säurechloriden in zusammengesetzte Aether übergeführt, giebt mit Schwefelsäure die einbasische Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure, mit Natrium ein zur Darstellung von Alkoholäther verwendbares Alkoholat, und lässt sich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wie auch durch Einwirkung von Salzsäure in ein Alkoholchlorid verwandeln, welches die Möglichkeit zur Erzeugung von Alkoholäthern und von Disulfonen, auch solcher mit verschiedenen Sulfonsäureradikalen, an die Hand giebt. Durch Silberoxyd bei Gegenwart vor Wasser lässt sich aus dem Phenylsulfonäthylchlorid der Alkohol regeneriren und dieser durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit zu Aethylalkohol, Benzolsulfinsäuresalz resp. Thiophenol reduciren.[2])

Phosphortrichlorid erzeugt aus dem Phenylsulfonäthylalkohol das entsprechende Oxyd, den Diphenylsulfonäthyläther. Diese Verbindung entsteht auch aus dem Phenylsulfonäthylalkohol durch Einwirkung von Schwefelsäure, neben Aethylphenylsulfonätherschwefelsäure, sowie durch Einwirkung von trocknem Silberoxyd auf das Alkoholchlorid. Concentrirte wässrige Kalilauge erzeugt aus dem Aethylendiphenylsulfon neben reichlichen Mengen harziger Substanzen eine mit dem Aether gleich zusammengesetzte, wahrscheinlich polymere Verbindung, die sich ausser ihrem höheren Schmelzpunkt namentlich dadurch von jenem unterscheidet, dass sie bei Behandlung mit Ammoniak keine Aminbasen bildet.

---

[1]) Kann auch als ein intermediäres Produkt zwischen dem Aethylenalkohol und dem Aethylendiphenylsulfon:

$\left.\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2OH\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}\right.$
Aethylenalkohol	Aethylenphenylsulfonhydrin	Aethylendiphenylsulfon

betrachtet werden.

[2]) In dem ersten Theile dieser Abhandlung auf S. 200 Z. 25 v. u. muss statt „Hydrin" „Hydrür" gelesen werden, ferner auf S. 186 Z. 4 v. u. statt „reinem" „einem".

V. Wässriges Ammoniak führt das Aethylendiphenylsulfon in benzolsulfinsaures Ammon und eine secundäre Aminbase von nicht sehr ausgeprägtem basischem Charakter über, welche man als Diäthylamin, worin beide Aethylradikale durch ebenso viele monophenylsulfonirte Aethyle ersetzt sind, betrachten und demnach kurz als Diphenylsulfonäthylamin bezeichnen kann. Dieselbe Base entsteht auch aus dem Phenylsulfonäthylchlorid, sowie aus dem entsprechenden Alkohol und dessen normalem Oxyde, dem Phenylsulfonäthyläther, durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak, wahrscheinlich neben der primären Base, dem Phenylsulfonäthylamin. Durch Erhitzen mit Jodmethyl wird die Imidbase in das jodwasserstoffsaure Salz einer Nitrilbase: Diphenylsulfonäthylmonomethylamin, keineswegs aber in das Jodid einer Ammoniumbase verwandelt.

VI. Aethylamin führt das Aethylendiphenylsulfon abweichend von dem Ammoniak in eine Imidbase: Phenylsulfonäthylamin und nicht in Diphenylsulfonäthylmonoäthylamin über; gleichzeitig entsteht benzolsulfinsaures Aethylamin.

VII. Chromsäure erzeugt aus dem Phenylsulfonäthylalkohole Phenylsulfonessigsäure, identisch mit der Säure, welche zuerst von Claesson durch Oxydation von Phenylthioglykolsäure und später von Gabriel durch Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium erhalten wurde. Natriumamalgam reducirt die Säure zu Essigsäure und Benzolsulfinsäure resp. Thiophenol.

VIII. Kaliumsulfhydrat erzeugt aus dem Aethylendiphenylsulfon schwefelhaltige Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung; durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat entsteht aus dem Phenylsulfonäthylchlorid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff der dem Phenylsulfonäthyläther entsprechende Thioäther.

IX. Durch Cyankalium wird das Sulfon in Wasser so zerlegt, dass seine beiden Phenylsulfon-Radikale als sulfinsaures Salz sich abspalten, der Rest des Sulfons: $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ zunächst in Aethylencyanid und schliesslich in Bernsteinsäure übergeführt wird.

X. Kaliumpermanganat oxydirt das Sulfon zu benzolsulfonsaurem Salze, gleichzeitig aber werden Carbonat, Oxalat und Sulfat gebildet.

XI. Schwefelsäureoxychlorid erzeugt aus dem Aethylendiphenylsulfon Sulfonsäuren.

XII. Das Aethylendiparatolylsulfon, welches sich ähnlich dem Aethylendiphenylsulfon bildet, ist nach den vorliegenden Erfahrungen das vollkommene Analogon dieser Verbindung.

Es möge mir schliesslich noch gestattet sein, auf eine Angabe berichtigend zurückzukommen, welche ich in meinen mehrfach in der vorstehenden Abhandlung erwähnten: „Beiträgen zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren" gemacht habe. Ausgangs der betreffenden Publikation[1]) habe ich behauptet, dass beim Erhitzen gleicher Moleküle von paratoluolsulfinsaurem Natrium und Aethylidenchlorid in alkoholischer Lösung und in geschlossenem Rohre bei 199,5°—200,5° schmelzendes Aethylidendiparatolylsulfon entstehe. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, der darauf zurückzuführen ist, dass das vermeintliche Aethylidenchlorid Aethylenchlorid war und dass demnach nicht das gesuchte Sulfon, sondern das bei 200°—201° schmelzende isomere Aethylendiparatolylsulfon entstehen konnte. Neuere, aber noch nicht abgeschlossene Versuche über die Einwirkung von wirklichem Aethylidenchlorid auf das sulfinsaure Salz gestatten nun den Schluss, dass zwischen beiden Verbindungen keine so leichte und auch keine so einfache Wechselwirkung stattfindet, wie zwischen sulfinsauren Salzen und Aethylenbromid. Indem ich mir weitere abschliessende Mittheilungen über die in Rede stehende Reaktion vorbehalte, erwähne ich noch, dass auch Chloroform nur schwierig auf sulfinsaure Salze einzuwirken scheint, und dass ich in Gleichem beabsichtige, die Frage nach der Wechselwirkung dieser Verbindungen experimentell zu erledigen.

Braunschweig, chem. Laboratorium der technischen Hochschule, im December 1884.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1272.

Ueber den aus Agar-Agar entstehenden Zucker, über eine neue Säure aus der Arabinose nebst dem Versuch einer Classification der gallertbildenden Kohlehydrate nach den aus ihnen entstehenden Zuckerarten;

von

R. W. Bauer.

Ueber die Gummiarten, Pflanzenschleime und Pektinsubstanzen sind schon vielfach Untersuchungen von botanischen und chemischen Gesichtspunkten aus angestellt, ohne dass jedoch der Beweis geliefert worden wäre, inwieweit die aus jenen Rohmaterialien dargestellten, besonders benannten Stoffe wirklich als chemisch wohl charakterisirte Individuen aufzufassen sind, inwieweit also im besonderen die verschiedenen Namen, welche die Literatur über jene Körper aufweist, jedesmal einen einheitlichen chemischen Begriff repräsentiren oder nicht.

Die bisher befolgte Methode der Reindarstellung jener Stoffe beschränkte sich der Natur der Sache nach darauf, dieselben aus dem pflanzlichen Substrat mittelst des indifferenten Wassers auszuziehen, ihnen durch Zusatz verdünnter Säuren den grössten Theil der anorganischen Aschenbestandtheile zu entziehen und dann mit Alkohol sie wiederholt aus ihren wässrigen Lösungen zu fällen.

Als ein Kriterium der Reinheit der auf diese Weise erhaltenen Körper hat man mit einigem Recht einen möglichst niedrigen Aschengehalt angesehen. — Andere Körper dieser Art entzog man dem Pflanzengewebe durch die Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien, neutralisirte die Lösung und fällte endlich wiederholt mit Alkohol.

Doch ist es bei Anwendung letzterer Methode fraglich, namentlich, wenn man der leichten Veränderlichkeit verwandter Körper, z. B. der Stärke sich erinnert, ob man nicht schon einen veränderten Körper, z. B. ein Spaltungs-

oder Hydratationsprodukt des ursprünglich in dem Substrate vorhanden gewesenen Körpers durch dieses Verfahren erhält.

Es liegt auf der Hand, dass diese Art der Herstellung der Präparate allein keine Garantie bieten kann, dass jene Körper in der That reine chemische Verbindungen sind.

Man ist immerhin nicht sicher, ob man nicht ein Gemenge isomerer Kohlehydrate vor sich hat, die gleichzeitig im Rohprodukt vorhanden sein konnten und wegen ihres übereinstimmenden Verhaltens gegen die angewandten Lösungs- und Fällungsmittel auch gleichzeitig in das Endprodukt mit übergehen mussten.

Die Elementaranalyse kann natürlich keinen Aufschluss darüber geben, wieweit man die gewonnenen Präparate als homogen anzusehen habe.

Die nach derselben gefundene Zusammensetzung jener alkoholischen Niederschläge weist auf die Formeln $C_6H_{10}O_5$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder deren vielfache hin.

Eine Ausnahme davon machen die von Chodnew[1]) und Fremy[2]) analysirten Pektinkörper, welche weniger Wasserstoff als ein Kohlehydrat enthalten.

Die Untersuchungen von Scheibler[3]) und Reichardt[4]) wiesen indess für einige dieser sogenannten Pektinkörper die empirische Zusammensetzung der Kohlehydrate nach. Hierdurch und besonders durch den gleichfalls gegebenen Nachweis der Umwandlungsfähigkeit dieser Stoffe in bestimmte Zuckerarten, sobald sie mit verdünnten Säuren gekocht wurden, wurde ihre Zugehörigkeit zu den Kohlehydraten unzweifelhaft gemacht.

Ich fand bei Wiederholung der Versuche Chodnew's und Fremy's folgende Resultate.

Pektin nach Fremy dargestellt. (Die Lassaigne'sche Probe gab keine Reaction auf Stickstoff.)

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 51, 355.
[2]) Das. 67, 257.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 612.
[4]) Das. 8, 808.

1) Aus Birnen:

0,1795 Grm. gaben 0,0070 Grm. Asche (3,9 %); von diesem Material lieferten 0,329 Grm. Pektin (abzuziehen 0,0128 Grm. für 3,9 % Asche):

0,462 Grm. CO_2 und 0,157 Grm. H_2O

oder 39,9 % C „ 5,52 % H.

Diese Verbrennung wurde mit Kupferoxyd ausgeführt.

2) Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

0,866 Grm. (davon abzuziehen 7,57 % Asche) Pektin aus Aepfeln lieferten:

0,658 Grm. CO_2 und 0,280 Grm. H_2O

35,5 % C „ 6,17 % H.

3) Pektin aus Aepfeln, welches durch wiederholtes Digeriren mit Säuren mit einem Aschegehalt von nur 0,6 % Asche erhalten worden war.

0,1595 Grm. minus 0,6 % Asche gaben

0,262 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. H_2O

44,8 % C „ 8,0 % H.

4) Pektin aus Birnen:

0,188 Grm. minus 0,004 Grm. Asche gaben

0,288 Grm. CO_2 und 0,104 Grm. H_2O

43,88 % C „ 6,52 % H.

5) Pektin aus Aepfeln:

0,277 Grm. minus 0,002 Grm. Asche gaben

0,4275 Grm. CO_2 und 0,128 Grm. H_2O

42,4 % C „ 5,13 % H.

6) Pektin aus Aepfeln:

0,2405 Grm. minus 0,0050 Grm. Asche gaben

0,3555 Grm. CO_2 und 0,1215 Grm. H_2O

40,5 % C „ 5,62 % H.

7) Pektin aus Aepfeln:

1,0973 Grm. minus 0,0345 Grm. Asche (3,25 %) gaben

1,6385 Grm. CO_2 und 0,5345 Grm. H_2O

42,04 % C „ 5,59 % H.

8) Pektin aus Birnen:

0,2300 Grm. mit 0,0095 Grm. (4,13 %) Asche gaben

0,3524 Grm. CO_2 und 0,1220 Grm. H_2O

43,76 % C „ 6,15 % H.

Die mitgetheilten Elementaranalysen zeigen, dass man aus dem Zellinhalt der reifen Früchte mittelst des indifie-

renten Wassers durch Alkohol fällbare Körper ausziehen kann, welche theils in ihrer empirischen Zusammensetzung von derjenigen der Kohlehydrate sich durch geringeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt unterscheiden, theils mit derselben näher übereinstimmen.

Sie weisen bei den aschereicheren, also unreinsten Substanzen Resultate auf, welche den von Chodnew und Fremy gefundenen sehr nahe kommen.

Je mehr jedoch der Aschegehalt durch Behandeln mit Säuren vermindert wurde, desto mehr nähert sich in der Regel die Zusammensetzung der analysirten Körper derjenigen der Kohlehydrate.

Es hat sich daher mir die Ueberzeugung aufgedrängt, dass das „Pektin Fremy's und Chodnew's," das ist derjenige Theil des in Wasser löslichen Zellsaftes, welcher, nach Ausscheidung der Albuminate durch Tannin und der Kalksalze durch Oxalsäure, durch Alkohol fällbar ist, ein Gemenge isomerer Kohlehydrate, allerdings noch mit beträchtlichem Aschegehalt, darstellt.

Die Literatur dieser gallertbildenden Kohlehydrate weist viele besondere Namen für Körper auf, welche meist einander sehr ähnlich sind; und nur auf Grund geringfügiger physikalischer Eigenschaften, von einander abweichender Löslichkeitsverhältnisse, verschiedenen Verhaltens gegen färbende Agentien von einander geschieden werden konnten. Auffällig ist ihre leichte Veränderlichkeit, manche werden schon durch anhaltendes Kochen in wässriger Lösung in einen andern Körper übergeführt etc.

Die hervorragendste Eigenschaft, womit eine Trennung gemischter Körper zu ermöglichen ist, die Krystallisationsfähigkeit geht ihnen ab; auch die unlöslichen Verbindungen mit Metalloxyden zur Trennung zu verwerthen, ist noch nicht geglückt.

Immerhin lassen sich schon jetzt einige Gruppen jener gallertbildenden Kohlehydrate scheiden, welche in ihrem chemischen Verhalten näher studirt sind.

Da dieselben mit an sich nur wenig hervortretenden, zur Diagnose geeigneten chemischen Eigenschaften ausge-

stattet sind, suchte man ihre besser charakterisirten Umwandlungsprodukte als diagnostische Hilfsmittel zu verwerthen.

Einen gewissen Anhaltepunkt in dieser Beziehung bieten die Oxydationsprodukte, welche durch Behandeln mit Salpetersäure aus den Kohlehydraten entstehen. Gewisse Körper dieser Gruppe liefern hierbei Schleimsäure, bei andern geht die Reaction sofort bis zur Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure.

Leider hat man es hierbei mit einer schwer zu regelnden und schon sehr tief greifenden Zersetzung des Molecüls der Kohlehydrate zu thun.

Die Schleimsäure und selbstverständlich auch die Oxalsäure sind sehr entfernt stehende Produkte, charakteristische Zwischenglieder zwischen ihnen und den Muttersubstanzen sind unbekannt, sodass die ganze Reaction nur als ein Mittel zur ungefähren Orientierung dienen kann.

Diejenigen Umwandlungsprodukte dagegen, welche man durch Kochen mit verdünnten Säuren aus jenen Kohlehydraten erhält, sind meist wohl charakterisirt. Als solche sind bis jetzt die Zuckerarten von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ beobachtet worden und ihr Auftreten gestattet gewisse Rückschlüsse auf die chemische Natur der vorhandenen Muttersubstanzen.

Auf Grund dieser Umwandlungsprodukte hat man Schlüsse auf das Vorhandensein von Kohlehydraten als Muttersubstanzen gemacht in Rohprodukten, in welchen das Vorhandensein dieser Körper den frühern Untersuchern verborgen geblieben war.

Dieser Gang der Untersuchung wurde z. B. in den phytochemischen Untersuchungen von Sachsse[1]) durch Martin und von Sandersleben eingeschlagen bei Erforschung der Bestandtheile des Kirsch- und Traganthgummi.

Ueber das Wesen und den Verlauf dieses Processes, den man gemeinhin mit dem Namen „Verzuckerungsprocess" zu belegen pflegt, ist in der neuern Zeit eine Reihe von Abhandlungen erschienen, welche das Verhalten der Kohle-

---

[1]) Sachsse, Phytochem. Untersuchungen I, S. 69 u. 90.

hydrate der Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke gegen verdünnte Säuren zum Gegenstand der Untersuchung genommen haben, z. B. von Sachsse[1]), Allihn[2]), Salomon[3]) und Schulze.[4])

Diese Substanzen eignen sich besonders deshalb zum Verfolg dieses Processes, weil sie sich in ziemlich reinem Zustande aus der Pflanze isoliren lassen, sodass man im Stande ist, den Verlauf der Verzuckerung auch quantitativ zu ermitteln.

Das Stärkekorn der Kartoffel, wie es von Allihn zu seinen Verzuckerungsversuchen angewandt wurde, enthält in der Trockensubstanz nach demselben

Reines Stärkemehl (Granulose)	98,6 pCt.
Asche	0,9 „
Unlöslicher Rückstand (Stärkecellulose)	0,3 „
	99,8 „

Von diesen Bestandtheilen wird nur die Granulose als derjenige betrachtet, welcher der Verzuckerung durch die Säuren bei den angewandten Concentrationen unterliegt.

Sachsse ermittelte die günstigsten Bedingungen der Verzuckerung der Kartoffelstärke mittelst verdünnter Salzsäure, indem er aus der Menge der erhaltenen Dextrose auf die Menge der vorhandenen Stärkegranulose zurückschloss.

Er fand, dass 108 Gewichtstheile Dextrose immer nur 99 Gewichtstheilen Stärkegranulose entsprachen, oder dass 1 Molekül = 180 Gewichtstheile Dextrose nicht, wie man bisher angenommen hatte, aus 162 Gewichtstheilen, sondern aus 165 Gewichtstheilen Stärkegranulose sich bilde. Sachsse schloss hieraus, dass dem Stärkemolekül nicht die Formel $C_6H_{10}O_5 = 162$, sondern die Formel $C_{36}H_{61}O_{31}$ zukomme.

---

[1]) Chem. Centralblatt 1877, S. 732, und Sachsse: Phytochem. Untersuch. I, S. 47.

[2]) Dies. Journ. [2] 22, 50. (Zugleich Inauguraldissertation an der Universität Leipzig.)

[3]) Das. [2] 25, 348; 26, 124; 28, 85.

[4]) Das. [2] 28, 311.

Die Methode der Zuckerbestimmung (Sachsse bestimmte die Menge der Dextrose aus der Menge des reducirten Kupferoxyduls aus der Fehling'schen Lösung und zugleich aus der Menge des reducirten Quecksilbers aus seiner Jodkalium-Jodquecksilberlösung) war damals noch nicht auf ihre absolute Zuverlässigkeit geprüft worden.

Dies geschah von Soxhlet[1]), welcher die Bedingungen ermittelte, unter welchen dieselbe exacte Resultate liefert.

Dass man nach Sachsse'scher Vorschrift eine fast vollständige Verzuckerung der Granulose erreicht, wurde durch die Resultate, welche Allihn auf Grund seiner modificirten gravimetrischen Kupfermethode erreichte, bestätigt.

Allihn untersuchte ferner die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen, indem er die Menge der entstandenen Dextrose aus dem nach seiner gewichtsanalytischen Methode gefundenen Reductionswerth gegen alkalische Kupferlösung berechnete. Er fand, dass die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure im Allgemeinen um so rascher und vollständiger vor sich geht, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist, und dass in den späteren Stadien der Process immer langsamer verläuft, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist. Die Ursache dieser Verzögerung glaubt Allihn in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren suchen zu müssen.

Salomon und Schulze untersuchten die Verwandlungen der Stärke unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren, indem sie die durch die Reductionswerthe gegen Kupferoxyd für Dextrose gefundenen Werthe durch das optische Verhalten und das specifische Gewicht der erhaltenen Zuckerlösung controlirten.

Salomon zieht aus seinen Arbeiten den Schluss, dass

[1]) Dies. Journ. [2] 21, 254.

die Verzuckerung der Stärke auf einer gradweisen Umwandlung des Stärkemoleküls beruhe.

Die Formel der Stärke findet er in Uebereinstimmung mit Allihn zu $C_6H_{10}O_5$, da er für 100 Thle. Stärke immer nur 111,1 Thle. Dextrose der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ entsprechend fand.

Was das Wesen des Processes anbetrifft, so geht hiernach das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen $C_6H_{10}O_5$ bestehende Stärkemolekül durch Zerfall in die einfacheren Moleküle der löslichen Stärke und des noch einfacheren Dextrins über. Dieser Zerfall erfolgt ungemein schnell, so dass die zweite Phase des Processes, die Hydratisirung des entstandenen Dextrins, also die Dextrosebildung, fast gleichzeitig ihren Anfang nimmt. Die Bildung von Maltose als erstem Umwandlungsprodukt konnte nicht erwiesen werden.

Es ist auch noch nicht endgültig ausgemacht, ob verschiedene Dextrine im Verlauf des Processes auftreten.

Die Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren verläuft genau in demselben Sinne, wie sie durch anorganische Säuren herbeigeführt wird.

Die organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wirken bedeutend schwächer, erzeugen aber keine anderen Produkte als lösliche Stärke, Dextrin und Dextrose. Weizenstärke und Reisstärke verhalten sich ganz analog.

Daher ist die Annahme wohl gerechtfertigt, dass auch bei den in den Gummiarten und Pflanzenschleimen enthaltenen Kohlehydraten der Umwandlungsprocess in die betreffenden Zuckerarten in analoger Weise, mit analogen Zwischenstufen vor sich geht, wenn auch dabei eine längere Einwirkung der hydratisirenden Agentien mit stärkeren Concentrationsgraden erforderlich sein sollte, worauf die bis jetzt im Laufe der folgenden Untersuchung gesammelten empirischen Thatsachen hinzuweisen scheinen.

Eine auf ihre Verzuckerungsprodukte noch nicht näher untersuchte Substanz, welche deshalb von mir einem Studium in dieser Richtung unterworfen wurde, bot die neuerdings

aus China massenhaft in den Handel kommende Pflanzengallerte Agar-Agar dar, welche aus Seealgen und Tangen bereitet wird.

Angeführt werden als Rohmaterialien Eucheuma spinosum, Sphaerococcus lichenoides, spinosus, tenax etc.

Man kann wohl annehmen, dass die in den lebenden Pflanzen enthaltenen gallertbildenden Kohlehydrate sich in diesem wässrigen Auszug in wesentlich unveränderter Form wiederfinden. Reichardt[1]) hält ein aus Agar-Agar erhaltenes Kohlehydrat, welches er der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt fand, für identisch mit seinem Pararabin, welches er aus dem Zellgewebe der Möhre und Runkelrübe, nach Entfernung aller in Wasser und Alkohol löslicher Stoffe, durch Digestion mit verdünnter Salzsäure erhielt, ohne jedoch für diese Ansicht einen erschöpfenden Beweis zu führen.

Behufs der Verzuckerung wurde von mir das Rohprodukt Agar-Agar in Portionen von ca. 125 Grm. lufttrockner Waare in $1^1/_2$ Lit. Wasser, enthaltend 30 Grm. H_2SO_4, in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler 12 Stdn. lang der Temperatur eines kochenden Wasserbades ausgesetzt. Eine der Flüssigkeit nach dieser Kochdauer entnommene Probe schied nach dem Filtriren auf Zusatz von Alkohol in der Kälte noch beträchtliche Mengen amorpher Substanz aus.

Diese Thatsache spricht dafür, dass einerseits der höchste Grad der Verzuckerung bei den angewandten Verhältnissen noch nicht erreicht ist, dass andererseits, wie sich nach den bei der Stärkeverzuckerung gemachten analogen Erfahrungen annehmen lässt, der entstandene Zucker noch nicht der chemischen Einwirkung der verdünnten Säure unterlegen ist.

Die Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte liess ein Abbrechen der Verzuckerung nach dieser Kochdauer für praktisch erscheinen. Die etwas gebräunte Flüssigkeit wurde filtrirt und mit kohlensaurem Kalk (Schlemmkreide) neutra-

---

[1]) Arch. f. Pharm. 1876, Heft 7, S. 107; vergl. auch Ber. Berl. chem. Ges. 8, 808.

lisirt. Darauf wurde von dem gebildeten schwefelsauren Kalk abfiltrirt, und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft.

Dieser Syrup wurde mehrmals mit absolutem Alkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler ausgekocht, wobei ein Theil unverzuckerter Masse ungelöst zurückblieb.

Die alkoholische Zuckerlösung schied noch, nachdem sie filtrirt war, während des Erkaltens amorphe Massen (dextrinähnliche Körper?) aus, welche in heissem Alkohol gelöst waren.

Nachdem auch diese Verunreinigungen durch Decantiren und Filtriren entfernt waren, schieden sich beim Stehen unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure nach kurzer Zeit harte Sphärokrystalle anscheinend homogener Natur aus. Dieselben wurden abwechselnd aus Aethyl- und Methylalkohol umkrystallisirt und dadurch zuletzt ungefärbt erhalten.

Da nach Reichardt Agar-Agar Pararabin enthalten sollte, so konnte dieser Zucker mit der Arabinose identisch sein.

Während gefunden wurde für $[\alpha]_D$

bei Arabinose	aus arabischem Gummi	+ 99,4°	Martin
„ „	„ Kirschgummi	+ 99,8°	Martin
„ „	„ Traganthgummi	+ 98,6°	v. Sandersleben,

wurde für den aus Agar-Agar gewonnenen Zucker unter Anwendung desselben Wildt'schen Polaristrobometers, mit welchem auch die Bestimmung obiger Molecularrotationswerthe für die Arabinose ausgeführt worden war, gefunden

für $[\alpha]_D = + 79{,}9°$

nach der Formel [1])

$$[\alpha]_D = \frac{D(p+q)}{p.d.l},$$

worin für

p = 1,8766 Grm.

$p + q$ = 15,7467 „

d bei 4,5° = $\frac{15{,}7467}{14{,}9907}$ „

[1]) Vergl. Soxhlet, dies. Journ. [2] 21, 252 f.

$D = +10{,}0^0$
$l = 100$ Mm.
$P = \frac{1{,}8766 \cdot 100}{15{,}7467} = 11{,}92$ Gewichtsprocente.

Dieser Werth weicht nur unwesentlich von dem ab, welcher von mir für Lactose, die Soxhlet[1]) aus Milchzucker dargestellt hat, gefunden wurde aus folgenden Beobachtungen:

$p = 1{,}8330$ Grm.
$p + q = 15{,}7415$ „
d bei $4{,}5^0 = \frac{15{,}7415}{14{,}9370} = 1{,}0423$
$P = \frac{1{,}8330 \cdot 100}{15{,}7415} = 11{,}65$ Gewichtsprocente
$D = +9{,}90^0$
$[\alpha]_D = +80{,}6^0$ für $4{,}5^0$ in $11{,}65\,\%$ Lösung.

Auch das Reductionsvermögen des aus Agar-Agar erhaltenen Zuckers wurde in befriedigender Uebereinstimmung mit demjenigen der aus Milchzucker erhaltenen Lactose gefunden, nämlich ich fand:

50 Ccm. Fehling'scher Lösung[2]) wurden reducirt durch 0,2597 Grm. des aus Agar-Agar erhaltenen Zuckers in 1 proc. Lösung.

Nach Soxhlet[3]) werden 50 Ccm. Fehling'scher Lösung durch 0,2555 Grm. Lactose aus Milchzucker in 1 % Lösung reducirt.

Ferner werden nach Soxhlet[4]) 40 Ccm. Sachsse'scher Quecksilberlösung durch 0,1768 Grm. Lactose aus Milchzucker in 1 proc. Lösung reducirt.

Bei meinem Versuche wurden 40 Ccm. Sachsse'scher Quecksilberlösung durch 0,1743 Grm. des aus Agar-Agar erhaltenen Zuckers in 1 % Lösung reducirt. Meine Be-

---

[1]) A. a. O. S. 267 ff.
[2]) Diese Lösung wurde bereitet nach Soxhlet, a. a. O. S. 228 ff.
[3]) A. a. O. S. 271.
[4]) A. a. O. S. 313.

stimmungen wurden genau nach der Vorschrift von Soxhlet ausgeführt.

Eine Elementaranalyse des bei 100° ohne Gewichtsverlust getrockneten Zuckers aus Agar-Agar lieferte folgendes Resultat:

Angewandt: 0,5098 Grm.

Gefunden: 0,3105 Grm. H_2O, 0,7413 Grm. CO_2 oder
39,66 % C; ber. 40,00 %
6,78 „ H; „ 6,67 „

der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechend.

Einen weiteren Beweis für die Identität der Lactose aus Milchzucker mit dem Zucker aus Agar-Agar ergab die Thatsache, dass beide Zuckerarten die gleichen Oxydationsprodukte liefern.

Barth und Hlasiwetz[1]) stellten aus Milchzucker durch Behandeln mit Brom und Silberoxyd ein Oxydationsprodukt, eine Säure, Lactonsäure genannt, dar, deren Cadmiumsalz besonders charakteristisch ist.

Die freie Säure ist der Formel $C_6H_{10}O_6$ entsprechend zusammengesetzt. Das Cadmiumsalz entspricht der Formel $C_6H_8CdO_6 + 1^1/_2 H_2O$ und besitzt die Eigenschaft, aus den heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten sofort auszukrystallisiren.

Kiliani[2]) benutzte dieses Produkt zur Identificirung einer aus arabischem Gummi dargestellten Zuckerart mit der aus Milchzucker erhaltenen Lactose.

Er erhielt ein Cadmiumsalz von dem Oxydationsprodukt des fraglichen Zuckers, welches sich auszeichnete durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, indem es aus heissen Lösungen beim Erkalten sich in Gestalt harter, weisser Krystallkrusten ausschied.

Eine Cadmiumbestimmung in demselben gab 21,59 % Cd, ber. 21,53 % Cd.

Dasselbe war demnach für das lactonsaure Cadmium von Barth und Hlasiwetz zu halten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 122, 96 f.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 2304 u. 2307.

Da Kiliani den aus arabischem Gummi gewonnenen Zucker für identisch mit der Arabinose Scheibler's hielt, schloss er aus dem Auftreten des gleichen Oxydationsproduktes auf die Identität von Arabinose mit Lactose.

Dagegen wies Claesson[1]) darauf hin, dass ein und dieselbe Zuckerart (Lactose) sich sowohl aus Gummi, als aus Milchzucker darstellen lässt, dass aber andere Gummiarten eine andere Zuckerart (Arabinose) liefern, dass mithin die Verschiedenheit von Lactose Kiliani's und der Arabinose Scheibler's anzunehmen ist.

Besonders diejenigen Gummiarten gaben Claesson eine reichliche Ausbeute an Arabinose, welche durch Oxydation mit Salpetersäure wenig oder keine Schleimsäure gaben.

Hiernach wäre also ein Kohlehydrat, welches bei der Verzuckerung Lactose liefert, als dasjenige anzusehen, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefert.[2])

Als die aus Agar-Agar von mir dargestellte Zuckerart nun auf analoge Weise mit Brom und Silberoxyd behandelt wurde, wie die Lactose aus Milchzucker von Kiliani, erhielt ich ein Cadmiumsalz, welches dieselbe charakteristische Eigenschaft der Schwerlöslichkeit in kalten Wasser zeigte. Dasselbe krystallisirte aus der sich abkühlenden Lösung sofort aus.

Eine Cadmiumbestimmung in demselben ergab:

I. Angewandt: 0,2735 Grm. lactonsaures Cadmium; gefunden: 0,1075 Grm. $CdSO_4$ oder 21,11 % Cd.

II. Angewandt: 0,2690 Grm. lactonsaures Cadmium; gefunden: 0,1090 Grm. $CdSO_4$ oder 21,80 % Cd; berechnet: 21,53 % Cd.

Als dagegen die Arabinose Martin's aus Kirschgummi von mir einer analogen Behandlung mit Brom und Silberoxyd unterworfen wurde, entstand als Oxydationsprodukt eine andere, der Lactonsäure wahrscheinlich isomere neue Säure, welche mit dem Namen

Arabonsäure

bezeichnet werden soll.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1270.

[2]) Vergl. hierzu Kiliani, das. 15, 34.

Das Cadmiumsalz dieser Säure, welches zuerst dargestellt wurde, ist in kaltem, wie heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich erst bei allmählicher Ueberschichtung seiner Lösung mit Alkohol an der Diffusionszone in langen, dünnen, harten, seideglänzenden Nadeln, anscheinend rhombischen Prismen, schön krystallisirt aus.

Dieses Cadmiumsalz wurde zur Darstellung der freien Arabonsäure verwendet.

Zu diesem Zwecke wurde in die verdünnte wässrige Lösung des Salzes zur Fällung des Cadmiums Schwefelwasserstoff eingeleitet, und das Filtrat auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur bis zum Syrup concentrirt.

Dieser Syrup erstarrte unter dem Exsiccator im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure stehend nach mehreren Wochen zu einer ziemlich harten, krystallinischen Masse, welche sich unter dem Polarisationsmikroskop als aus deutlich doppeltbrechenden Krystallnädelchen zusammengesetzt erwies.

Bei 100° ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrocknet ergab das Präparat bei der Elementaranalyse folgendes Resultat.

I. Angewandt: 0,3530 Grm.;
gefunden: 0,5178 Grm. CO_2 und 0,1905 Grm. H_2O oder
40,06 % C und 5,99 % H.

II. Angewandt: 0,3877 Grm.;
gefunden: 0,5710 Grm. CO_2 und 0,2055 Grm. H_2O oder
40,15 % C und 5,89 % H;
berechnet: 40,45 „ „ „ 5,61 „ „

der Formel $C_6H_{10}O_6$ entsprechend.

Es wurde ferner beobachtet, dass sich die Säure auch mit basisch kohlensaurem Kupfer und Ammoniak zu gut krystallisirenden Salzen vereinigt.

Also auch die Thatsache, dass hier zwei verschiedene Oxydationsprodukte erhalten wurden, berechtigt zu dem Schluss, dass der Zucker aus Milchzucker, sowie aus gewissen Sorten arabischem Gummi und aus Agar-Agar: die Lactose, und der Zucker aus anderen Sorten des arabischen Gummi, aus Kirsch- und Traganthgummi: die Arabinose zwei verschiedene chemische Individuen sind.

Wie man nun aus dem Auftreten von Arabinose beim Kochen gewisser Gummiarten mit verdünnten Säuren einen Rückschluss auf das Vorhandensein von Arabin[1]) in der Rohsubstanz macht, so erscheint es gerechtfertigt, aus dem Auftreten von Lactose beim Kochen von Agar-Agar mit verdünnten Säuren auf das Vorhandensein einer Muttersubstanz in der Rohsubstanz des Agar-Agar zu schliessen, welche zur Lactose in ähnlicher Beziehung steht, wie Arabin zur Arabinose, Inulin und Levulin zur Levulose, Stärke und Dextrine zur Dextrose.

Eine solche Muttersubstanz der Lactose hat A. Muntz[2]) aus den Körnern der Leguminosen, speciell aus der Luzerne dargestellt und la galactine genannt. Das Galaktin kommt nach Muntz bis zu 42 pCt. in der testa der Luzerne vor, findet sich aber weit verbreitet in den Leguminosenkörnern, in grösserer Menge in denen, welche keine nachweisbare Menge Stärke enthalten. Es wird von den Thieren verdaut, jedoch konnte man es durch Behandlung mit Mundspeichel und Pankreassaft noch nicht in einen Zucker überführen.

Das Isolirungsverfahren des Galaktins Muntz's beschränkte sich der Natur der Sache nach auf Entfernen der Kalkverbindungen mittelst Oxalsäure und der Eiweissstoffe mittelst Bleiessig aus dem wässrigen Extract der pulverisirten Luzernekörner und auf wiederholte Fällung mit Alkohol.

Er erhielt ein Produkt, welches der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt ist, mit den physikalischen Eigenschaften des arabischen Gummi. Dasselbe war rechtsdrehend, das Molekularrotationsvermögen wurde nach der Berthelot'schen Formel zu $+ 84,6°$ berechnet.

Durch Oxydation mit Salpetersäure entstand viel Schleimsäure.

Mit verdünnten Säuren gekocht, lieferte das Galaktin nach andauernder Einwirkung (lentement) Lactose von dem

---

[1]) Vergl. die Definition von Arabin in Sachsse: Chemie und Physiologie d. Kohlehydrate etc. S. 170; dagegen O. Sullivan: Chem. Centralbl. 1884, S. 364.

[2]) Compt. rend. 94, 453.

Schmelzpunkt 161° und dem molekularen Rotationsvermögen + 80,8°, welche Werthe von ihm ebenfalls für Lactosepräparate aus Milchzucker gefunden wurden.

Dieses Galaktin Muntz's als ein chemisches Individuum anzusehen (de la regarder comme une espèce chimique définie) und nicht etwa als ein Gemenge isomerer Kohlehydrate, erscheint mir solange noch nicht ganz gerechtfertigt, als bis mit demselben analog wie mit der Stärke eine mit den gewichtsanalytischen und optischen Methoden kontrollirte Verzuckerung durchgeführt sein wird im Sinne der Gleichung

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6.$$

Eine „Isolirung" dieses Galaktins Muntz's aus Agar-Agar durch Extraction mittelst des indifferenten Wassers wurde von mir mit folgendem Erfolg versucht. In kaltem Wasser quoll die Rohsubstanz des Agar-Agar nur etwas auf, in heissem Wasser zeigte sie eine enorme Quellungsfähigkeit, so dass erst nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von Wasser und, indem durch Anwendung eines Warmwassertrichters die Temperatur der Lösung auf der Siedehitze erhalten wurde, eine geringe Quantität Filtrat erhalten werden konnte, welches, kalt geworden, sofort wieder zu einer ziemlich festen Gallerte gerann, somit dasselbe physikalische Verhalten zeigte, wie die unfiltrirte Rohsubstanz.

Als das Filtrat in Alkohol tropfen gelassen wurde, wurde aus der verdünnten Lösung eine farblose, durchscheinende Gallerte gefällt, die mit absolutem Alkohol und Aether behufs Wasserentziehung behandelt, compaktor wurde und sich auf dem Leinwandfilter zu einer amorphen weissen Masse von der Consistenz gepresster Holzfaser zusammendrücken liess.

Ein Versuch, das molekulare Rotationsvermögen zu bestimmen, scheiterte daran, dass die Substanz zwar in heissem Wasser gelöst bei einiger Verdünnung gut filtrirte, beim Erkalten aber gelatinirte und für das Polarisationsinstrument opak wurde.

Wahrscheinlich haben wir also in Agar-Agar eine andere physikalische Modification galaktinartiger Materie, als das Galaktin Muntz's es ist.

Mit Alkalien in ein- bis einhalbprocentigen Lösungen gekocht, ergab mir Agar-Agar etwas mehr Ausbeute an abfiltrirbarer Substanz.

Das Filtrat wurde, während es noch warm war, in Alkohol tropfen gelassen, und aus demselben die Substanz in Gestalt amorpher weisser Flocken gefällt. Kalt geworden, wurde sie behufs Entaschung mit verdünnter Essigsäure digerirt. Sie zeigte noch dieselbe enorme Quellungsfähigkeit in Wasser.

Die Elementaranalyse dieses Produktes ergab folgendes Resultat:

Angewandt: 0,3024 Grm., bei 105° getrocknet, mit 0,0193 Grm. Asche; gefunden: 0,4980 Grm. CO_2 und 0,1880 Grm. H_2O; am meisten der Zusammensetzung nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechend, wofür

berechnet:	44,44 % C	6,17 % H
gefunden:	44,76 „ „	6,91 „ „

Als Agar-Agar mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt wurde, löste er sich nach kurzer Zeit auf; die Lösung wurde beweglich, dünnflüssig, verlor somit die charakteristischen physikalischen Eigenschaften der ursprünglichen Substanz, so dass dieser Weg zur Extraction des Galaktins aus Agar-Agar aussichtslos erschien.

Die Extraction mit Wasser und Alkali hatte noch nicht genügende Massen galaktinhaltiger Materie ergeben, so dass vorderhand von der Isolirung des Galaktins aus Agar-Agar und einer quantitativ verfolgten Verzuckerung desselben abgesehen wurde.

Eine Elementaranalyse der durch kochendes Wasser aus Agar-Agar ausgezogenen Substanz wurde noch ausgeführt und ergab:

Angewandt: 0,2068 Grm.;
gefunden: 0,3196 Grm. CO_2, 0,1145 Grm. H_2O und 0,0151 Grm. Asche oder 44,54 % C und 6,50 % H,
der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechend, wofür berechnet:

44,44 % C 6,17 % H

somit dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Galaktin Muntz's.

Als direktes Resultat meiner Untersuchung ergiebt sich also bis jetzt:

I. ein weiterer Beweis auf chemischer Grundlage, dass Arabinose und Lactose nicht identisch sind, weil beim Behandeln mit Brom und Silberoxyd

Arabinose liefert als Oxydationsprodukt Arabonsäure
Lactose als analoges Produkt Lactonsäure.

II. Agar-Agar enthält ein dem Galaktin Muntz's chemisch sehr nahe verwandtes bis jetzt noch nicht isolirtes Kohlehydrat, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren in Lactose übergeht.

Da bis jetzt noch keine nach chemischen Gesichtspunkten geordnete Classification der gallertbildenden Kohlehydrate der Pflanzen aufgestellt worden ist, erscheint es nunmehr als kein unfruchtbares Unternehmen, eine solche vorzunehmen auf Grund der verschiedenen Zuckerarten, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren daraus entstehen.

Von den meisten Gummiarten und Pflanzenschleimen ist zwar schon durch die ersten chemischen Untersuchungen über dieselben die Thatsache bekannt geworden, dass sie durch Kochen mit verdünnten Säuren eine süss schmeckende, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz, einen „Zucker" lieferten. Derselbe ist jedoch meist nicht näher untersucht worden; man hat ihn oft auf Grund oberflächlicher Merkmale als Traubenzucker angesprochen. Die Bedingungen einer möglichst vollständigen Verzuckerung sind allerdings für die in den Pflanzenschleimen und Gummiarten enthaltenen Kohlehydrate noch nicht empirisch festgestellt wegen der Schwierigkeit, dieselben in chemisch reinem Zustande aus dem Rohmaterial darzustellen.

Eine Arbeit, welche den Verzuckerungsprocess der Cellulose (aus Baumwolle) durch Schwefelsäure auch in Bezug auf die Stadien der Entstehung der Umwandlungsprodukte untersucht, ist neuerdings von Flechsig[1]) geliefert worden

Von solchen Kohlehydraten, von denen die daraus entstehenden Zuckerarten noch nicht genau untersucht waren,

---

[1]) Zeitschr. physiolog. Chem. 7, Heft 6.

unterwarf ich das Lichenin, den Flohsamenschleim und den Leinsamenschleim einer diesbezüglichen Untersuchung.

Diese Stoffe wurden in Portionen zu 50 Grm. einer in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse analogen Verzuckerung unterworfen, wie sie mit Agar-Agar angestellt ist.

Dabei wurden jedoch die entstehenden Nebenprodukte völlig unberücksichtigt gelassen, sodass ein Entscheid über die von Kirchner und Tollens[1]) angeregte Frage der Spaltung des Schleimes in Cellulose, Gummi und „Zucker" nicht geliefert wurde, sondern es wurde von mir nur die Natur der dabei entstehenden Zuckerarten zu ermitteln gesucht.

Die Methode der Reindarstellung beruht auf der Annahme, dass alle Nebenprodukte in absolutem Alkohol unlöslich sind.

Wäre Lactose oder Arabinose unter den Verzuckerungsprodukten aufgetreten, so würde dieselbe bald aus den erhaltenen concentrirten Syrupen auskrystallisirt sein. Diese Syrupe blieben aber bis jetzt (4 Monate) noch unkrystallinisch. Die Zucker schmeckten intensiv süss, drehten stark nach rechts, reducirten Fehling'sche Lösung annähernd nach dem aus dem specifischen Gewichte berechneten Dextrosegehalt.

Jedoch konnte das optische Drehungsvermögen, welches sie der Rechnung nach als Lösungen reiner Dextrose besitzen mussten, noch nicht im Einklang mit dem aus dem specifischen Gewicht und dem Reductionsvermögen berechneten Molecularrotationswerth erfunden werden.

Für $[\alpha]$ D wurden theils zu hohe, theils zu niedrige Werthe gefunden; ein Verhalten, welches sich durch die Annahme von die Dextroselösung noch verunreinigenden optisch activen Substanzen erklären lässt.

Zwei quantitative Verzuckerungsversuche mögen hier noch Platz finden.

I. 3,1755 Grm. Lichenin (dargestellt nach Ann. Chem. Pharm. 55, 164) + 20 Ccm. HCl + 200 Ccm. H_2O $2^1/_2$ Stun-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 175, 205; dazu: Sachsse, Chemie und Physiolog. der Kohlehydr. S. 165 f.

den der Temperatur eines siedenden Wasserbades ausgesetzt ergaben 0,005 Grm. unverzuckerbaren Rückstand (Cellulose?). Die Zuckerlösung wurde auf 500 Ccm. aufgefüllt.

1. Von der Fehling'schen Lösung gebrauchten
40 Ccm. 39,8 Ccm. Zuckerlösung.

Unter Annahme des Titers für Dextrose berechnet sich

$$\frac{39,8}{0,2375} = \frac{500}{x} \quad x = 2,9824 \text{ Grm. Dextrose} =$$
$$2,6842 \text{ „ } C_6H_{10}O_5 \text{ oder}$$
$$84,5\,\% \text{ Verzuckerung des Rohmaterials.}$$

2. Von der Sachsse'schen Quecksilberlösung:
40 Ccm. 21,0 Ccm. Zuckerlösung.

$$\frac{21,0}{0,1236} = \frac{500}{x} \quad x = 2,943 \text{ Grm. Dextrose} =$$
$$2,6487 \text{ Grm. } C_6H_{10}O_5 =$$
$$83,4\,\% \text{ Verzuckerung.}$$

II. Flohsamenschleim (dargestellt nach Kirchner und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 175, 205).

Aschebestimmung. 1,0955 Grm. gaben 0,088 Grm. Asche = 8,08 %.

3,7930 Grm. wie vorher verzuckert zu 500 Ccm. Lösung. Dieselbe enthielt 0,113 Grm. unverzuckerten Rückstand (beigemengte Cellulose?) = 3,0 %.

1. Gegen Fehling'sche Lösung:
40 Ccm. 33,6 Ccm. Zuckerlösung.

$$\frac{33,6}{0,2375} = \frac{500}{x} \quad x = 3,5273 \text{ Grm. Dextrose} =$$
$$3,1746 \text{ Grm. } C_6H_{10}O_5 =$$
$$83,7\,\% \text{ Verzuckerung des Rohmaterials.}$$

2. Gegen Quecksilberlösung:
40 Ccm. 18,0 Ccm. Zuckerlösung.

$$\frac{18,0}{0,1236} = \frac{500}{x} \quad x = 3,4333 \text{ Grm. Dextrose} =$$
$$3,0900 \text{ Grm. } C_6H_{10}O_5 =$$
$$81,5\,\% \text{ Verzuckerung.}$$

Ferner macht die nahe histologisch-genetische Beziehung der drei untersuchten Schleime zu Stärke und Cellulose auch die Entstehung von Dextrose als Hydratationsprodukt wahrscheinlich.

Nach Frank[1], welcher die Entwicklungsgeschichte für Flohsamen- und Leinsamenschleim untersuchte, liefert Stärke das Material, durch dessen Auflösung die Bildung der Schleimschicht vom Innern der Zelle her als Auflagerung von innen an die äussere Cellulosemembran vor sich geht. Das Arabinose liefernde Kohlehydrat, das Arabin, welches in verschiedenen Modificationen der Zellhaut eingelagert im Parenchym der Runkelrübe vorkommt, ferner als löslicher Bestandtheil des arabischen Gummi, des Kirsch- und Traganthgummi aufgefunden worden ist, tritt in den drei letztgenannten Fällen wahrscheinlich als Desorganisationsprodukt der Cellulose auf und scheint in physiologischer Beziehung das am weitesten degenerirte Cellulosemolekül zu repräsentiren.

Ob nicht auch das Bassorin zur Dextrose liefernden Gruppe zu reihen ist, das müssen noch weitere Untersuchungen darlegen.

Es folgt nun die Classification der gallertbildenden Kohlehydrate der Pflanzen nach den daraus entstehenden Zuckerarten.

I. Dextrose liefern
- Stärke (speciell nachgewiesen für Kartoffel-, Weizen- und Reisstärke)
- Lichenin
- Cellulose und (die physikalischen Modificationen derselben?) speciell nachgewiesen für Leinsamenschleim und Flohsamenschleim.

II. Levulose liefern
- Inulin
- Levulin.

III. Lactose liefern
- Galaktin:
  - a) in den Leguminosenfrüchten, speciell der testa der Luzerne
  - b) in Agar-Agar (= Intercellularsubstanz der Fucoiden?)

[1]) Jahrbuch für wissenschaftl. Botanik 5, 1.

c) in arabischem Gummi (gewisse viel Schleimsäure liefernde Sorten).

IV. Arabinose liefern

Arabin:

a) in arabischem Gummi,
b) in Kirschgummi,
c) im Traganthgummi,
d) im Zellgewebe des Runkelrüben- und Möhrenparenchyms in den Modifikationen von Pektinstoffen.

(Bis jetzt ist nur Fremy's Metapektinsäure von Scheibler (Ber. Berl. Chem. Ges. 6, 612) als Arabin erkannt worden. Inwieweit das Pektin des Zellsaftes zur Dextrin-, Levulin-, Arabin- und Galaktingruppe zu reihen ist, wird noch weiter zu untersuchen sein. Erst die Darstellung grösserer Mengen von Zellsaftpektin und die Untersuchung der Verzuckerungsprodukte desselben wird Aufschluss über seine eventuelle Identität mit schon bekannten Kohlehydraten ergeben.)

Eine weitere der Beantwortung harrende Frage ist, wieweit diese vier Zuckerarten auch im Laufe der Lebensprocesse in der Pflanze eine Rolle etwa als Transportmittel der Kohlehydrate spielen. Fast überall sind in dem pflanzlichen Gewebe Substanzen, welche Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduciren, aufgefunden worden, welche meist für Dextrose oder Invertzucker angesprochen worden sind, deren Isolirung und Bestimmung noch aussteht.

Bei der Identificirung unbekannter Zuckerarten mit schon bekannten wird es sich weiterhin empfehlen, ausser der Bestimmung ihres specifischen Drehungsvermögens, auch noch als diagnostisches Hilfsmittel die Salze derjenigen Säuren in Betracht zu ziehen, welche aus denselben durch Oxydation mit Brom und Silberoxyd entstehen, wie es von Kiliani zuerst unternommen worden ist.

Leipzig, Agriculturchem. Laboratorium, August 1884.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

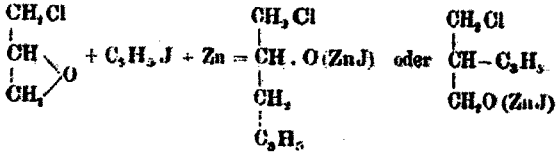
20. Ueber die Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin;

von

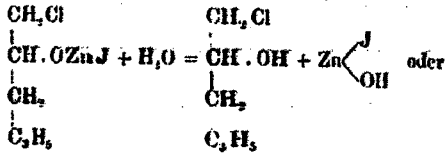
Michael Lopatkin.

Bis jetzt wurde noch nicht untersucht, wie Jodallyl und Zink auf solche Sauerstoffverbindungen einwirken, in denen die Affinität eines Sauerstoffatoms zwischen zwei Kohlenstoffatome, die mit einander unmittelbar verbunden sind, vertheilt ist, man weiss also noch nicht, wie sich gegen die erwähnten Agentien die Oxyde von zweiatomigen Kohlenwasserstoffradicalen verhalten. In der Absicht, diese Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen, hatte Herr Sadowen eine derartige Untersuchung des Epichlorhydrins, welches ein Monochlorderivat des Propylenoxyds ist, unternommen; da aber derselbe seine Studien im Laboratorium nicht fortsetzen konnte, so wurde diese Untersuchung auf den Vorschlag und unter Leitung des Herrn Professor Alexander Saytzeff von mir fortgesetzt.

Wird die Reaction der bei anderen Sauerstoffverbindungen vor sich gehenden analog sein, so musste man in diesem Falle die Bildung eines ungesättigten Monochloralkohols nach folgenden Gleichungen erwarten:



und nach Zersetzung des Produktes mit Wasser:



$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH-C_3H_5 \\ | \\ CH_2OZnJ \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH-C_3H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Zn\begin{array}{l} J \\ OH \end{array}.$$

Darstellung des gechlorten Alkohols. — Zur Darstellung des zu erwartenden Chloralkohols wurden je 150 Grm. Epichlorhydrin auf 278 Grm. Jodallyl angewandt. Das Gemisch derselben wurde tropfenweise durch den mit einem Hahn versehenen Trichter in eine durch Eiswasser kalt gehaltene Retorte, welche das Zink enthielt, eingeführt Die Reaction ging sehr energisch vor sich. Das Produkt wurde dann mit Wasser behandelt und destillirt; im Destillate erhielt man circa 80 Grm. öliger, gelblich gefärbter Substanz, die ein wenig in Wasser löslich ist. Durch fünf solcher Operationen wurden 450 Grm. Produkt dargestellt, von diesen wurden ca. 70 Grm. mit Aether aus wässriger Lösung extrahirt.

Das gesammelte Oel wurde durch Destillation mittelst Dephlegmator in folgende sechs Fractionen getheilt: 1) bis 100°, 2) von 100° bis 150°, 3) von 150° bis 170° (sehr gering), 4) von 170° bis 190° (130 Grm.), 5) von 190° bis 200° (sehr gering) und 6) von 200° bis 240°. Die qualitative Analyse der drei letzten Portionen wies stets auf Gehalt an Jod hin, dessen Quantität in der letzten Portion schon so gross war, dass während der Destillation derselben characterische Dämpfe von Jod zum Vorschein kamen. In der Meinung, dass die Gegenwart von Jod durch Beimischung eines Jodalkohols, der während der Reaction auf Kosten des Zinkjodids entstand, bedingt wurde, beschloss man den letzteren durch Einwirkung des Silberchlorids von Neuem in den entsprechenden Chloralkohol umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurden vor Allem die zwei letzten über 190° siedenden Portionen über Silberchlorid destillirt, und als man hierbei bemerkte, dass der Siedepunkt derselben fällt, wurde solche Destillation noch mehrere Male über frische Portionen von Chlorsilber wiederholt. Dass bei diesen Destillationen innerhalb der Grenzen von 170° bis 190° gesammelte Produkt wurde mit einer ähnlichen Portion vereinigt, welche bei

der ersten Destillation erhalten worden war, und diese Mischung wurde von Neuem mehrere Male über Chlorsilber destillirt und zwar so lange, bis die qualitative Analyse keine Spuren von Jod mehr anzeigte. Das auf diese Weise rectificirte Produkt wurde einer wiederholten Fractionirung unterworfen, bei welchem eine Portion mit dem Siedepunct 183° —187°, als die grösste im Vergleich zu anderen, für sich allein gesammelt wurde. Die Verbrennung dieser Fraction ergab folgende Resultate:

1) 0,162 Grm. der Substanz gaben 0,32 Grm. CO_2 und 0,1295 Grm. H_2O.

2) 0,1665 Grm. der Substanz gaben 0,33 Grm. CO_2 und 0,129 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet
	1.	2.	für $C_6H_{11}ClO$.
C	53,87	54,05	53,53
H	8,47	8,60	8,17

Die Bestimmung von Chlor wurde zuerst nach Carius' Methode ausgeführt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

1) 0,2255 Grm. der Substanz gaben 0,2255 Grm. AgCl.
2) 0,1590 „ „ „ „ 0,1585 „ „

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet
	1.	2.	für $C_6H_{11}ClO$.
Cl	24,78	24,67	26,39

Ein geringerer bei der Analyse erhaltener Gehalt an Chlor und im Vergleich dazu das verhältnissmässig befriedigende Resultat, welches für andere Bestandteile des Chloralkohols gefunden wurde, liessen mich im gegebnen Falle die Brauchbarkeit von Carius' Methode bezweifeln, gleichwie es vor Kurzem von Kekulé und Strecker[1]) für β-Trichloracetylacrylsäure (Trichlorphenomalsäure) beobachtet wurde. Daher habe ich noch die Bestimmung von Chlor in dem Chloralkohol durch Glühen der Substanz mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 223, 184.

Kalk ausgeführt und dabei Resultate erhalten, welche meine Muthmaassung bekräftigten:

1) 0,325 Grm. der Substanz gaben 0,3318 Grm. AgCl.
2) 0,242 „ „ „ „ 0,2530 „ „

In Procenten:

	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.	Berechnet für $C_6H_{11}ClO$.
Cl	25,26	25,86	26,39

Somit lassen die Zahlen darauf schliessen, dass das erhaltene Produkt die Zusammensetzung $C_6H_{11}ClO$ hat.

Die nach Hofmann's Methode in Anilindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab ein diese Schlussfolgerungen bestätigendes Resultat:

Gewicht der Substanz	0,0405	Grm.	0,0405	Grm.
Barometerstand bei 0°	749,7	Mm.	748,2	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 184°	417,0	„	411,5	„
„ „ „ „ „ 21°	100	„	100	„
Dampfvolum bei 184°	37,5	Ccm.	37,9	Ccm.
Spannkraft d. Quecksilberdampfes bei 184°	12,54	Mm.	12,54	Mm.

Daraus berechtet sich die Dampfdichte in Beziehung auf Luft 4,55 und 4,53; nach der Theorie wird berechnet der Werth 4,65.

Der „Chloralkohol" stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem Geruch und gelblicher Farbe dar. Beim Aufbewahren, besonders im Tageslicht, wird derselbe schnell schwarz; er löst sich leicht in Alkohol und Aether auf, in Wasser aber fast gar nicht. Die Bestimmung des specifischen Gewichts mit Sprengel'schen Pyknometer[1]) ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 20°	3,0500 Grm.
„ „ Chloralkohols bei 20°	3,1480 „
Spec. Gewicht des Chloralkohols bei 20° auf Wasser von 20° bezogen	1,03213 „
Spec. Gewicht des Chloralkohols bei 20° auf Wasser von 4° berechnet	1,03031 „

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Chloralkohols wurde von mir in Gemeinschaft mit Hrn.

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen. S. 185.

Sergius Reformatsky gemacht. Diese Resultate[1]) dieser Untersuchung sind in nachstehender Tabelle angeführt:

P	t^0	$d_{4^0}^{20^0}$	n_α	n_D	n_β	A	B
184,5	21°	1,09081	1,45916	1,46076	1,46746	1,44689	0,48640

$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$P\frac{A - 1}{d}$	R_A	Diff.
0,44468	59,8	56,9	2,9	0,43974	58,9	55,5	2,3

Hiernach führen die für das Molecularbrechungsvermögen des „Chloralkohols" erhaltenen Zahlen, mit Berücksichtigung der von Brühl festgestellten Regel, zu dem Schlusse, dass in dem sogenannten Chloralkohol eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist. Um diesen Satz zu prüfen, wurde noch das Bromür des „Chloralkohols" bereitet.

In der Erwartung, dass der „Chloralkohol" zwei Atome Brom aufzunehmen im Stande sei, habe ich von letzterem etwas mehr, als berechnet, angewandt. Nach dem Zugiessen des Broms in die ätherische Lösung des „Chloralkohols" wurde das Produkt unter dem Exsiccator über Schwefelsäure und ungelöschtem Kalk aufbewahrt, bis kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war.

Das Bromür ist eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit. Die Zahlen, welche bei Bereitung des Bromürs erhalten worden sind, waren folgende:

Zur Bereitung des Bromürs wurden genommen:

„Chloralkohol"	1,994	Grm.
Brom	2,500	„
Quantität des aufgenommenen Broms	2,438	„

Zur Bildung von $(C_6H_{11}ClOBr_2$ ist erforderlich:

Brom	2,372	„

Daraus ist ersichtlich, dass der „Chloralkohol" zwei

[1]) Angaben für Berechnung: Ablenkungswinkel für Strahl α = 33° 49′, für D = 34° 2′ 15″, für β = 34° 36′ 15″; Prismenwinkel = 60° 14′.

Atome Brom addirt hat; folglich führt auch dieser Versuch zu dem Schlusse, dass in der angegebenen Substanz eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist. —

Der Essigsäureäther des Chloralkohols. — Um einen Beweis für die alkoholische Natur der zu untersuchenden Substanz zu liefern, wurde die Bereitung seines Essigäthers unternommen. Zu diesem Zwecke wurde der Chloralkohol mit Essigsäureanhydrid, von welchem $1^1/_2$ Mol. auf 1 Mol. des ersteren angewandt war, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 135° erhitzt. Nachdem der entstandene Aether von Essigsäure und dem Ueberschuss des Anhydrids durch Waschen mit Wasser und mit Sodalösung befreit war, wurde derselbe der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil des Produktes ging zwischen 203°—207° über. Die Analyse dieser Portion ergab folgende Zahlen:

1) 0,165 Grm. der Subst. gaben 0,329 Grm. CO_2 und 0,118 Grm. H_2O.
2) 0,1285 „ „ „ „ 0,256 „ „ „ 0,0875 „ „
3) 0,2985 „ „ „ „ 0,244 „ AgCl.
4) 0,1525 „ „ „ „ 0,1215 „ „

In Procenten:

	Gefunden.				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_6H_{10}(C_2H_3O)ClO$.
C	54,38	54,33	—	—	54,39
H	7,93	7,56	—	—	7,36
Cl	—	—	20,21	19,71	20,11

Die Dampfdichtebestimmung des obigen Essigäthers wurde in Anilindampf nach Hofmann's Methode ausgeführt und lieferte folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz	0,0425	Grm.
Barometerstand bei 0°	756,2	Mm.
Quecksilbersäule bei 184°	451,0	„
„ „ 21°	100	„
Volum des Dampfes bei 184°	87,5	Ccm.
Spannkraft des Quecksilbers bei 184° . . .	12,54	Mm.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte auf Luft = 1 bezogen zu 6,02; berechnet ist 6,11.

Der Essigäther des „Chloralkohols" ist eine leicht bewegliche, fast farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts desselben ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0010 Grm.
„ „ „ „ 20°	0,9985 „
„ „ Essigäthers bei 0°	1,0660 „
„ „ „ „ 20°	1,0465 „
Spec. Gew. des Essigäthers bei 0°, in Beziehung auf Wasser bei 0°	1,0649 „
Spec. Gew. des Essigäthers bei 20°, in Beziehung auf Wasser bei 20°	1,0481 „
Spec. Gew. des Essigäthers bei 20°, in Beziehung auf Wasser bei 4°	1,0462 „
Spec. Gew. des Essigäthers bei 20°, in Beziehung auf Wasser bei 0°	1,0454 „

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des obigen Essigäthers, welche von mir in Gemeinschaft mit S. Reformatzky ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen[1]):

P	t^0	d_4^{20}	n_α	n_D	n_β	A	B
176,5	21,8°	1,0462	1,44530	1,44733	1,45416	1,48456	0,46388

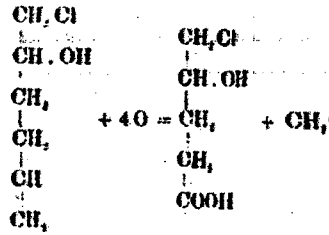
$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$P\frac{A - 1}{d}$	R_A	Diff.
0,4256	75,12	72,9	2,22	0,41546	73,33	71,10	2,23

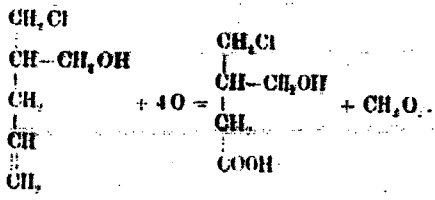
Somit bestätigen die für das Molekularbrechungsvermögen jenes Essigäthers erhaltenen Zahlen noch auf andre Weise jene Schlussfolgerung, dass der „Chloralkohol" eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufweist.

Oxydation des „Chloralkols". — Berücksichtigt man die oben mitgetheilte Structurformel des „Chloralkohols", so sollte man erwarten, dass durch Oxydation desselben, wenn die Spaltung und Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome stattfindet, eine Säure von

[1]) Angaben für die Berechnung: Ablenkungswinkel für den Strahl $\alpha = 32° 47' 30''$, für $D = 33° 0' 15''$, für $\beta = 33° 32'$; Winkel der Prisme $= 60° 18'$.

der Zusammensetzung $C_3H_6ClO_3$ sich bilden müsse, wie dies aus folgenden Gleichungen hervorgeht:





Die Oxydation des „Chloralkohols" wurde mittelst eines Gemisches von dichromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt, und bei der Berechnung der Quantität des dichromsauren Kalis sind die oben angeführten Gleichungen zu Grunde gelegt. Auf 10 Grm. des Chloralkohols wurden 30 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 47 Grm. H_2SO_4 und 580 Grm. H_2O genommen. Das Gemisch wurde in einen mit Wasser abgekühlten Kolben gebracht, und dann die ganze Menge „Chloralkohol" vorsichtig zugegossen. Die Reaction tritt sogleich nach dem Eingiessen des Chloralkohols ein und wird angezeigt durch Bräunung des Gemisches. Um eine zu weit gehende Spaltung des Alkohols zu verhindern, vermied ich Erwärmen und liess den Kolben mit dem Gemisch an einem warmen Orte so lange stehen, bis sein Inhalt dunkelgrün geworden war, wozu ungefähr eine Woche nöthig war. Unter solchen Bedingungen wurde eine Entwickelung von Kohlensäure nicht bemerkt.

Damit die durch die Oxydation muthmaasslich gebildete chlorhaltige Säure sich nicht zersetze, wurde das Produkt nicht zuvor destillirt, sondern unmittelbar mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirte eine,

durch Chromoxydverbindungen grün gefärbte, flüssige Substanz von scharfem, an Acrolein erinnernden Geruch. Bei der Neutralisation dieser Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron schied sich eine geringe Menge Flüssigkeit von beissendem Geruch aus. Die Lösung des Natriumsalzes wurde von letzter Flüssigkeit durch nasse Filter getrennt, mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedne, ölartige, organische Säure mit Aether extrahirt und nach der Verjagung des meisten Aethers unter dem Exsiccator stehen gelassen, wo am andern Tage Kryställchen zu bemerken war. Aus dieser Säure wurde das Bariumsalz dargestellt.

Das Bariumsalz krystallisirt in kugeligen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Aggregaten. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 1,6355 Grm. des durch Abpressen zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes erlitten durch Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,399 Grm.

2) 0,377 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes erlitten durch Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,028 Grm.

3) 0,4085 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit H_2SO_4 0,2145 Grm. $BaSO_4$.

In Procenten:

	Berechnet		
	$[(C_3H_5ClO_3)_2Ba+8H_2O]$	$[(C_3H_5ClO_3)_2Ba+2H_2O]$	$(C_3H_5ClO_3)_2Ba$
H_2O	24,65	7.56	—
Ba	—	—	31,13

	Gefunden.		
	1.	2.	3.
H_2O	24,39	7.43	—
Ba	—	—	30.87

Das Natriumsalz wurde aus dem Bariumsalze dargestellt, wozu das letztere durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die organische Säure mit Aether extrahirt und dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt wurde. Dieses Salz ist ebenso leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in kugeligen Aggregaten mit einem Molekül Wasser. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

1) 0,4025 Grm. des Salzes erlitten durch Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,0325 Grm.

2) 0,3700 Grm. des Salzes gaben durch Glühen mit H_2SO_4 0,1505 Grm. Na_2SO_4.

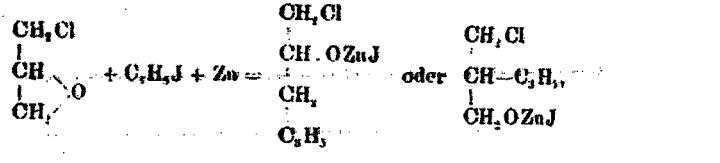
In Procenten:

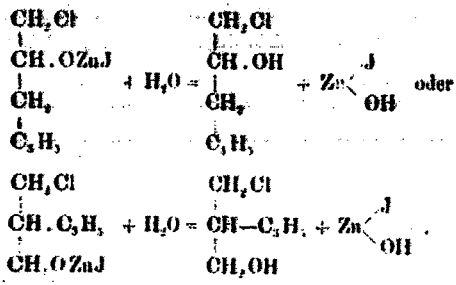
	Berechnet für		Gefunden.	
	$[C_5H_9ClO_3Na + H_2O]$	$C_5H_9ClO_3Na$	1.	2.
H_2O	9,85	—	8,07	—
Na	—	13,18	—	13,17

Oben wurde mitgetheilt, dass nach Beendigung der Oxydation die Produkte mit Aether unmittelbar extrahirt wurden. Um zu constatiren, ob sich Ameisensäure bei der Reaction gebildet hat, unterwarf ich die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit der Destillation. Obwohl das Silbersalz, welches aus der flüchtigen Säure dargestellt wurde, alle Eigenschaften des ameisensauren Silbers besass, so enthielt dennoch dieses Salz eine Beimischung vom Silbersalz irgend einer chlorhaltigen Säure. Dieser Umstand verhinderte den quantitativen Nachweis der Ameisensäure.

Auf Grund der oben angeführten Analysen von Salzen der mit Aether extrahirten Säure kann man schliessen, dass die sich durch Oxydation bildende Säure die Zusammensetzung $C_5H_9ClO_3$ hat. Folglich geht diese Reaction in den Hauptzügen in Uebereinstimmung mit der in oben angeführten Gleichungen ausgesprochenen Auffassung vor sich. Eine mehr ins Einzelne gehende Untersuchung der so erhaltenen Chloroxyvaleriansäure behalte ich mir vor.

Ich bin der Meinung, dass, wenn man die in vorliegender Abhandlung dargelegten Beobachtungen zusammenfasst, wir mit Recht den Schluss ziehen können, dass durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin in der That ein „Chloralkohol" sich nach den oben angeführten Gleichungen bildet, nämlich:





Die Frage, welcher von diesen isomeren Körpern in der That erzeugt wird, muss vor der Hand, bis neue Untersuchungen angestellt sind, unentschieden bleiben.

21. Ueber Isopropyl-Allyldimethylcarbinol und den Methyläther desselben

von

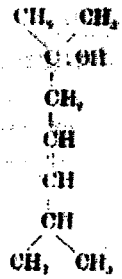
N. Kononowitz.

Von Dieff[1]) wurde der Nachweis geführt, dass das bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols sich bildende Nebenprodukt als Allyldimethylcarbinol zu betrachten ist, welches ein Atom Wasserstoff durch Isopropyl substituirt enthält. Dieff macht in seiner Mittheilung über dies Produkt auf die Anomalie, welche sich beim Verhalten desselben gegen Essigsäureanhydrid zeigt, aufmerksam. Dasselbe Produkt wurde auch von M. Putochin[2]) im chemischen Laboratorium von Prof. W. Markownikoff untersucht; er kam auch zu der Ansicht, dasselbe sei ein alkoholischer Körper. Auf Grund der von Dieff durch Oxydation desselben erhaltenen Resultate wurde von Putochin die Constitution der Verbindung folgender Massen aufgefasst:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 364.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2285.



Zur endgültigen Erledigung dieser Frage wurde auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff und unter seiner Leitung von mir die Untersuchung dieses Produktes unternommen. Zum Nachweis von dessen alkoholischer Natur wurde zuerst die Darstellung seines Essigäthers versucht. Wegen der von Dieff erhaltenen negativen Resultate bei Anwendung von Essigsäureanhydrid wurde von mir die Darstellung des Essigäthers mittelst Acetylchlorids unternommen. Da ich hiermit anstatt des erwarteten Aethers ein unbeständiges chlorhaltiges Produkt erhielt, so wandte ich mich zur Darstellung eines Aethers mit einem Alkyl, und zwar des Methyläthers.

Methyläther des Isopropyl-Allyldimethylcarbinols. Zur Darstellung dieses Aethers wurde zunächst die Natriumverbindung des Isopropyl-Allyldimethylcarbinols bereitet. Zu diesem Zwecke wurde auf 48 Grm. des letzteren 8 Grm. Natrium genommen. Das mit zwei Volumen wasserfreien Aethers verdünnte Carbinol wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht, dazu das Natrium in kleinen Stücken durch ein kurzes, in dem Stopfen des Kolbens gestecktes Rohr im Verlauf einiger Tage gefügt. Nach Entfernung des Aethers erhielt man ein festes Alkoholat, welches mit 50 Grm. Jodmethyl behandelt wurde. Da die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vor sich ging, so wurde der Kolbeninhalt im Wasserbade erhitzt. Nach vollendeter Reaction wurde der dabei entstandene Methyläther im Sandbade abdestillirt. Die als Rückstand gebliebene harte Masse wurde mit Wasser versetzt, wobei

sich eine geringe Menge eines Oeles abschied (wahrscheinlich unverändertes Isopropyl-Allyldimethylcarbinol).

Der auf solche Weise dargestellte Aether wurde rectificirt, wobei als Hauptportion eine Flüssigkeit von dem Siedepunkt 169°—174° überging. Zur Entfernung der letzten Spuren des ursprünglichen Carbinols wurde diese Portion mit Natrium behandelt, und durch wiederholtes Fractioniren ein Produkt von dem Siedepuncte 169°—172° erhalten (das Thermometer befand sich im Dampf bis 70°, die Temperatur am Destillirgefässe war 30°, Barometer 760,6 mm bei 0°). Die Analyse dieser Fraction gab folgende Zahlen:

1) 0,1610 Grm. der Subst. gaben 0,4510 Grm. CO_2 u. 0,1885 Grm. H_2O.
2) 0,1205 „ „ „ „ 0,3380 „ „ „ 0,1410 „ „
3) 0,0810 „ „ „ „ 0,2270 „ „ „ 0,0965 „ „

In Procenten:

	Berechnet für $C_9H_{17}OCH_3$.	Gefunden. 1.	2.	3.
C	76,92	76,39	76,49	76,42
H	12,82	13,00	13,00	13,23

Diese Zahlen der Analyse weisen ohne Zweifel darauf hin, dass die erhaltene Verbindung der Methyläther des Isopropyl-Allyldimethylcarbinols ist.

Dieser Methyläther, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts mit Sprengel'schem[1]) Pyknometer gab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 20°	4,86 Grm.
„ „ Aethers „ 21,6°	3,907 „
Spec. Gew. des Aethers bei 21,6°, auf Wasser bei 20° bezogen	0,8039 „
Spec. Gew. des Aethers bei 21,6°, auf Wasser bei 4° berechnet	0,8027 „

Zur Prüfung, ob dieser Methyläther eine ungesättigte Verbindung ist, habe ich zunächst sein Lichtbrechungsvermögen und dann sein Verhalten gegen Brom studirt.

[1]) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, S. 138.

Die Bestimmungen des Brechungsindices[1]) für den Methyläther wurde unter Mitwirkung des Hrn. S. Kanonnikoff ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

P	t^0	$d_4^{21,6^0}$	n_α	n_D	n_β	n_γ	A	B
156	21,6°	0,8027	1,41970	1,42186	1,42791	1,43767	1,40573	0,6025

$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
0,5229	81,55	78,8	2,75	0,5054	78,84	77,01	1,83

Die gewonnenen Resultate lassen also, wenn wir die von J. W. Brühl aufgestellte Regel berücksichtigen, in der Constitution des Methyläthers eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome annehmen.

Verhalten des Methyläthers gegen Brom. Es wurde von Brom etwas mehr, als die berechnete Quantität (1 Mol. auf 1 Mol. des Aethers) verwandt. Nach dem Eintröpfeln des Broms in die ätherische Lösung des Körpers wurde die röthliche Flüssigkeit in den Exsiccator über CaO und H_2SO_4 gestellt. Die Wägung, nach Verdunsten des Ueberschusses von Brom und Aether, ergab folgende Resultate:

Substanz	2,334 Grm.
Quantität des angewandten Broms .	2,500 „
„ „ gebundenen „ .	1,828 „
Berechnet für $C_9H_{17}Br_2OCH_3$ . .	2,3935 „

Hieraus folgt, dass Brom sich mit der Substanz vereinigt, wenn auch die erhaltnen Zahlen viel kleiner waren, als nach der Berechnung zu erwarten. Das Resultat ist in solchen Fällen davon abhängig, ob die erzeugte Verbindung unter Entwicklung von Bromwasserstoff partiell zersetzt wird,

[1]) Bei der Untersuchung wurden die folgenden Grössen gefunden. Das Minimum der Ablenkung des Strahls α des Wasserstoffs = 30°26′45″, des Strahls β = 31°4′, des Strahls γ = 31°55′15″ und des Strahls D = 30°37′25″. Der brechende Winkel des Prismas = 60°.

was hier nicht bemerkt wurde, oder ob Bromür flüchtig ist. Die Frage konnte durch Bestimmung des Broms in der entstandenen Verbindung entschieden werden. Die Bestimmung des Broms ergab folgende Resultate:

1) 0,2810 Grm. der Substanz gaben 0,3340 Grm. AgBr.
2) 0,3210 „ „ „ „ 0,3805 „ „

In Procenten:

	Berechnet für $C_6H_{17}Br_2OCH_3$.	Gefunden. 1.	2.
Br	50,63	50,58	50,44

Aus diesen Analysen folgt, dass die Bromverbindung des Methyläthers die erwartete Zusammensetzung besitzt und sich nicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt; die obigen nicht recht stimmenden Resultate können also durch die Flüchtigkeit des Bromürs erklärt werden.

Aus dem Verhalten des Methyläthers zu Brom folgt demnach, dass in demselben eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist.

Zur Ermittlung der Constitution des Methyläthers wurde seine Oxydation sowohl mittelst Chromsäuregemisch als auch mittelst übermangansauren Kalis unternommen.

Oxydation des obigen Methyläthers mittelst Chromsäuregemisch.

Bei zwei Versuchen nahm ich soviel Dichromat, dass auf ein Molekül des Methyläthers vier Atome Sauerstoff kamen, wobei angenommen wurde, dass ein Molekül $K_2Cr_2O_7$ drei Atome Sauerstoff abgiebt: bei dem ersten Versuche auf 6 Grm. des Methyläthers 15 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 23 Grm. H_2SO_4 und 150 Grm. H_2O, bei dem zweiten Versuche auf 5 Grm. des Aethers 12,5 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 18 Grm. H_2SO_4 und 25 Grm. H_2O. — Die Lösung des $K_2Cr_2O_7$ wurde in einen Kolben gebracht, Schwefelsäure zugefügt und, nach Abkühlen des Gemisches, der obige Methyläther zugegossen. Der mit Quecksilberverschluss versehene Kolben wurde anfangs in kaltem Wasser, nachher drei Tage lang in der Nähe eines warmen Ofens stehen gelassen. Die Reaction zeigt sich durch Entwicklung von Kohlensäure und Bräunung des Gemisches

an. Nach Verlauf dreier Tage wurde das Gemisch im Wasserbade erwärmt, bis dasselbe sich grün gefärbt hatte. Das Oxydationsprodukt wurde nach Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen, wobei mit dem sauren Destillat ca. fünf Grm. (bei dem ersten Versuche) und zwei Grm. (bei dem zweiten Versuche) des unveränderten Aethers erhalten wurden. Daraus war zu schliessen, dass die Oxydation mit Chromsäuregemisch besser in starken Lösungen von Statten geht. —

Die flüchtigen Säuren wurden mit Soda gesättigt, das trockne Salzgemisch mit Schwefelsäure zersetzt und abdestillirt, schliesslich die Säuren durch fractionirtes Neutralisiren, nach Liebig, von einander getrennt. Das ganze Destillat wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine von ihnen mit Soda neutralisirt, wieder mit dem andern vereinigt und der Destillation unterworfen. Die im Destillate enthaltene Säure wurde in ihr Calciumsalz verwandelt, welches sich beim Stehen im Exsiccator in langen prismatischen Krystallen ausschied. Das im Rückstand gebliebene Salz wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die freigewordene Säure überdestillirt und in das Silbersalz verwandelt, wobei eine Reduction des Silbers zu beobachten war, was wahrscheinlich von einer geringen Menge Ameisensäure herrührte.

Analyse des Calciumsalzes aus dem Destillate:

1) 0,3155 Grm. des Salzes verloren beim Erhitzen auf 100° 0,095 Grm. des Wassers.

2) 0,2205 Grm. trocknen Salzes lieferten 0,138 Grm. $CaSO_4$.

In Procenten:

	Berechnet für		Gefunden.	
	$[(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O]$	$(C_4H_7O_2)_2Ca$	1.	2.
H_2O	29,60	—	30,11	—
Ca	—	18,69	—	18,41

Analyse des Silbersalzes aus dem Rückstande:

0,061 Grm. des Salzes gaben 0,0395 Grm. Ag, entsprechend 64,75 pCt., während $AgC_2H_3O_2$ 64,66 pCt. verlangt.

Diese Resultate führen zu dem Schlusse, dass durch Oxydation jenes Methyläthers Isobuttersäure und Essigsäure entstehen.

Der durch Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene Rückstand wurde mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Aethers erhielt man nur eine sehr kleine Menge einer syrupartigen Säure.

Oxydation mittelst übermangansauren Kalis.

Zu einigen Versuchen nahm ich zur Reaction soviel Chamäleon, dass auf ein Molekül des Methyläthers 4 Atome Sauerstoff kamen, wobei angenommen wurde, dass 2 Mol $KMnO_4$ drei Atome Sauerstoff abgeben; das Salz wurde in 2 proc. Lösung verwandt. Zu anderen Versuchen wurde die doppelte Menge Chamäleon in 4 proc. Lösung genommen. Die Chamäleonlösung wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, darauf der Methyläther, unter Abkühlen mit kaltem Wasser, zugegossen, und das Ganze während zwei bis drei Tagen stehen gelassen. Das Gemisch wurde nachher bis zur Entfärbung der Chamäleonlösung im Wasserbade erwärmt. Der hierbei gebildete Niederschlag von Mangansuperoxyd wurde bei einigen Versuchen mit Aether ausgezogen, bei anderen mit Wasser der Destillation unterworfen, aber in beiden Fällen konnten nur Spuren von unoxydirtem Aether erhalten werden.

Zur Abscheidung der nichtflüchtigen Oxydationsprodukte wurde das Filtrat von MnO_2 im Wasserbade abgedampft, mit Schwefelsäure zerlegt und mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand im Exsiccator zur Entfernung der flüchtigen Säuren stehen gelassen. In allen Versuchen wurden zwei nichtflüchtige Säuren: eine krystallinische und eine von Syrupconsistenz erhalten. Bei den Versuchen zur Abscheidung der flüchtigen Produkte wurde die wässrige Lösung vom Mangansuperoxyd abfiltrirt, mit Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen. Das Gemisch wurde gewöhnlich bis $^3/_4$ seines Volumens abdestillirt, und das Destillat mit Soda neutralisirt, im Wasserbade abgedampft, wieder mit Schwefelsäure zersetzt und wieder abdestillirt. Die flüchtigen Säuren wurden hier wie bei der Oxydation mittelst Chromsäuregemisch isolirt, wobei die im Destillat erhaltenen Säuren in ihre Calciumsalze und

die im Rückstande enthaltene Säure in das Silbersalz verwandelt wurden. Das Silbersalz wurde aber nur in Spuren erhalten und konnte deswegen nicht analysirt werden.

Die Analyse des Calciumsalzes des Destillats ergab folgende Resultate:

0,0735 Grm. trocknen Salzes lieferten 0,056 Grm. $CaSO_4$.

In Procenten:

	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$	Berechnet für $(C_3H_5O_2)_2Ca$	Gefunden.
Ca	18,69	25,91	22,41

Nach dieser Analyse ist wahrscheinlich, dass durch Oxydation des Methyläthers Essigsäure und Buttersäure (wahrscheinlich Isobuttersäure) entstehen.

Die zwei nichtflüchtigen Säuren wurden im Wasser aufgelöst und mit Calciumcarbonat neutralisirt, wobei man die Bildung eines löslichen und eines unlöslichen Calciumsalzes beobachten konnte. Das unlösliche Calciumsalz wurde in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Das mit Wasser ausgewaschene Salz wurde bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Analyse gab nachstehende Resultate:

1) 0,0990 Grm. des Salzes gaben 0,0900 Grm. $CaSO_4$.
2) 0,1125 „ „ „ „ 0,1035 „ „

In Procenten:

	Berechnet für $[CaC_2O_4 + H_2O]$.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
Ca	27,39	26,74	27,05

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass eine von den nichtflüchtigen Säuren Oxalsäure ist.

Das im Wasser lösliche Calciumsalz wurde im Wasserbade abgedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach langem Aufbewahren im Exsiccator trocknet das Salz zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse ein. Aus der alkoholischen Lösung schied sich das Calciumsalz auch amorph aus.

Die Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

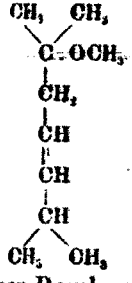
1) 0,5095 Grm. des Salzes gaben 0,236 Grm. $CaSO_4$.
2) 0,4880 „ „ „ „ 0,199 „ „

In Procenten:

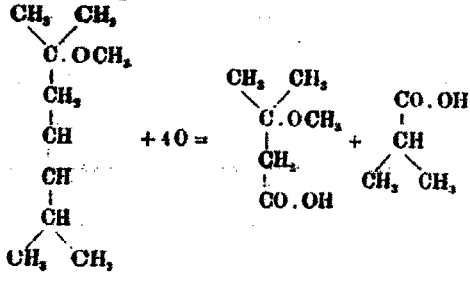
	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$.	Gefunden. 1.	2.
Ca	13,24	13,78	13,86

Hieraus folgt, dass durch Oxydation des obigen Methyläthers eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_3$ entsteht.

Auf Grund der Bildung von Isobutter- und Essigsäure einerseits und der Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_3$ andrerseits durch Oxydation des Methyläthers von dem Isopropyl-Allyldimethylcarbinols kann die Constitution desselben durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Nach der allgemeinen Regel, wonach bei der Oxydation der ungesättigten Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ die Zerlegung derselben an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome vor sich geht, muss man wirklich erwarten, dass die Substanz, welcher die oben angenommene Constitution zugeschrieben wird, Isobuttersäure und eine Säure von der Zusammensetzung: $C_6H_{12}O_3$ liefern werde, wie aus folgender Gleichung erhellt:

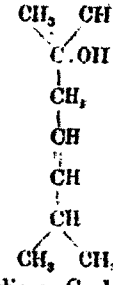


Die gleichzeitig entstandene Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure sind wahrscheinlich als secundäre Oxydationsprodukte der ursprünglichen, oben genannten Verbindungen zu betrachten.

Die auf solche Weise erhaltene Säure $C_6H_{12}O_3$ ist demnach als Methoxylvaleriansäure aufzufassen.

Dieselbe stellt eine syrupartige Flüssigkeit dar. Ihrem schon oben beschriebenen Calciumsalz ist das Bariumsalz sehr ähnlich, welches sich aus wässriger Lösung als durchsichtige, glasartige Masse abscheidet. Aus alkoholischer Lösung setzt es sich in glänzenden Krusten ab. Das Silbersalz krystallisirt nicht. Die anderen Salze wurden aus Mangel an Material noch nicht untersucht.

Wenn wir die oben erörterte Constitution des Methyläthers berücksichtigen, so muss die des Isopropyl-Allyldimethylcarbinols folgenderweise ausgedrückt werden:



Durch Oxydation dieses Carbinols müssen also Isobutter- und Oxyvaleriansäure entstehen. Obgleich die Bildung von Buttersäure von Dieff nachgewiesen wurde, so konnte er doch nicht mit Sicherheit feststellen, welche von beiden Buttersäuren entstanden war. Auch wurde von ihm die andere Säure nicht untersucht, die durch Oxydation des Carbinols sich bildet und welche dem Produkte mittelst Aether entzogen wurde.

Deshalb unternahm ich von Neuem die Untersuchung der Oxydation des Isopropyl-Allyldimethylcarbinols, und zwar mittelst Chromsäuregemisch, wobei ich berücksichtigte, dass auf ein Molekül des Carbinols vier Atome Sauerstoff kamen (auf 14 Grm. desselben 39 Grm. $K_2Cr_2O_7$,

49 Grm. H_2SO_4 und 117 Grm. H_2O). Das Gemisch wurde in einen mit Quecksilberverschluss versehenen Kolben gebracht, dasselbe abgekühlt, und das Carbinol zugegossen. Die Reaction wird durch Bräunung des Gemisches und Entwickelung von Kohlensäure angezeigt. Gegen Ende der Reaction, welche etwa 24 Stunden dauert, färbt sich das Gemisch grün und entwickelt keine Kohlensäure mehr. Das Gemisch wurde dann mit Wasser verdünnt und im Sandbade abdestillirt. Mit den flüchtigen Produkten wurden ca. 8 Grm. unverändertes Carbinol gewonnen. Diese Menge desselben wurde wieder mit Dichromat unter oben genannten Bedingungen oxydirt. Da das Carbinol auch hierbei nicht völlig oxydirt war, so wurde diese Operation so lange wiederholt, bis die ganze Menge desselben verschwunden war. Alle Destillate wurden mit Soda neutralisirt, im Wasserbade eingedampft, mit Schwefelsäure zersetzt, abdestillirt und, wie bei der Oxydation des obigen Methyläthers, isolirt. Aus den Säuren des Destillats und aus dem Rückstande wurden Calciumsalze bereitet.

Das Calciumsalz aus dem Destillat scheidet sich bei längerem Aufbewahren im Exsiccator in Aggregaten aus, welche aus langen prismatischen Nadeln bestehen.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Zahlen:

1) 0,3035 Grm. des Salzes verloren beim Erhitzen auf 100° 0,095 Grm.
2) 0,2085 Grm. trockn. Salzes lieferten 0,1375 Grm. $CaSO_4$.

In Procenten:

	Berechnet für		Gefunden.	
	$[(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O]$	$(C_4H_7O_2)_2Ca$	1.	3.
H_2O	29,60	—	31,30	—
Ca	—	18,69	—	19,37

Das Calciumsalz aus dem Rückstande setzte sich bei längerem Stehen im Exsiccator in nierenförmigen Aggregaten von undeutlich krystallinischer Structur ab. Nach wiederholtem Lösen in Wasser schied sich das Salz in derselben Form aus. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,352 Grm. trocknen Salzes gaben 0,274 Grm. $CaSO_4$.
2) 0,301 „ „ „ „ 0,231 „ „

In Procenten:

	Berechnet für		Gefunden:	
	$(C_4H_7O_2)_2Ca$	$(C_3H_5O_2)_2Ca$	1.	2.
Ca	18,69	25,31	22,86	22,59

Aus dieser Analyse ist zu folgern, dass durch Oxydation des Isopropyl-Allyldimethylcarbinols neben Isobuttersäure wahrscheinlich Essigsäure entsteht.

Der durch Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene Rückstand wurde mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Aethers erhielt man ein Gemenge von krystallinischen und syrupartigen Säuren. Die krystallinische Säure scheint nach ihren Reactionen Oxalsäure zu sein. Auf Untersuchung der syrupartigen Säure wurde wegen Mangel an Material und schlechter Krystallisation der Salze verzichtet.

Apparate für chemische Laboratorien;

von

Dr. Joh. Walter.

Die Verwendung des Dampfes im chemischen Laboratorium.

Indem die Industrie alle nur denkbaren Hilfsmittel ihren Zwecken dienstbar macht, hat dieselbe neuerer Zeit den Dampf nicht blos als Heizmaterial und Kraftterzeuger in ihrer Verwendung, sondern benutzt ihn auch zur Trennung von Substanzgemengen. Da der technische Chemiker bei seinen Laboratoriumsarbeiten die im Grossen einzuhaltende Operationsweise durch kleine Versuche feststellen und verfolgen muss, so benöthigt auch er Wasserdampf für seine Versuche. In den Fabrikslaboratorien ist nun keine Schwierigkeit hierfür; aber auch der rein wissenschaftlich arbeitende Chemiker kann kaum mehr auf dieses oft so bequeme Scheidungsmittel Verzicht leisten und so sieht er sich genöthigt, den Dampf auf die verschiedenste Weise zu erzeugen, welche sich meist nach der finanziellen Lage der Lehranstalt richten muss.

Das einfachste Auskunftsmittel, welches man jederzeit zur Hand hat, ist ein Kolben oder eine Blechflasche, welche man für den Gebrauch als Dampfkessel in der Weise her-

richtet, dass man die Halsöffnung mit einem doppelt durchlochten Kautschukstöpsel schliesst, durch dessen eine Bohrung ein kurzes Glasrohr, zur Ableitung des Dampfes, reicht, durch die andere Bohrung geht eine längere Glasröhre einerseits bis fast auf den Boden des Gefässes, andrerseits ein Stück über den Verschluss hinaus. Dieses Rohr dient nicht blos als Sicherheitsventil bei allfällig vorkommenden Verstopfungen, sondern auch als Minimum-Wasserstandszeiger bei undurchsichtigem Dampfentwickler.

Hat die Anstalt gerade einen kleinen Dampfkessel, wie solche Hofmann für seine Vorlesungsapparate empfiehlt, so kann man auch diesen für den Laboratoriumsgebrauch benutzen.

Die neuerer Zeit erbauten grösseren Laboratorien sind nicht mehr auf diese primitivsten Hilfsmittel angewiesen. Dieselben haben grössere Dampfkesselanlagen zum Heizen der Hörsäle und Arbeitsräume, zum Betriebe einer Dampfmaschine, welche das Wasser pumpt, die Ventilation besorgt und eventuell auch noch eine Dynamomaschine in Betrieb setzen kann. Bei solchen günstigen Verhältnissen leitet man den Dampf dann, wie Wasser und Gas, an die verschiedenen grösseren Arbeitstische, welche für den allgemeinen Gebrauch bestimmt sind, unter die Kapellen etc. Den für diese Zwecke nöthigen Dampf entnimmt man am besten nicht der Heizleitung, sondern reservirt einen der Kessel hierfür; auch die Leitung macht man doppelt, da ja im Sommer die Heizröhren keinen Dampf brauchen. Mit dieser Dampfleitung betreibt man auch die grösseren Wasserbäder, Dampf- und Trockenkästen, verstärkt den etwa mangelnden Zug einer Kapelle durch Anbringung eines Körting'schen Dampfsaugapparates und stellt das nöthige destillirte Wasser mit diesem Dampfe her.

Für letztren Zweck muss der Dampf zuerst in einen Apparat geleitet werden, welcher das mitfliessende Wasser zurückhält — die suspendirten Wassertröpfchen schaden weniger — dann erst in die Kupferkühlschlange. Das warm abfliessende Kühlwasser lässt man in einen kleinen Behälter laufen und benutzt es zum Waschen etc. In der ersten Zeit der Ingangsetzung der Anlage ist das auf diese Weise erhaltene destillirte Wasser noch ziemlich durch organische Substanzen, welche von dem Mennigkitt und dem Kautschuk der Verpackungen herrühren, verunreinigt und hat einen unangenehmen Geruch; doch nach einem Betriebe von 14 Tagen bis drei Wochen verschwindet dies, und es kann für alle Zwecke der gewöhnlichen Schülerarbeiten benutzt werden.

Bei der Anlage sowohl, als auch während des Gebrauches dieser für den Laboratoriumsbedarf bestimmten Dampferzeugung hat man stets darauf zu achten, dass kein Condensationswasser der Dampfmaschine und der Heizkörper in diesen Kessel kommt, da dieses eine stete Quelle für Verunreinigung des Dampfes mit Oel ist. Aus dem gleichen Grunde verbietet man dem Heizer das Oelanstreichen (welches häufig üblich ist) der Innenfläche nach dem Putzen des Kessels. Wenn man Destillationen mit, von einer Centralstelle gelieferten Dampfe vornehmen will, so tritt immer der Uebelstand ein, dass das vom Dampf mitgerissene Wasser die Flüssigkeitsvolumina in den Destillirgefässen sehr stark vergrössert. Man hilft sich zur Vermeidung dieses Missstandes entweder in der Weise, dass man die Gefässe extra noch von aussen heizt (wobei Glasgefässe aber sehr leicht zerspringen), sodass das vom Dampf mitgebrachte Wasser im selben Maasse wieder verdampft als es zugeführt wird oder aber man trocknet den Dampf vor der Anwendung. Diese Trocknung des Dampfes kann entweder so geschehen, dass man das darin suspendirte Wasser gleichsam herausfiltrirt oder indem man den Dampf erhitzt, wodurch auch das tropfbarflüssig vorhandene Wasser wieder in die Gasform übergeführt wird. Die Dampftrocknungsapparate der ersten Art können auf verschiedene Art construirt sein; es sind für diesen Zweck schon eine grosse Anzahl von Patenten ertheilt worden, welche aber zunächst nicht für den Laboratoriumsgebrauch, sondern für den Grossbetrieb berechnet sind. Eine, für kleinen Dampfconsum, wie wir ihn für Versuche nöthig haben, ganz wirksame Vorrichtung, welche man sich leicht und mit geringen Kosten beschaffen kann, ist Fig. 1 (Tafel V) skizzirt. Wenn wir uns den Deckel von diesem Apparate abgenommen denken, so haben wir den gusseisernen[1]) Topf *A*, welcher etwa 20 Cm. hoch ist und 15 Cm. Durchmesser hat, vor uns (Fig. 1, Taf. V); dieser hat ausser den für die Deckeldichtung nöthigen, abgedrehten und mit einigen etwa 1 Mm. vorstehenden concentrischen Kreisen versehenen Rande, nach innenwärts eine tiefere Rinne *b*. In diese kommt die runde, mit einer centralen Oeffnung — zum Durchgang des Dampfeintrittsrohres *c* — versehene Messingscheibe *m* zu liegen, auf welcher die, aus Messing-, verzinntem Eisen- oder Kupferdrahtnetz gefertigten beiden Trichter *r* und *s* aufgelöthet sind. Der Deckel, welcher am besten aus einer

[1]) Noch besser ist es, den Apparat aus Kupfer fertigen zu lassen, da er dadurch viel leichter wird.

Schmiedeeisenplatte gedreht ist, wird mit Schrauben an den Topf angezogen, die Dichtung wird durch einen Kautschukring mit Einlage bewirkt. Der Dampf strömt bei *c* ein, verliert beim Durchgang durch die Siebe sein suspendirtes Wasser und verlässt bei *d* den Apparat: hier ist, sowie beim Eingang, auch noch ein Hahn *V* angebracht. Das Wasser sammelt sich im unteren Theile des Topfes und wird von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Hahnes *Z* abgelassen. Destillirt man mit keinem stark gespannten Dampf, so setzt man hier ein etwa 30 Cm. hohes, punktirt gezeichnetes, mit Wasser gefülltes Blechgefäss unter und lässt ein an *Z* mit Schlauch befestigtes Blei- etc. rohr bis auf den Boden desselben gehen. Das Condensationswasser fliesst in dieses und dann durch die seitliche Röhre *t* ab. Der Trocknungstopf wird zweckmässig mit Filz eingehüllt, um die Abkühlung des Dampfes möglichst zu vermeiden.

Gebräuchlicher ist die zweite Art der Dampftrocknung: die durch Hitze; dieselbe ist nicht nur vollständiger, sondern gestattet zugleich auch eine allfällig wünschbare Ueberhitzung des Dampfes. Man wendet hierfür in der einfachsten Anordnung einen Verbrennungsofen an, den man ja doch sonst immer zur Hand hat, legt in diesen ein Eisen- oder Kupferrohr, erhitzt dieses und leitet den Dampf hindurch, bevor man ihn in das Destillationsgefäss eintreten lässt. Da man aber hierbei nicht leicht eine bestimmte Temperatur einhalten kann, so gebraucht man in jenen Fällen, wo dies absolut nöthig ist und wo man die Temperatur nicht gar zu hoch steigern muss, eine Blei- oder Kupferschlange, welche in einem geheizten Oelbade liegt.

Diese Vorrichtungen erfüllen wohl ihren Zweck ganz gut, doch beanspruchen sie ziemlich viel von dem in Laboratorien oft recht knapp zugemessenen Platze. Ich habe mir deshalb einen compendiösen Apparat verfertigen lassen, welcher sowohl als Dampftrockner und Ueberhitzer, event. auch als Dampferzeuger verwendet werden kann, dabei sehr handlich ist und wenig Platz beansprucht. Derselbe ist auf Taf. V abgebildet und besteht aus drei ineinander gesteckten Kupferblechcylindern, in welchen die von einem Bunsenbrenner ausgehende Hitze gezwungen ist, erst nach oben, dann nach unten und endlich wieder in die Höhe zu gehen — wie in der bekannten Glühvorrichtung von Hempel — wodurch man eine recht öconomische Wärmeausnutzung erhält. In zwei von den Cylindern gebildeten concentrischen Räumen sind zwei spiralförmig gebogene Kupfer- oder Messingrohre befestigt; die Windungen des einen haben einen kleinern,

die des andern einen grössern Durchmesser; beide sind hart verlöthet, so dass sie ein Rohr bilden. In Fig. 2 (Taf. V) ist der Gang der Feuergase durch einfache Pfeile, jener des Dampfes durch gefiederte Pfeile angegeben. Die Blechcylinder sowohl, als auch das Schlangenrohr sind mit Schrauben auf die Bodenplatte *F* befestigt; zu diesem Behufe macht das Rohr unten, wo es von dem weitern in den engern Durchmesser übergeht, $^3/_4$ Tour in horizontaler Ebene; hier sind nun drei Kupferblättchen *a* aufgelöthet, in denen die Schrauben von aussen befestigt werden. Cylinder *d* ist unten mit runden Löchern *o* versehen, welche den Feuergasen den Durchgang gestatten; oben wird er durch den Deckel *m*, in dem innen eine Asbestplatte *r* eingenietet ist, geschlossen. Von den Stellen *k*, *l*, *i* an, wo das Rohr die Wände durchbricht, sind letztere bis oben mit einem der Rohrdicke entsprechenden Spalt versehen, welcher dann durch den ebenfalls geschlitzten und einen Bajonettverschluss bildenden Deckel bedeckt wird; dies erläutert Fig. 7. Die äussre Wandung *C* ist zweckmässigerweise doppelt, nämlich nach innen noch mit einer Asbestplatte *p* belegt, die von einem Metallcylinder *f* gehalten ist. Sobald man die entsprechenden Schrauben löst, kann das Schlangenrohr sammt Cylinder *d* herausgenommen werden; letzterer ist aber nur dann aus den Windungen entfernbar, wenn die Löthung des Rohres aufgeschmolzen oder der obere Theil zwischen *l* und *k* gebogen wird.

Die zum Heizen dienende Lampe ist ein etwas grösserer horizontal gelegter Bunsenbrenner (er hat etwa den $1^1/_2$fachen Gasconsum als ein gewöhlicher), welcher sich an einem der drei Füsse wie an einem Stative auf und ab verschieben lässt.

Der Schornstein ist fest mit dem Brenner verbunden, er hat nach vorn eine Glimmerblattthür *h*[1]), welche sich entweder durch Verschieben oder im Charnier öffenbar einrichten lässt. Zum Zwecke leichter Luftregulirung ist die untere Kaminbasis sternförmig durchbrochen, in der Zeichnung *B*; eine ebensolche Scheibe ist darunter beweglich angebracht. Durch den schmalen Blechring *g* wird der Eintritt jeder falschen Luft bestmöglichst verhütet.

Will man den Apparat blos zum Erhitzen, von einer Dampfleitung entnommenen (oder in einer daneben stehenden Blechflasche erzeugten) Dampfes benutzen, so werden sowohl

---

[1]) Auch für gewöhnliche Brennerschornsteine ist es bequem, dieselben mit einem schmalen, fast die ganze Höhe einnehmenden Glimmerfenster versehen zu lassen.

an der Eingangs- als Ausgangsöffnung Spitzen von der Form Fig. 4, welche zum Befestigen der Schläuche dienen, angeschraubt.

An der Dampfaustrittsstelle ist es sehr empfehlenswerth noch die kleine, in Fig. 6 skizzirte Vorrichtung durch Verschraubung oder Verlöthung anzubringen, welche dazu dient, die Temperatur des Dampfes jederzeit sofort zu messen. Sie besteht in zwei unten geschlossenen, ineinander verschraubten Rohren, in deren Zwischenraum der Dampf circulirt. Das Thermometer wird in *T* (welcher Raum etwas Paraffin enthält) eingesteckt und mit Kork befestigt. Dieser ganze kleine Apparat steckt dann noch in einer Holz- oder Korkkapsel, um keine unnöthige Abkühlungsfläche zu bieten.

Soll mit dem Apparate zugleich auch der Dampf erzeugt werden, so wird zunächst in der Eingangsöffnung des Rohres bei *i* ein etwa 5 Cm. langes Stück zusammengerollten feinen Drahtnetzes oder ein Bündel loser Drähte in das Rohr gesteckt, welches dazu dient, bei dem einspritzenden Wasser das Leidenfrost'sche Phänomen zu verhindern. Durch dieses eingeschobene Drahtbündel wird auch die Bildung von Kesselstein im Rohr vermieden, wenn dasselbe so gestellt ist, dass die ganze Verdampfung auf diesem stattfinden muss; ist dasselbe stark incrustirt, so zieht man es heraus, wäscht es mit Säure oder ersetzt es durch ein anderes. Dann wird die Spitze Fig. 5 angeschraubt, die aus dem abgedrehten Gussstück *w* besteht, in welchem sich eine innere Spitze, zur Regulirung der Wassereinströmung, mittelst Schraube *y* und den drei Führungsansätzen *x* bewegen lässt. Auf *w* wird nach dem Ueberschieben der Schraubmutter *o* der Ring *b* aufgelöthet; das Wasser strömt durch das mit der Wasserleitung verbundene Mundstück *z* ein und gelangt als feiner Strahl in das erhitzte Schlangenrohr des Apparates. Die Schnelligkeit des Eintrittes muss nach dem gewünschten Dampfaustritt regulirt werden, was durch die Schraube *y*, welche ein sehr feines Gewinde hat, leicht erreichbar ist. Der Wasserleitungshahn muss sehr weit oder ganz geöffnet werden, damit der Wasserdruck bis in die Spitze wirkt. Will man Dampf verwenden, welcher eine Temperatur von über 200° hat, so ist es zweckmässig, an die Ausgangsröhre, welche auch die Form von Fig. 4 erhält, ein Bleirohr von entsprechender Länge anlöthen zu lassen und dieses direkt in die Flüssigkeit zu führen.

Selbstverständlich eignet sich dieser Apparat nicht blos zum Erhitzen von Dampf, sondern auch jeden anderen Gases, welches die Metalltheile nicht alterirt. Erhitzte Luft z. B.

kann man in vielen Fällen benutzen, um leicht zerbrechliche Glasapparate zu trocknen, um flüchtige Substanzen, die man nicht weiter auffangen will, aus Lösungen zu entfernen und zu anderen Zwecken mehr.

Einfacher wird der Apparat, wenn man eine der Spiralen weglässt und das untere Ende nur gerade nach oben führt; freilich verliert man dadurch ziemlich viel Heizfläche.

Ueber Chlorcarbonylsulfamyl;

vorläufige Notiz

von

H. Schöne.

Im Anschluss an meine Versuche [1]), über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf stickstoffhaltige organische Verbindungen habe ich die Untersuchung der diesem Aether analogen Verbindungen begonnen, welche Schwefel an Stelle von Sauerstoff enthalten. Zunächst wurde nach der Methode F. Salomon's [2]) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylmerkaptan das Chlorcarbonylsulfamyl: $CO\left\{\begin{matrix}Cl\\SC_5H_{11}\end{matrix}\right.$ ein stark lichtbrechendes, unangenehm riechendes Liquidum von 190°—195° Siedetemperatur dargestellt. Mit Ammoniakgas behandelt, liefert dasselbe neben Chlorammonium das in glänzenden Blättchen von 107° Schmelzpunkt krystallisirende Amidocarbonylsulfamyl: $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\SC_5H_{11}\end{matrix}\right.$. Anilin erzeugt mit dem Chlorid die entsprechende Anilidoverbindung (farblose, bei 67° schmelzende Nadeln). — Mit Harnstoff reagirt das Chlorid unter Bildung einer in kleinen Nadeln von 176° Schmelztemperatur krystallisirenden Verbindung:

$$CON_2H_3(COSC_5H_{11}).$$

Mit Untersuchung letzterer, sowie anderer, aus Derivaten des Harnstoffs mittelst Chlorcarbonylsulfamyl hervorgehender Körper bin ich beschäftigt und hoffe, bald ausführlich darüber berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1885.

---

[1]) Diese Journ. [2] 30, 122.
[2]) Das. [2] 7, 254.

Zur Erinnerung

an

Hermann Kolbe.

Die Zeit, in welcher Hermann Kolbe, dieser den Mitlebenden unerwartet schnell entrissene Forscher, seine über das gewöhnliche Maass menschlichen Wirkens weit hinaus gehende Thätigkeit entfaltete, liegt noch zu nahe, als dass man seine Leistungen, Alles das, was er der Wissenschaft errungen und als sicheren Besitz zugeführt hat, vollständig überblicken und richtig beurtheilen könnte. Erst allmählich werden die Zeitgenossen Hermann Kolbe's, insbesondere die jüngere chemische Generation, seine hervorragenden Verdienste um die Wissenschaft, welcher er seine ganze Kraft geweiht hatte, vollkommen würdigen lernen.

Trotz der grossen Schwierigkeiten, welche mit der Darlegung des Wirkens und Schaffens dieses Forschers verbunden sind, will ich dies versuchen, geleitet von dem redlichen Bestreben, ein möglichst getreues, dem Leben entsprechendes Bild des hervorragenden Mannes zu entwerfen. — Der Leser wird nicht viele biographische Einzelnheiten in den folgenden Blättern finden. Die von Kolbe frühzeitig erkorene Wissenschaft, die Chemie, war der Schwerpunkt seines Lebens, demgemäss bestand dieses Leben wesentlich aus Kämpfen um einzelne Gebiete dieser Disciplin, aus unablässigem Ringen und Streben nach Erkenntniss des inneren Zusammenhanges chemischer Erscheinungen. Die

Schilderung seines Lebens und Wirkens wird sich daher vorzugsweise mit seinen wissenschaftlichen Leistungen zu beschäftigen haben.

Die frühen Jugendjahre Hermann Kolbe's waren nicht dazu angethan, Keime, welche auf seine künftige wissenschaftliche Thätigkeit Bezug hatten, zu entwickeln. — In dem bescheidenen Pfarrhause zu Elliehausen bei Göttingen am 27. September 1818 geboren, wuchs er in ländlich-einfachen Verhältnissen auf. Den ersten Unterricht des Knaben leitete sein Vater, der Landgeistliche Carl Kolbe, ein ausserordentlich energischer Mann, dessen bestimmtes, fest in sich geschlossenes Wesen ganz besonders dem ältesten Sohne als Erbtheil zugefallen war. Die Mutter Hermann's war eine Tochter des Göttinger Professors der Anatomie Hempel.

Sein Elternhaus, welches i. J. 1826, in Folge der Versetzung des Vaters, nach Stöckheim in Hannover verlegt worden war, verliess H. Kolbe in seinem 14. Jahre. An Stelle des väterlichen Unterrichts trat der des Göttinger Gymnasiums. In den oberen Classen desselben fehlte es nicht an Gelegenheit, mit der damals in hoher Blüthe stehenden Universität in nähere Berührung zu kommen.

Der Zufall wollte es, dass der junge Schüler schon frühzeitig mit der Chemie Fühlung gewann, derart, dass sein Entschluss schnell reifte, sich derselben für das ganze Leben zu widmen. Er hat darüber folgende Aufzeichnung hinterlassen: „Im Sommer 1837 machte ich Bekanntschaft mit dem jungen von Knesebeck, welcher mit mir das Gymnasium besuchte. Derselbe besass als Gymnasiast tüchtige naturwissenschaftliche, besonders chemische Kenntnisse, die er dem Verkehr mit Bunsen (damals Privatdocent in Göttingen) verdankte, und hatte im Gartenhaus seines Vaters (vor dem Groner Thore) ein kleines Laboratorium sich eingerichtet. Durch v. Knesebeck wurde ich zuerst mit chemischen Erscheinungen und Vorgängen bekannt gemacht, von deren Existenz, wie überhaupt von der Chemie, ich bis

dahin keine Ahnung hatte. Diese Bekanntschaft wurde für die Wahl meines künftigen Berufes entscheidend."

Ausser mit dem jungen v. Kuesebeck, welcher von einem frühen Tode, in Folge unvorsichtigen Opiumgenusses, ereilt wurde, verkehrte H. Kolbe viel mit seinem Altersgenossen, W. Planck (jetzt Professor in München), welcher ebenfalls das Gymnasium zu Göttingen besuchte; beide blieben dauernd befreundet.

Universitätsjahre 1838—1842.

Im April 1838 bezog Kolbe, nach gut bestandenem Maturitätsexamen, als stud. chemiae die Universität Göttingen, um alsbald unter Wöhler's anregender Leitung die chemischen Studien zu beginnen, zu denen sich eifriger Besuch physikalischer und mineralogischer Vorlesungen, sowie der Praktica von Listing und Hausmann gesellte.

Das erste Ergebniss seiner praktisch-chemischen Thätigkeit war ein kleiner, in Liebig's Annalen[1]) erschienener Aufsatz: „Ueber die Zusammensetzung des Getreidefuselöle"; er wies in diesem Abfallprodukte bis dahin übersehene Gemengtheile nach und bethätigte eine scharfe Beobachtungsgabe.

In Erinnerung an diese Zeit erzählte Kolbe gern, dass Wöhler die von dem jungen Studenten der Chemie überreichte erste Niederschrift jener Beobachtungen scharf kritisirt und den Autor veranlasst habe, die in selbstgefälliger Breite abgefasste Abhandlung gehörig abzukürzen und nur die Thatsachen in ungezwungener, klarer Weise darzulegen.

Für diesen erzieherischen Einfluss, welchen Wöhler hier, wie im praktischen Unterricht ausübte, ist Kolbe ihm sein Lebelang dankbar geblieben. Er begann, Kritik an sich selbst zu üben, bestrebte sich insbesondere, seinen Stil zu verbessern und abzurunden, sowie seine Ausdrucksweise präcis zu gestalten und zugleich zu vertiefen. — Die in der

[1]) Bd. 41, 53 (1842).

nächsten Zeit von ihm veröffentlichten Abhandlungen legen von diesem Streben nach Vervollkommnung Zeugniss ab.[1])

Marburg 1842—1845.

Im Herbst 1843 erlangte Kolbe in Marburg, wohin er ein Jahr zuvor als Assistent Bunsen's übergesiedelt war, die philosophische Doctorwürde auf Grund einer Dissertation, welche den Titel: „Ueber die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff" führt.[2]) Ein Theil der in derselben niedergelegten Beobachtungen ist in demselben Jahre in Liebig's Annalen[3]), ein anderer Theil mit ganz wesentlichen Ergänzungen zwei Jahre später ebendaselbst[4]) unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen" veröffentlicht worden. Diese drei Publicationen mögen hier zusammen kurz besprochen werden.

Den Ausgangspunkt für die zahlreichen werthvollen Beobachtungen Kolbe's bildet das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gegen Chlor. Er zeigt, dass das Chlor den Schwefel des Schwefelkohlenstoffs verdrängt, und zwar in der Hitze vollständig, in der Kälte zunächst nur zur Hälfte, so

---

[1]) Ein an seinen Vater gerichteter Brief, den Kolbe einem Abzug seiner, in den Annalen, Bd. 54, abgedruckten Abhandlung beigefügt hatte, lässt diese Bemühungen des jungen Mannes klar erkennen; es heisst darin: „Ich hoffe, Du wirst bemerken, dass sich mein Stil bedeutend gebessert hat. Die Darstellung, welche bei solchen Gegenständen nie elegant sein kann, lässt zwar noch Manches zu wünschen übrig, aber ist um vieles besser, als in meiner Dissertation. Ich habe mir Bunsen zum Vorbild genommen, der von allen deutschen Chemikern anerkannt am besten schreibt." — Kolbe pflegte seinen Schülern, wenn sie anfingen, selbständig zu denken und zu experimentiren, die Abhandlungen Bunsen's über die Kakodylverbindungen, sowie die Arbeit Liebig's und Wöhler's über das Radikal der Benzoësäure, als Vorbilder, zur häufigen Lectüre zu empfehlen (vergl. dies. Journ. [2] 23, 306 Anm.).

[2]) Das mündliche Examen hatte Kolbe am 28. October genannten Jahres zu bestehen.

[3]) Bd. 45, 41, wo der Verfasser als Heinrich Kolbe aufgeführt ist.

[4]) Bd. 54, 145.

dass im ersteren Falle „Kohlensuperchlorid“: CCl_4, im letzteren das dem Kohlenoxychlorid entsprechende Kohlensulfochlorid: $CSCl_2$ erzeugt wird. Die Darlegung der Entstehungsweise dieser Körper ist überaus klar; ganz bestimmt wird die Vertretung des Schwefels durch die äquivalente Menge Chlor betont. Man denkt vielleicht hierbei, Kolbe huldige den Ideen der damals florirenden Substitutionstheorieen; dem ist jedoch nicht so. Der Einfluss der Lehre von Berzelius erhellt daraus, dass er die Interpretation des Kohlensulfochlorids, als einer Doppelverbindung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenchlorid, $CS_2 + CCl_2$, der einfacheren vorzieht.

Von besonderer Bedeutung für die Richtung seiner ferneren Arbeiten und für seine Auffassungsweise chemischer Verhältnisse überhaupt war die Untersuchung[1]) des durch Einwirkung feuchten Chlors auf Schwefelkohlenstoff erzeugten Körpers, welcher — nachdem seine Bezeichnung sich vielfach geändert hat, jetzt den rationellen Namen: Trichlormethylsulfonchlorid führt. Damals (1845) ist Kolbe, sich an eine Idee Gmelin's anlehnend, geneigt, dies Chlorid als Doppelverbindung $CCl_2 . SO_2$[2]) zu betrachten, und bezeichnet es demgemäss als „schwefligsaures Kohlensuperchlorid“. Mit dieser Auffassung, welche der von Berzelius nahe stand, liessen sich die Entstehungsweisen, sowie Umwandlungen dieses Körpers ungezwungen erklären: Grund genug, derselben vor anderen den Vorzug einzuräumen.

Die Zersetzung dieser Verbindung mittelst Kali führte Kolbe zur Entdeckung der Trichlormethylsulfonsäure, welche er Chlorkohlenunterschwefelsäure nannte und als mit Trichlormethyl gepaarte Unterschwefelsäure interpre-

---

[1]) Vergl. besonders die Abhandlung Ann. Chem. Pharm. 54.

[2]) In den ersten Abhandlungen Kolbe's begegnen wir den mit Querstrich versehenen Symbolen für Wasserstoff und Chlor, wodurch bekanntlich — nach Berzelius' Vorschlage — angezeigt werden sollte, dass diese Elemente als Doppelatome in den Verbindungen fungiren. Später werden die Striche fortgelassen, damit aber statt der Atomgewichte für Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel die Aequivalente (C = 6, O = 8, S = 16) eingeführt.

tirte: $\overline{H}O + C_2\overline{Cl}_3 . S_2O_5$. Ueber den grossen Einfluss, welchen die sogen. Paarlinge (z. B. Trichlormethyl, Methyl u. a.) auf den Charakter der Verbindungen, mit denen sie gepaart sind, ausüben, spricht er sich sehr bestimmt im Gegensatz zu Berzelius aus, welcher dem Paarling keine wesentliche Rolle zuerkennt.[1])

Durch genaue Untersuchung des Verhaltens der Trichlormethylsulfonsäure erkennt Kolbe deren Analogie mit der Trichloressigsäure, und dieser Gedanke hat die reichsten Früchte getragen. Letztere Säure ist für ihn Chlorkohlenoxalsäure: $\overline{H}O + C_2\overline{Cl}_3 . C_2O_3$. Gleichwie diese durch kräftige Reductionsmittel in Methyloxalsäure, d. i. Essigsäure, umgewandelt wird, so geht die obige Chlorkohlenunterschwefelsäure in die Methylunterschwefelsäure (Methylsulfonsäure) über. Ferner gelingt es Kolbe, durch successive Entziehung von Chlor aus seiner Chlorkohlenunterschwefelsäure die zwei, resp. ein Atom Chlor enthaltenden Zwischenglieder darzustellen.

In derselben Abhandlung berichtet er über eine künstliche Bildungsweise der Trichloressigsäure aus dem sogen. Einfach-Chlorkohlenstoff ($C\overline{Cl}$), welcher durch Chlor bei Gegenwart von Wasser partiell in die genannte Säure übergeführt wird. Da jener Chlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff, dieser aber aus den ihn zusammensetzenden Elementen hervorgeht, da ferner die Trichloressigsäure leicht in Essigsäure umzuwandeln ist, so war mit jener Reaction die vollständige Synthese letzterer durchgeführt. Eine synthetische Beobachtung von gleicher Tragweite war seit der epochemachenden Entdeckung Wöhler's, dass Harnstoff sich künstlich darstellen lasse, in der chemischen Literatur nicht verzeichnet.

Man geht nicht fehl, wenn man behauptet, dass in dieser Abhandlung Kolbe's, auf deren Einzelnheiten nicht näher eingegangen werden soll, die Keime seiner späteren Auffassung der Carbon- und der Sulfonsäuren sichtlich enthalten sind. Die Annahme, dass Methyl in der Essigsäure, sowie

[1]) Vergl. namentl. Ann. Chem. Pharm. 54, 156.

in der „Methylunterschwefelsäure" als Paarling fungire, war der erste Schritt zu der so wichtigen Erkenntniss von der Rolle, welche Methyl und analoge Radicale in den organischen Säuren spielen.

Somit kann die erste grössere Untersuchung Kolbe's mit vollem Rechte als grundlegend bezeichnet werden. Seine fernere Entwicklung ist ohne genaue Kenntniss derselben nicht völlig zu verstehen. — Von Kolbe's Gabe, scharf zu beobachten und seine Wahrnehmungen klar und präcis, sowie in übersichtlicher Anordnung mitzutheilen, legt die besprochene Abhandlung trefflich Zeugniss ab. Sie bekundet auch seine selbständige Auffassungsweise. Von den Ansichten Berzelius', zu dem er, als dem grössten Meister seiner Wissenschaft, in tiefster Verehrung aufsah, wich er in dem einen Punkte vollständig ab, dass er die Substitution des Wasserstoffs organischer Verbindungen durch Chlor rückhaltslos zugestand.

Auf die drei in Marburg verlebten Jahre blickte Kolbe gern zurück. Als Assistent Bunsen's hatte er dem anregenden Wesen dieses von ihm hochverehrten Mannes ausserordentlich viel zu verdanken, wie er oft und mit Vorliebe betonte. Kolbe hatte nicht nur den Unterricht der Praktikanten zu überwachen, auch die Vorbereitung der Vorlesungen Bunsen's lag ihm ob, so dass er gewiss nicht ohne Mühe die Zeit zu seinen eignen Untersuchungen fand. Trotzdem gelang es ihm, Mussestunden zu erübrigen, in welchen er Mulder's (in holländischer Sprache abgefasste) physiologische Chemie in's Deutsche übersetzte.[1])

London 1845—1847.

Durch Bunsen's Vermittelung und auf sein Zureden ging Kolbe im Herbst 1845 als Assistent Lyon Playfair's nach London. Specielle Veranlassung dazu lag in dem Wunsche des Letzteren, mit Hülfe eines zuverlässigen, mit

[1]) Bei Fr. Vieweg u. Sohn (Braunschweig 1844) erschienen.

der Gasanalyse vertrauten Chemikers Untersuchungen von Schlagwettern auszuführen. Dieser Aufgabe[1]) unterzog sich zunächst Kolbe, welcher die damals noch kaum bekannten, classischen gasometrischen Methoden Bunsen's hatte entstehen sehen und mit allen Einzelheiten derselben bekannt war.

Gleichzeitig begann er seine denkwürdigen Untersuchungen über die Wirkungen des galvanischen Stromes auf organische Verbindungen. Die Macht der Elektricität sollte dazu dienen, die in diesen Körpern supponirten „näheren Bestandtheile oder zusammengesetzten Radicale" zu isoliren. Die wichtigen Entdeckungen eines Berzelius, Davy u. A. schwebten ihm vor Augen und ermuthigten ihn zu Hoffnungen, welche sich zum Theil verwirklichen sollten (s. w. u.)

Der Londoner Aufenthalt war in jeder Hinsicht bedeutungsvoll, da Kolbe mit hervorragenden englischen Forschern, Graham, Faraday u. A., in Berührung kam und mit jüngeren aufstrebenden Chemikern, namentlich mit E. Frankland, innige Beziehungen anknüpfte. Die Freundschaft, welche damals zwischen Letzterem und Kolbe geschlossen wurde, hat für die Wissenschaft die schönsten Früchte gezeitigt.

Beide Männer vereinigten sich zu gemeinsamer Arbeit, zunächst in Playfair's, dann in Bunsen's Laboratorium. Das erste Ergebniss derselben war die bedeutsame Beobachtung der Ueberführung der sogenannten Nitrile in Carbonsäuren[2]); daran schloss sich die Entdeckung des Kyanäthins.[3])

Diese Untersuchungen stehen unter sich, wie mit den Arbeiten Kolbe's über die Elektrolyse organischer Verbindungen in innigem Zusammenhange. Dieselben sind von gemeinsamen Ideen getragen, und zwar in der Absicht unternommen, eine Hypothese auf ihre Richtigkeit zu prüfen, die Annahme nämlich, dass in den Fettsäuren Kohlenstoff und

[1]) Die Ergebnisse seiner Analysen sind in den „Memoirs of the geolog. survey of Gr. Brit." 1, 460 veröffentlicht.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 65, 288.

[3]) Das. S. 269.

Wasserstoff enthaltende Radicale vorhanden sind, in der Essigsäure das Methyl, in der Propionsäure Aethyl u. s. f.

Beide Forscher lieferten den Nachweis, dass die Cyanverbindungen des Methyls, Aethyls, Amyls, durch Erhitzen mit Kalilauge unter Entbindung von Ammoniak in die Kalisalze von Fettsäuren übergeführt werden, welche die gleiche Anzahl Atome Kohlenstoff, wie die ursprünglichen Cyanide enthalten. Das Cyanmethyl liefert das Kalisalz der Essigsäure; durch Umwandlung einer Methylverbindung in letztere konnte daran, dass in dieser Säure Methyl als näherer Bestandtheil enthalten ist, nicht mehr gezweifelt werden. Ebenso wurde aus der Bildung von Propionsäure (welche damals den Namen Metacetonsäure führte) aus Cyanäthyl auf die Gegenwart von Aethyl in letzterer geschlossen u. s. f.

Gestützt auf ihre wichtigen Beobachtungen, nehmen die jugendlichen Forscher mit kühnem Griff Besitz von einem weitem Gebiete der organischen Chemie: sie erblicken in der von ihnen entdeckten Bildungsweise der Fettsäuren eine Stütze für die Annahme, dass dieselben mit Radicalen gepaarte Oxalsäuren seien. Der einfachsten Cyanverbindung, der Blausäure, entspreche die mit Wasserstoff gepaarte Oxalsäure, d. i. Ameisensäure, dem Cyanmethyl die Methyloxalsäure, d. i. Essigsäure, dem Benzonitril die Phenyloxalsäure = Benzoësäure, wie sich aus folgenden Formeln ergebe:

Cyanverbindungen		Wasserfreie Säuren	
Cyanwasserstoff	HC_2N	$H.C_2O_3$	Ameisensäure
Cyanmethyl	$C_2H_3.C_2N$	$C_2H_3.C_2O_3$	Essigsäure
Cyanäthyl	$C_4H_5.C_2N$	$C_4H_5.C_2O_3$	Metacetonsäure
Benzonitril	$C_{12}H_5.C_2N$	$C_{12}H_5.C_2O_3$	Benzoësäure.

Die Ueberführung der Cyanide in die entsprechenden Carbonsäuren gehört bekanntlich zu den am häufigsten ausgeführten Reactionen der organischen Chemie.

Durch die Hoffnung, aus den Säuren, resp. den Nitrilen, die in diesen Verbindungen supponirten Radicale abzuscheiden, ähnlich wie dies Bunsen mit dem Kakodyl geglückt war, wurden die Arbeiten Kolbe's „über die Elektrolyse

organischer Verbindungen"[1]), sowie seine mit Frankland gemeinsam veröffentlichte Untersuchung[2]) „über die Zersetzungsprodukte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium" angeregt.

In letzterem Falle erstrebten die beiden Forscher die Isolirung des Aethyls. Das Resultat ihrer Versuche war ein völlig unerwartetes: das durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl entstandene Gas erwies sich als mit dem Methyl gleich zusammengesetzt. Zugleich wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass sich ein Theil des Cyanäthyls unter Verdreifachung des Moleküls in eine Base, das sogenannte Kyanäthin, umwandelt.

War auf diese Weise die Abscheidung des Aethyls nicht geglückt, so wurde durch die Elektrolyse der Salze organischer Säuren das vorgesteckte Ziel erreicht. Bei der Zersetzung einer Lösung von essigsaurem Kali beobachtet Kolbe am positiven Pole das Auftreten von Methylgas und Kohlensäure, woraus der Schluss folgerecht gezogen wird, dass Methyl näherer Bestandtheil der Essigsäure ist. Mit der Annahme, dass letztere Methyloxalsäure sei, steht nach Kolbe's Ansicht ihre elektrolytische Zersetzung im Einklange; er deutet den Process folgendermassen: Die Essigsäure erleidet durch den secundär aus dem Wasser gebildeten Sauerstoff eine Oxydation in dem Sinne, dass sie in Kohlensäure und Methyl verwandelt wird, welche am positiven Pole erscheinen, während am negativen nur Wasserstoff (aus dem Wasser erzeugt) auftritt; ein kleiner Theil des Methyls geht in Methyloxyd über.[3])

Wie in der Essigsäure Methyl, so ist in der Valeriansäure, nach ihrem Verhalten bei der Elektrolyse, das Valyl (unser Butyl: C_4H_9) als näherer Bestandtheil enthalten. Kolbe definirt dieselbe als Valyloxalsäure.

Wenn wir auch heute wissen, dass das von ihm isolirte

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 69, 252; vorläuf. Mittheilung das. 64, 236 u. 339.

[2]) Das. 65, 269.

[3]) Diese letztere Angabe ist durch eine spätere Untersuchung (Kolbe u. Kempf, dies. Journ. [2] 4, 461 modificirt worden.

Methyl, wie sein Valyl, nicht die eigentlichen Radicale von der Zusammensetzung CH_3, resp. C_4H_9 sind, dass jene vielmehr ein doppelt so hohes Molekulargewicht besitzen, so ist der von Kolbe aus der nicht völlig richtig angenommenen Zusammensetzung gezogene Schluss, das Methyl sei näherer Bestandtheil (Radical) der Essigsäure, nichtsdestoweniger vollkommen zutreffend.

Diese Untersuchungen, welche mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verbunden waren, lassen Kolbe als den sicheren Beobachter erkennen, welchem Nebenumstände nicht entgehen, und welcher mit scharfem Blick die verschiedenen, bei der Elektrolyse sich abspielenden Reactionen zu entziffern versteht. Die reichen Erfahrungen, welche er schon früher bei Ausführung gasanalytischer Operationen gewonnen hatte, kamen ihm im Verlauf jener Untersuchungen trefflich zu Statten.

Einige der eben besprochenen, meist in London begonnenen Arbeiten wurden theils von Kolbe allein, theils in Gemeinschaft mit Frankland in Bunsen's Laboratorium zu Marburg ausgeführt, wo beide Forscher seit Frühjahr 1847 ihren Aufenthalt genommen hatten.

Braunschweig 1847—1851.

Aeussere Verhältnisse mögen die Veranlassung gewesen sein, dass Kolbe schon im Herbste 1847 nach Braunschweig übersiedelte. Das Anerbieten der berühmten Verlagsbuchhandlung: Fr. Vieweg & Sohn, die Redaction des von Liebig und Wöhler begründeten „Handwörterbuchs der Chemie" zu übernehmen, veranlasste ihn, Marburg zu verlassen.

Nur mit schwerem Herzen entschloss er sich, den ihm lieb gewordenen Experimentaluntersuchungen, durch welche er sich einen angesehenen Namen in der wissenschaftlichen Welt gesichert hatte, auf unbestimmte Zeit zu entsagen.[1]) Später gedachte übrigens Kolbe der in Braun-

[1]) Zeitweilig hat K., wie ich nachträglich erfahre, in Varrentrapp's Laboratorium gearbeitet.

schweig verlebten Zeit immer als einer durchaus erfreulichen. Die redactionelle Thätigkeit, welche ihn völlig in Anspruch nahm, führte Beziehungen und regelmässige Verbindungen mit fast allen namhaften Fachgenossen herbei; Freundschaften knüpften sich damals für das ganze Leben.

Kolbe selbst war eifriger Mitarbeiter an dem von ihm redigirten Handwörterbuch, wie viele, in theoretischer Hinsicht bedeutsame Aufsätze aus seiner Feder bezeugen; er schlug den Gewinn dieser Zeit, welche er wohl seine literarischen Lehrjahre nannte, nicht gering an, und mit Recht.

Ganz besonders erfreulich waren für Kolbe die geselligen Verhältnisse Braunschweigs, in erster Linie das gastfreie Haus des Herrn Eduard Vieweg; in diesem Manne lernte er zunächst den genialen Leiter der Verlagsbuchhandlung, bald seinen väterlichen Freund verehren. — Innige Freundschaft knüpfte sich damals zwischen Kolbe und Fr. Varrentrapp, welche Beide in regstem Verkehr bis an das leider frühe Ende des Letzteren blieben. — Die Schaar derer, mit welchen er damals verkehrte, ist stark zusammengeschmolzen; von diesen sei noch Professor Baumgarten (jetzt in Strassburg) genannt, welcher in jener Zeit die Deutsche Reichszeitung redigirte.

Wie schon bemerkt, sind in Braunschweig manche theoretisch wichtige Abhandlungen Kolbe's entstanden, zu denen insbesondere der in Liebig's Annalen (Bd. 75 u. 76) veröffentlichte Aufsatz: „Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale" gehört; es erscheint zweckmässig, diesen, sowie andere Aufsätze erst im Zusammenhange mit den später verfassten theoretischen Arbeiten zu beleuchten, um die Entwickelung der wichtigsten Ansichten Kolbe's schärfer hervortreten zu lassen.

Marburg 1851—1865.

Auf die Dauer konnte einen Mann, wie Kolbe, welcher gewohnt war, seine Ideen und Speculationen durch das Experiment zu prüfen, die ausschliesslich literarische Thätigkeit in Braunschweig nicht befriedigen. Die im April 1851 ganz überraschend an ihn gelangende Berufung nach Marburg an

Stelle Bunsen's, welcher damals nach Breslau übersiedelte, versetzte ihn in die Lage, im Laboratorium arbeiten und chemische Untersuchungen anregen zu können.

Kolbe, welcher die dornenvolle Bahn des Privatdocenten und ausserordentlichen Professors nicht beschritten hatte, war nun ordentlicher Professor der Chemie in Marburg. Das Erstaunen der dortigen älteren Universitätsmitglieder über den neuen Collegen, die Aufnahme, welche er — für sie ein homo novus — bei denselben fand, die kleinlichen Intriguen, welche gegen ihn angezettelt wurden: Alles das hat Kolbe öfters mit launigem Humor erzählt. Was für wissenschaftliche Leistungen der junge Gelehrte schon aufzuweisen hatte, das wussten die Meisten seiner Collegen nicht; erst allmählich würdigte man seine Bedeutung und erkannte, welchen Schatz die Universität an ihm besass.

Die ersten Jahre der Professur, welche er am 9. Mai 1851 officiell übernahm, weisen mehr Vorbereitungen und Anläufe zu neuen experimentellen Untersuchungen auf, als die Ausführung solcher. Alte Verpflichtungen, literarisch thätig zu sein, zumal Arbeit am chemischen Handwörterbuch, dessen Redaction er noch einige Jahre hindurch in Marburg leitete, sowie Vorarbeiten für sein ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, ferner die neuen Pflichten des academischen Lehrers nahmen seine Kräfte vollauf in Anspruch. Ungewohnt, Vorlesungen zu halten, fasste er diese Aufgabe nicht leicht auf. Der Unterricht der Praktikanten absorbirte ebenfalls seine Zeit.

Abgesehen von Versuchen über Cyanbenzoyl[1]) und der von ihm angeregten Untersuchung seines „ältesten Schülers" Gerland[2]) über Benzaminsäure sind aus dieser ersten Marburger Zeit keine grösseren Experimentalarbeiten zu verzeichnen. Hinsichtlich des Cyanbenzoyls sollte geprüft werden, ob dasselbe, gleich den Cyanverbindungen der Alkoholradicale (den „Nitrilen"), im Stande sei, die entsprechende Säure, die Benzoylcarbonsäure, zu liefern. Diese Versuche schlugen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 90, 62.
[2]) Das. 86, 143, und 91, 185.

zwar fehl[1]), jedoch wurde die wichtige Beobachtung der Umwandlung von Cyanbenzoyl in Benzaldehyd durch Reduction (mit Zink und Salzsäure) gemacht. Die Bildungsweise des letzteren führte Kolbe zu der Ansicht, die Aldehyde seien Wasserstoffverbindungen der Säureradicale. Jedoch warnt er vor allzu schnellen, aus dieser einen Beobachtung zu ziehenden Schlüssen, bevor nicht weitere experimentelle Beweise zu Gunsten einer solchen Annahme beigebracht seien.

Die Untersuchung Gerland's lieferte den Beweis, dass die sogenannte Benzaminsäure nicht zu den Aminsäuren gehöre, vielmehr als Amidobenzoësäure aufzufassen sei, welche er mittelst salpetriger Säure in die Oxybenzoësäure überführte. Die Deutung, welche Kolbe den Beziehungen dieser beiden Säuren zur Benzoësäure zu geben wusste, hat sich als richtig bestätigt. Gestützt auf diese Beziehungen, vermochte er einige Zeit später sofort den Zusammenhang der Milchsäure und des Alanins mit der Propionsäure, sowie den der Glycolsäure und des Glycocolls mit der Essigsäure zu erkennen.

Wenn wir auch Kolbe während der ersten Jahre seiner academischen Lehrthätigkeit nicht als productiven Experimentalchemiker kennen lernen, so war er doch literarisch und speculativ um so thätiger. Viele seiner Ideen, welche bald eine unerschöpfliche Quelle der schönsten Entdeckungen auf experimentellem Gebiete werden sollten, sind in jener Zeit entstanden oder haben sich damals vorbereitet. Hier ist der geeignete Platz, auf diese seine speculative Thätigkeit einzugehen und dabei zurückzugreifen auf seine schon früher, theils vereinzelt, theils im Zusammenhange geäusserten theoretischen Ideen. Hier gilt es auch, den Antheil Frankland's an der Entwicklung wichtiger Anschauungen zu besprechen.

Beide Männer blieben, wenn schon seit Herbst 1847 getrennt, in fortdauerndem, innigem Verkehre; ein jeder wirkte anregend auf den andern; es ist daher in manchen

---

[1]) Bekanntlich ist die Benzoylcarbonsäure erst neuerdings aus Cyanbenzoyl dargestellt worden.

Fällen schwierig, bestimmt anzugeben, ob eine Idee nur einem von ihnen oder beiden angehört.

Kolbe hat in seinem Aufsatze[1]): „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie" die Entstehung und allmähliche Läuterung seiner Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen in überaus fesselnder und klarer Weise erörtert. Mit Rücksicht auf diese Schrift braucht hier Manches nur kurz berührt zu werden.

Sein ganz besonderes Augenmerk hatte Kolbe von Anbeginn seiner wissenschaftlichen Thätigkeit auf die Constitution der organischen Säuren gerichtet; mit sicherem Blick erkannte er, wie schon bemerkt, die Analogie zwischen den Carbon- und den Sulfonsäuren. Die Deutung derselben, als mit Methyl und ähnlichen Radicalen gepaarter Oxalsäuren, resp. Unterschwefelsäuren befriedigte ihn jedoch bald nicht mehr. In seinen „Formeln" und „Gepaarte Verbindungen" betitelten Aufsätzen des Handwörterbuchs der Chemie, III. Bd. S. 177 u. 442 (1848), findet sich zuerst die Idee ausgesprochen, dass die Fettsäuren Sauerstoffverbindungen der mit dem Doppeläquivalent Kohlenstoff: C_2 verbundenen Radicale Wasserstoff, Methyl, Aethyl etc. seien; die Essigsäure beispielsweise enthalte als näheren Bestandtheil einen ähnlich constituirten Atomcomplex, wie die Kakodylverbindungen. Dem Kakodyl, welches hier zuerst als mit zwei Methylradicalen gepaartes Arsen interpretirt wird, entspricht das sogenannte Acetyl der Essigsäure: $C_2H_3\hat{}C_2$ (nicht zu verwechseln, mit dem heute Acetyl genannten Radical, welches Kolbe als Acetoxyl bezeichnete).

Kolbe sprach schon damals den wichtigen Gedanken aus, dass in dem Acetyl der Essigsäure: $C_2H_3\hat{}C_2$ „das Glied C_2 ausschliesslich den Angriffspunkt der Verwandtschaft für Sauerstoff bildet, das Methyl gewissermassen nur ein Anhängsel ist." Letztere Idee, an Berzelius' Lehre von den Paarlingen erinnernd, wird durch den Hinweis begründet,

---

[1]) Derselbe ist in diesem Journal in vier Abtheilungen veröffentlicht: [2] **23**, 305, 353, 497 u. **24**, 374, sodann als besonderer Abdruck unter obigem Titel bei J. A. Barth (Leipzig) erschienen.

dass es für die Natur der Säuren nicht wesentlich sei, ob Wasserstoff oder Methyl, Aethyl etc. mit jenem Gliede C_2 gepaart sind.

Dass aber Kolbe in wesentlichen Punkten die Anschauungsweise von Berzelius verlassen hatte, ergiebt sich schon daraus, dass er zwischen Paarlingen und Radicalen keinen Unterschied macht und, wie oben schon erwähnt, die Substituirbarkeit des elektropositiven Wasserstoffs durch elektronegative Elemente oder zusammengesetzte Radicale zugiebt.

Die in den genannten Aufsätzen nur skizzirten, doch aber deutlich genug ausgesprochenen Ideen führt Kolbe in der für jene Zeit höchst wichtigen Abhandlung: „Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale"[1]) näher aus und zeigt durch seine Darlegungen, wie weit er in der Erkenntniss der chemischen Constitution organischer Verbindungen seinen Zeitgenossen vorausgeeilt war. Man braucht in seinen Formeln, durch welche bestimmte Gedanken ausgedrückt sind, nur die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefeläquivalente durch die Atomzeichen zu ersetzen, um die heute üblichen Formeln zu erhalten.

Kolbe gestaltete in dieser Abhandlung die ältere Radicaltheorie, welche sich in unauflöslichen Widerspruch mit den Thatsachen gesetzt hatte, zu einer lebensfähigen Lehre um, welche ihm bei seinen ferneren Speculationen und experimentellen Untersuchungen als sichere Führerin gedient hat.

Ueber diesen Umwandlungsprocess hat er sich, indem er die durch seine in Rede stehenden Abhandlungen gewonnenen Ergebnisse zusammenfasste, so bestimmt ausgesprochen, dass ich am besten seine eigenen Worte hier folgen lasse um so mehr, als dieselben sich in der zu wenig gekannten Einleitung zu dem Werke: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg und die seit 1859 darin ausgeführten Untersuchungen"[2]) finden.

In dem „Die chemischen Untersuchungen" betitelten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 75, 211 u. 76, 1.

[2]) Erschienen 1865 bei Fr. Vieweg u. Sohn.

Capitel heisst es S. 31: „An die Berzelius'sche Paarlingstheorie mich anlehnend, und die inzwischen fast unwiderleglich bewiesene folgewichtige Hypothese mich stützend, dass die Essigsäure Methyl als näheren Bestandtheil fertig gebildet enthält, habe ich damals[1]) folgende Grundsätze ausgesprochen:

Dass in den Acetylverbindungen ein Acetylradical wirklich existirt, dass dieses jedoch nicht vier gleichwerthige Atome Kohlenstoff enthält, sondern dass es aus zwei Atomen Kohlenstoff und einem Atom Methyl als dessen Paarling zusammengesetzt ist, worin jene beiden Kohlenstoffatome ausschliesslich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors etc. bilden;

dass in gleicher Weise die übrigen fetten, wie auch die aromatischen Säuren constituirt sind;

dass ferner auch die bis dahin als gepaarte Unterschwefelsäuren betrachteten Säuren eine ähnliche Constitution besitzen, nämlich als Oxydhydrate gepaarter Schwefelradicale zu betrachten sind, welche dieselben Alkoholradicale als Paarlinge enthalten, die in den fetten und aromatischen Säuren als solche auftreten;

dass in den Paarlingen aller dieser Verbindungen Wasserstoffatome durch Chlor, Untersalpersäure etc. ohne Auflösung der Atomgruppen ersetzt werden können;

dass endlich auch das Kakodyl und die von Frankland ntdeckten Organometalle zu jener Classe gepaarter Radicale gehören."

Aus den Ideen dieser grundlegenden, theoretisch-chemischen Arbeit (in Liebig's Annalen Bd. 75 und 76) haben sich die Ansichten entwickelt, welche in einer Abhandlung im Jahre 1859 zusammengefasst und mustergültig dargelegt sind. Die allmähliche Entstehung der fundamentalen Auffassung, dass die organischen Verbindungen Abkömmlinge der anorganischen sind, und zwar die Carbonsäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone Derivate der Kohlensäure, die Sulfonsäuren und Sulfone solche der Schwefelsäure u. s. w., hat

[1]) In den oben citirten Abhandlungen.

Kolbe in der oben citirten Einleitung, sowie in seiner Schrift: „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie“ deutlich und objectiv geschildert. Während ich auf die letztere verweise, kann ich mir nicht versagen, aus jener einige Sätze mitzutheilen, welche beweisen, wie offen und rückhaltlos er das Verdienst Frankland's anerkennt und eigene Schwächen eingesteht. Zugleich verbreiten seine Erörterungen hellstes Licht über die Entstehung der heutigen Ansichten von der Sättigungscapacität der Elemente; bezüglich der Einzelheiten dieser Frage, welche er besonders eingehend in der „Entwicklungsgeschichte etc.“ behandelt hat, sei auf diese Schrift verwiesen.

Auf Seite 32 oben genannter Einleitung ist zu lesen: „Eine grosse Schwäche jener Hypothese der gepaarten Radicale bestand in der unklaren Vorstellung von der chemischen Verbindungsweise der sogenannten Paarlinge. Es ist Frankland's Verdienst, hierüber zuerst Licht verbreitet, und damit zugleich den Begriff der Paarung ganz beseitigt zu haben, indem er erkannte, dass den einzelnen Elementen bestimmte Sättigungscapacitäten zukommen.“

Im Folgenden legt Kolbe das Verdienst, welches sich Frankland um die Erkenntniss der Valenz erworben hat, näher dar an den organischen Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen und fasst das Ergebniss dieser Betrachtungen zusammen in den Satz: „Frankland folgerte aus jenen und andern Beobachtungen ähnlicher Art, dass die Affinität eines Elementes stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome (einatomiger Radicale) ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt wird.“

„In diesem Satze liegt die erste Andeutung der Ideen über die Atomität der Elemente und die Beziehungen der organischen Verbindungen zu den unorganischen, welche wir, nachdem wir uns über die Bedeutung desselben verständigt und geeinigt hatten, längere Zeit zusammen verfolgten, und noch ehe unsere gemeinschaftlichen Versuche zu einem fertigen Resultat geführt hatten, im Jahre 1856 in der 1857 in den Annalen der Chemie Bd. 101, S. 257 abgedruckten Abhandlung veröffentlichten.“

Zwei Jahre bevor die letztere erschien, hatte sich Kolbe in dem i. J. 1855 im Handwörterbuch (Bd. VI, S. 802) veröffentlichten Aufsatze: „Radicale" über die Sättigungscapacität der Elemente sehr bestimmt geäussert; in demselben finden wir zuerst die Essigsäure als Methylkohlensäure definirt, und zwar die wasserfrei gedachte Säure als Kohlensäure: C_2O_4, worin ein Sauerstoffäquivalent durch Methyl ersetzt ist.

Wie dieser Gedanke sich weiter entwickelt hat, das lehrt zunächst die schon citirte Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. Bd. 101), und insbesondere die grössere in Liebig's Annalen Bd. 113 veröffentlichte, deren oben gedacht wurde. Von Interesse ist Kolbe's Aeusserung (in der mehrmals herangezogenen Einleitung S. 33), durch welche klar wird, wie er zu jener Auffassung gelangte, und in welcher auch das von ihm und Frankland gemeinsam entworfene Programm ihrer Arbeiten enthalten ist: „Wir theilten die Ueberzeugung, dass ähnlich wie die Kakodylsäure als Arsensäure aufzufassen ist, worin zwei Atome Methyl die Stelle von zwei Atomen Sauerstoff einnehmen, wie das Aethylzinnoxyd eines der beiden Sauerstoffatome des Zinnoxyds durch Aethyl ersetzt enthält, und wie endlich nach Hofmann's Entdeckungen die organischen stickstoffhaltigen Basen auf das unorganische Ammoniak zu beziehen sind, so auch in der Kohlensäure Substitutionen des Sauerstoffs durch Alkoholradicale müssen bewerkstelligt werden können. Wir zweifelten nicht, dass es uns gelingen werde, die Kohlensäure und das Chlorkohlenoxyd durch geeignete Behandlung mit Zinkmethyl in Essigsäure und Aceton zu verwandeln, und in gleicher Weise auch im Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff Schwefel resp. Chlor durch Alkoholradicale zu ersetzen. Wir hatten uns damals in diese Versuche getheilt: Frankland übernahm es, den Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff, ich, die Kohlensäure und das Chlorkohlenoxyd in jener Richtung zu prüfen."

Denselben Gedanken, dass durch Ersatz von Sauerstoff der Kohlensäure mittelst Alkoholradicalen die Carbonsäuren (resp. Acetone) entstehen werden, hat Kolbe

in einer Gelegenheitsschrift[1]: „Ueber die chemische Constitution organischer Verbindungen" sehr klar ausgesprochen und daraus die weitgehendsten Folgerungen bezüglich anderer organischer Körper gezogen, welche er, gleich den Carbonsäuren und Acetonen, als Abkömmlinge unorganischer Verbindungen betrachtet. Er berichtet in dieser Schrift über verschiedenartige Versuche, die Fettsäuren aus der Kohlensäure zu erzeugen, und dadurch die Richtigkeit seiner Ideen über ihre Constitution zu beweisen. Ehe Wanklyn die Entstehung von propionsaurem Natron aus Kohlensäure und Natriumäthyl entdeckte, war es Kolbe gelungen, ebenfalls ein Salz der Propionsäure aus nascirendem Zinkäthyl und kohlensaurem Kali, wennschon in geringen Mengen, zu gewinnen (vergl. S. 21 der obigen Schrift).

Charakteristisch für seine Auffassung sind folgende Sätze (S. 10 der oben genannten Schrift): „Wenn man diese Betrachtungen fortsetzt, so gelangt man zu einer ganz neuen Anschauung der Verbindungsverhältnisse der Elemente in der organischen Natur, und namentlich der Beziehungen der organischen Stoffe zu den einfachen unorganischen. Es lässt sich gegenwärtig deutlicher denn je das Irrige der von vielen Chemikern getheilten Ansicht erkennen, die ich schon früher bekämpft habe, dass nämlich die gesammten organischen Verbindungen auf drei Typen, Wasserstoff, Wasser und Ammoniak zu beziehen seien. Will man die organischen Verbindungen mit den unorganischen vergleichen und auf solche Typen zurückführen, so muss man ebenso viele Typen annehmen, als Verbindungen einer Gattung, z. B. Sauerstoffverbindungen der einzelnen Elemente existiren."

Kolbe erklärt sich hier, wie auch in dem im Jahre 1865 geschriebenen Aufsatze[2]: „Ueber die realen Typen der organischen Chemie" ganz bestimmt gegen die Annahme weniger formaler Typen. Von Andern ist, trotz seiner

[1]) „Der Wetterauer Gesellsch. f. Naturkunde zur Feier ihres 50jährigen Bestehens am 11. August 1858 im Namen der Marburger Naturforschenden Gesellschaft."

[2]) Die Untersuchungen des Marburger Laboratoriums, S. 515, auch abgedruckt in diesem Journ. [2] 28, 440.

Proteste, wiederholt behauptet worden, er stehe auf dem Boden der Gerhardt'schen Typentheorie.

Wie wenig aber Kolbe's Ansichten mit dieser schematisirenden Richtung jener Zeit gemein haben, wie tief er vielmehr, statt an der Oberfläche chemischer Erscheinungen stehen zu bleiben, seinen Blick in die Constitution der organischen Verbindungen eindringen liess, und wie weit er somit den Anhängern jener Typenlehre vorauseilte, das ergiebt sich auf's Bestimmteste aus seiner, im September 1859 vollendeten Abhandlung[1]): „Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper."

Dieselbe enthält den in allen Theilen vollendeten Ausbau seiner früher theils aphoristisch, theils schon ausführlicher erörterten theoretischen Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen. Da diese Abhandlung leicht zugänglich ist und Allen, welche sich mit der Geschichte der theoretischen Chemie beschäftigt haben, bekannt sein wird, so seien hier nur die wichtigsten Ergebnisse von Kolbe's Speculationen zusammengefasst.

„Die organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge anorganischer Verbindungen und aus diesen, zum Theil direct, durch wunderbar einfache Substitutionsprocesse entstanden." Dieser Satz ist die Quintessenz der Kolbe'schen Ideen, welche in jenem Aufsatze mit überzeugender Klarheit dargelegt und begründet werden.

Von der Kohlensäure, resp. deren hypothetischem Hydrat, leiten sich nach ihm die Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren und Alkohole ab. Hier findet man bestimmte, heute noch zutreffende Definitionen, an denen nicht zu deuteln ist. Man braucht nur die von ihm erläuterten Formeln, in welchen Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel als Aequivalente ($C = 6$, $O = 8$, $S = 16$) fungiren, näher zu betrachten oder statt der letzteren Atome einzuführen, um zu erkennen, dass Kolbe, im Gegensatz zu den hervorragenden Anhängern

[1]) Ann. Chem. Pharm. 113, 293.

der Typentheorie, die chemische Constitution genannter Körperklassen scharf erfasst und präcis definirt hatte. Darauf, dass die Formeln chemischer Verbindungen unzweideutige Ausdrücke bestimmter Gedanken seien, legte er von jeher den grössten Werth.

Wie sicher sein Blick gewesen, ergiebt sich aus seinen Erörterungen über die Constitution der Alkohole. Die Ableitung des Aethylalkohols aus dem Kohlensäurehydrat, wie andererseits aus dem Methylalkohol, und die klare Erkenntniss der Beziehung jenes Alkohols zu der Essigsäure befähigt ihn zu Ausblicken in noch unbetretene Gebiete: er prognosticirt die Existenz der secundären und der tertiären Alkohole (s. w. u.).

Die Interpretation der Fettsäuren führt ihn ferner zu der richtigen Deutung der Di- und Tricarbonsäuren, welche von ihm in gleicher Weise aus 2, resp. 3 Mol. Kohlensäurehydrat durch Eintritt zwei- und dreiatomiger Radicale abgeleitet werden, wie jene aus 1 Mol. des letzteren durch Aufnahme einwerthiger Radicale.

Mit welcher Sicherheit Kolbe die Constitution der Oxy- und der Amidosäuren schon längere Zeit vor Abfassung der in Rede stehenden Abhandlung erkannt und durch Experimentaluntersuchungen festgestellt hatte, das soll weiter unten erörtert werden.

Die den Carbonsäuren parallel laufenden Sulfonsäuren, die Di- und Trisulfonsäuren, sowie die Sulfone werden von ihm als Abkömmlinge der Schwefelsäure gedeutet, die letzteren als Analoga der Ketone betrachtet, die Carbonsulfonsäuren als Derivate der Kohlen- und Schwefelsäure aufgefasst: Ansichten, welche seitdem allgemeine Annahme gefunden haben.

Die in das Ganze, einem rothen Faden gleich, eingewebte Idee, dass man die organischen Körper aus den unorganischen ableiten müsse, wird schliesslich an den wichtigsten Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen, sowie den Organometallen durchgeführt.

Die denkwürdige Abhandlung, deren wesentlicher Inhalt im Obigen dargelegt ist, schliesst mit dem Satze: „Indem

wir so alle organische chemische Körper auf die unorganischen Verbindungen des gemeinschaftlichen, einfachsten Stammradicals zurückführen, bauen wir uns die Brücke, über welche fortschreitend wir allmählich und sicher zur richtigen Erkenntniss von der Zusammensetzungsweise auch der complicirtesten chemischen Verbindungen der organischen Natur gelangen werden, wohingegen die Bemühungen derjenigen, welche alle jene Verbindungen allein von den vier Typen: Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak ableiten, von Verbindungen, die mit der Mehrzahl der organischen Körper auch nicht entfernt in einem natürlichen Zusammenhange stehen, blos zu einem todten Schematismus geführt haben." Kolbe warnt hier wiederum vor unfruchtbarem Schematisiren und hat nie aufgehört, auf die Gefahren des letzteren mit Nachdruck hinzuweisen.

Welcher grosse Unterschied besteht doch zwischen seinen inhaltreichen rationellen Formeln der organischen Verbindungen und den schematischen der Typentheorie! Seine klare Erkenntniss von der Constitution der wichtigsten organischen Körper machte das fernere Bestehen der Gerhardt'schen Typenlehre unmöglich. Er hat in vollem Sinne des Wortes den Typikern die Augen geöffnet dadurch, dass er mit Frankland ihnen den Schlüssel zur Erkenntniss der chemischen Constitution lieferte. Denn allen seinen Darlegungen über die Zusammensetzung der Säuren, Ketone, Aldehyde etc. lag die Idee der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ebenso zu Grunde, wie seinen Erörterungen über die Sulfonsäuren und Sulfone die Auffassung, dass der Schwefel darin sechswerthig fungirt etc.

Dass Frankland und, nächst diesem, Kolbe die Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente ausgebildet haben, speciell Kolbe die Valenz des Kohlenstoffs erkannt hat, dafür ist von ihm selbst der Beweis[1]) so bestimmt erbracht worden, dass eine nähere Begründung dieses Ausspruchs, zumal

---

[1]) In seiner Schrift: „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie."

unparteiische Beurtheiler das Gleiche anerkannt haben, hier nicht erforderlich scheint.

Die in jene Zeit (von 1859 an) fallenden experimentellen Untersuchungen Kolbe's, über welche jetzt zu berichten ist, stehen untereinander in einem organischen Zusammenhange und haben den theoretischen Ansichten, welche in der zuletzt kurz besprochenen Abhandlung zu einem schönen Ganzen abgerundet sind, zur kräftigsten Stütze gedient.

Wesentlich unterstützt wurde er bei Ausführung seiner Ideen und Arbeiten durch eine Reihe vortrefflicher Schüler, welche, in den Gedankengang ihres Lehrers eingeweiht, mit ihm vereint und unter seiner Leitung schöne Erfolge erzielten. Zunächst mögen die Namen: Griess, Lautemann, Schmitt und Ulrich genannt werden.

Ganz eigenartig, ja für jene Zeit einzigartig stehen die Untersuchungen[1]) Kolbe's da, welche er in den Jahren 1859 und 1860 (zum Theil in Gemeinschaft mit Lautemann und Ulrich) zur Aufklärung der Constitution und Basicität der Milchsäure ausgeführt hat. Letztere wurde von Wurtz, welcher dieselbe gerade damals zum Gegenstand einer sorgfältigen experimentellen Untersuchung gemacht hatte, zu den zweibasischen Säuren gezählt, von den Anhängern der Typentheorie dem doppelten Wassertypus untergeordnet und folgendermassen formulirt: $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Damit war man in der Erkenntniss der Constitution dieser Säure kaum vorwärts gekommen; die wichtigen Beziehungen derselben zu andern Verbindungen blieben unerklärt oder wurden unrichtig interpretirt.

Auf Grund experimenteller Beobachtungen, theils der von Wurtz, theils eigener vermochte Kolbe die wahre Constitution der Milchsäure sofort richtig aufzufassen; die unsicher gehenden Typiker führte er auf den richtigen Weg. — Er erkannte die Beziehungen dieser Säure zu

[1]) Ann. Chem. Pharm. 109, 257; 113, 217, 220, 223.

der Propionsäure, indem er dieselbe als Oxypropionsäure auffassen lehrte. Die Sicherheit, mit welcher er seine Speculationen anstellte, war verbürgt durch die experimentelle Grundlage, auf welcher sie ruhten.

Die Richtigkeit seiner Auffassung bewies er durch Ueberführung der Milchsäure in Propionsäure, und zwar indirect durch Reduction der aus ersterer hervorgehenden Chlorpropionsäure, direct durch die mit Jodwasserstoff bewirkte Entziehung von Sauerstoff. Ferner zeigte er durch die ihm gelungene Umwandlung der Chlorpropionsäure in Alanin, dass letzteres als Amidopropionsäure zu betrachten ist.

Als der Milchsäure und dem Alanin analoge Verbindungen, und zwar als Abkömmlinge der Essigsäure, lehrte Kolbe die Glycolsäure und das Glycocoll erkennen, welche von ihm zuerst als Oxy- und als Amidoessigsäure interpretirt wurden: er war im Stande, die Constitution dieser Körper denen klar zu legen, welche deren einfachste Bildungsweisen beobachtet hatten. — Mit weit ausschauendem Blick definirte er ferner die Glyoxylsäure als Dioxyessigsäure, die Glycerinsäure als Dioxypropionsäure. Kurz, er ist der erste gewesen, welcher einer Reihe von Körpern, deren Constitution, wie aus ihren Trivialbezeichnungen hervorgeht, nicht erkannt worden war, den richtigen Platz unter den organischen Verbindungen angewiesen hat. Ihm verdanken wir die Erkenntniss von der rationellen Zusammensetzung der Oxy- und der Amidosäuren.

Von ähnlichen Gesichtspunkten, wie die Arbeiten über Milchsäure sind seine, in Gemeinschaft mit Lautemann ausgeführten Untersuchungen „über die Constitution und Basicität der Salicylsäure“[1]) geleitet. Auch diese Verbindung wurde in jener Zeit für zweibasisch gehalten, ohne dass man die dieser Annahme scheinbar günstigen Argumente auf ihre Stichhaltigkeit geprüft hätte. Kolbe weist nach, dass alle für zweibasische Säuren charakteristischen Merkmale (Bildung neutraler und saurer Salze, einer Aether-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 156.

säure, eines Diamids) der Salicylsäure abgehen. Das gesammte Verhalten, sowie die von ihm entdeckte Bildungsweise der Salicylsäure (aus Phenol, Kohlensäure und Natrium) wird am einfachsten erklärt durch die Annahme, dass sie „Oxyphenylkohlensäure" sei.

Somit reiht sich diese Verbindung an die Milchsäure an, welche im gleichen Sinne als Oxyäthylkohlensäure aufgefasst wird. Das Verhalten der aus Salicylsäure mittelst Fünffach-Chlorphosphor etc. gewonnenen „Chlorsalylsäure", welche der Chlorpropionsäure correspondirt, liefert ihm den Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung. Dass Kolbe die durch Reduction dieser Säure erhaltene „Salylsäure" als eine der Benzoësäure isomere Verbindung ansieht, dass er aus dem Bestehen zweier Oxyphenylkohlensäuren (der Salicyl- und der Oxybenzoësäure) auf das von zwei isomeren Phenylkohlensäuren schloss, kann bei dem damaligen Stande der Kenntnisse von den sogen. aromatischen Körpern nicht auffallen.

Von grosser Bedeutung war die in dieser Abhandlung mitgetheilte Beobachtung, dass salicylsaures Natron entsteht durch Zusammentreten von Phenolnatrium mit den Elementen der Kohlensäure. Der analoge Process wurde mit Körpern, welche dem Phenol nahe stehen, wie Kresol, Thymol, ausgeführt, und somit die organische Chemie um eine der schönsten synthetischen Methoden bereichert. Aus der damals in kleinstem Maassstabe ausgeführten Reaction hat sich 13 Jahre später das Verfahren entwickelt, nach welchem jetzt täglich mehrere Centner Salicylsäure bereitet werden.

Andere Untersuchungen Kolbe's und seiner Schüler aus jener Zeit stehen mit denen über Milchsäure und Salicylsäure insoweit in nahem Zusammenhange, als durch die kurz zu berührenden Experimentalarbeiten die Frage nach der chemischen Constitution ähnlich zusammengesetzter, im Thier- und Pflanzenreiche vorkommender Säuren beantwortet wurde.

Ueber die Beziehungen der Aepfel- und der Weinsäure zu der Bernsteinsäure verbreitete die auf seine Anregung von

R. Schmitt beobachtete Umwandlung[1]) der beiden ersteren in diese mittelst wässriger Jodwasserstoffsäure hellster Licht. Seitdem wird die Apfelsäure als Oxy-, die Weinsäure als Dioxy-Bernsteinsäure aufgefasst; die von Kolbe vorausgesehene Constitution derselben war experimentell bestätigt. — Liebig, welcher in demselben Jahre andere Ansichten über die Constitution der beiden Säuren geäussert hatte[2]), schreibt über diesen Gegenstand an Kolbe (am 3. April 1860): „Die Darstellung der Bernsteinsäure aus Aepfel- und Weinsäure ist der Triumph Ihrer Theorie; es ist mir leid, über die Constitution dieser beiden Säuren mich kürzlich anders ausgesprochen zu haben, allein ich erkenne bereitwillig das Bessere an."

Die allgemein angenommene Ansicht, dass Asparaginsäure Amidobernsteinsäure und Asparagin Amidosuccinaminsäure ist, verdankt man ebenfalls Kolbe, welcher überzeugend nachwies[3]), dass nur mit dieser Vorstellung das Verhalten beider Körper im Einklange sei.

Der Kreis dieser bahnbrechenden Untersuchungen, welche die Aufklärung der rationellen Zusammensetzung von sogen. Oxy- und Amidosäuren bezwecken, wird durch seine schöne Abhandlung[4]): „über die chemische Constitution und künstliche Bildung des Taurins" geschlossen. Seine Vermuthung, das Taurin und die Isäthionsäure seien dem Alanin und der Milchsäure ähnlich constituirt, und zwar Derivate der Aethylsulfonsäure, hat Kolbe durch das Experiment vollkommen bestätigt. Die ihm gelungene künstliche Bildung des Taurins (aus chloräthylsulfonsaurem Silber und Ammoniak) liess keinen Zweifel übrig an der Richtigkeit seiner Annahme, dass Taurin Amidoäthylsulfonsäure und demnach die Isäthionsäure Oxyäthylsulfonsäure ist.

Die Reihe von Synthesen solcher Verbindungen, welche

---

[1]) Ann. Chem Pharm. 114, 106.
[2]) Das. 113, 13
[3]) Das. 121,
[4]) Das. 122. vorläuf. Mittheil. das. 112, 241).

früher nur als Producte des Thier- oder Pflanzenkörpers bekannt waren, ist durch die künstliche Bildung des Taurins um ein wichtiges Glied vermehrt worden. Im Anschluss hieran sei der bedeutsamen, mit R. Schmitt gemeinschaftlich gemachten Beobachtung[1]) Kolbes gedacht, wonach Ameisensäure durch Reduction von feuchter Kohlensäure mittelst Kalium erzeugt wird.[2])

Alle diese Untersuchungen haben anregend und befruchtend gewirkt; neben einer Fülle wichtigster Thatsachen enthalten sie Speculationen, welche durch ihre Einfachheit und Klarheit erfreuen, dunkle Gebiete mit Licht erfüllen und neue Gedankenreihen entstehen lassen.

Speculation und Beobachtung lösen sich bei Kolbe in harmonischer Weise ab; eine Vermuthung wird experimentell auf ihre Zulässigkeit geprüft; aus den ermittelten Thatsachen entwickeln sich weitere theoretische Folgerungen, welche von Neuem Versuche veranlassen.

Einzigartig hat sich die deductive Behandlung chemischer Fragen in seiner Hand gestaltet, als er, gestützt auf seine Ansicht von der Constitution des Aethylakohols, die Existenz und baldige Entdeckung secundärer und tertiärer Alkohole prognosticirte.[3]) Aber nicht nur das Bestehen solcher Körper, auch ihr muthmaassliches Verhalten gegen Oxydationsmittel wurde von ihm vorausgesagt, sowie die Entstehung des einfachsten secundären Alkohols aus Aceton angedeutet.[4])

Nichts charakterisirt besser, als diese und ähnliche Prognosen, die Ueberlegenheit der speculativen Richtung Kolbe's

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 119, 251.

[2]) Liebig zollte allen diesen Arbeiten Kolbe's seine höchste Bewunderung: „Alle ihre Entdeckungen", so schreibt er gerade in jener Zeit, „erquicken mich und regen mich an, wie wenn ein altes Schlachtross die Trompeten hört."

[3]) Zuerst in seinem ausführlichen Lehrbuch d. organ. Chem. I, S. 569 (i. J. 1857 geschrieben), eingehender in seiner Abhandlung Ann. Chem. Pharm. 113, 307.

[4]) Im ausführl. Lehrb. I, S. 761.

gegenüber dem Theoretisiren der damals noch im Banne der Typenlehre befindlichen Chemiker.

Als längere Zeit nach diesen Prognosen (i. J. 1862) Friedel durch Reduction des Acetons einen Alkohol auffand, von welchem er unentschieden liess, ob derselbe mit dem Propylalkohol identisch oder isomer sei, sprach Kolbe mit Bestimmtheit diesen Körper als den einfachsten Repräsentanten der secundären Alkohole an.[1]) Der Entdecker dieser Verbindung musste sich von Kolbe deren Constitution erklären, ja ihr chemisches Verhalten voraussagen lassen; erst dadurch gelangte Friedel in den Vollbesitz seiner Entdeckung.

In einer späteren Abhandlung[2]) giebt Kolbe noch präcisere Erörterungen über die Constitution der secundären und tertiären Alkohole, deren heute allgemein üblichen rationellen Bezeichnungen darin zuerst gebraucht werden. Kurz zuvor hatte er, auf Grund seiner Ansichten über die Alkohole, die Entdeckung neuer Classen organischer Säuren in ähnlicher Weise, wie früher die secundären und tertiären Carbinole, in Aussicht gestellt, auch den Weg zur Gewinnung solcher Verbindungen vorgezeichnet.[3]) Städeler's Acetonsäure, die von Frankland entdeckte Isoleucinsäure und ähnliche Körper werden in diesem Aufsatze richtig interpretirt.[4])

Aus der letzten Marburger Zeit stammt Kolbe's wichtige Beobachtung der Umwandlung von Monocarbonsäuren in kohlenstoffreichere Dicarbonsäuren. Insbesondere handelt es sich um die Bildung der Malonsäure aus Chlor- resp. Cyanessigsäure, welche Reaction gleichzeitig von H. Müller entdeckt war.

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1862, S. 687.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 132, 102.

[3]) Zeitschr. Chem. 1864, S. 30.

[4]) Am Schlusse dieser Geist sprühenden Abhandlung finden sich Bemerkungen über Friedel, welche mit kritischer Schärfe die Art seiner Arbeit beleuchten; Freunden feiner Kritik sei die Lectüre derselben empfohlen.

Man kann die Jahre 1859—1864 als die Zeit der Sonnenhöhe in Kolbe's wissenschaftlichem Leben bezeichnen. Hand in Hand mit den in Fülle sprudelnden geistvollen Ideen, durch welche die Constitution der wichtigsten organischen Verbindungen richtig gedeutet wurde, gingen die gehaltvollsten Experimental-Untersuchungen.

An diese Marburger Zeit denken die Schüler Kolbe's, welche gerade damals mit ihm und unter seinen Augen arbeiteten, mit Begeisterung zurück. Andererseits hat der Lehrer zu wiederholten Malen betont, dass es ihm nur mit Hülfe solcher Mitarbeiter möglich gewesen sei, so mancherlei wichtige Fragen in Angriff zu nehmen und zu lösen. Hören wir seine eigenen Worte aus der Einleitung, welche den chemischen Untersuchungen aus dem Marburger Laboratorium vorangeht, S. 35: „Ich würde dieses fruchtbare, noch lange nicht erschöpfte Feld nur dürftig haben bearbeiten können, hätte ich nicht das Glück gehabt, seit einer Reihe von Jahren unter meinen Schülern eine Anzahl tüchtiger und von echt wissenschaftlichem Geiste beseelter junger Chemiker zu besitzen, welche sich selbständig an diesen Arbeiten betheiligt und meist sehr schöne Erfolge erzielt haben.“

Dieses grosse, seinen Schülern gespendete Lob erweist sich in vollem Maasse berechtigt, wenn man die stattliche Zahl der aus dem kleinen Marburger Laboratorium hervorgegangenen, gediegenen Arbeiten durchmustert. Hier sei erinnert an die Untersuchungen von E. Lautemann[1]) über Abkömmlinge der Salicylsäure, an die classischen Abhandlungen von P. Griess[2]) über die Diazoverbindungen, welche Körperclasse seit jener Zeit nicht aufgehört hat, das theoretische, wie praktische Interesse der Chemiker in Anspruch zu nehmen, ferner an die Untersuchungen R. Schmitt's[3]) über die Sulfanilidsäure, an die von v. Oefele[4]) über neue

[1]) Ann. Chem. Pharm. 120, 299.
[2]) Das. 113, 201; 117, 1 u. 121, 257.
[3]) Das. 120, 129.
[4]) Das. 132, 82.

Schwefelverbindungen, durch deren Entdeckung die wichtigsten Stützen für die Annahme von vier- und sechswerthigem Schwefel in chemischen Verbindungen gewonnen wurden. Erwähnt sei noch die Entdeckung der Paraoxybenzoësäure durch die gleichzeitigen Untersuchungen von C. Saytzeff[1]) und von G. Fischer[2]), endlich der auf Grund der künstlichen Bildung von Sarkosin geführte Nachweis Volhard's[3]), dass letzteres Methylamidoessigsäure ist.

Alle diese Untersuchungen sind durchweht von dem Geiste Kolbe'scher Forschungsweise. Obwohl dieselben sich auf verschiedenen Gebieten bewegen, so sind sie doch durch ein gemeinsames geistiges Band unter einander und mit den von Kolbe selbst ausgeführten Arbeiten verknüpft. „Diese Arbeiten", so spricht er sich in der schon öfters citirten Einleitung S. 29 aus, „verfolgen mit wenigen Ausnahmen ein gemeinschaftliches Ziel und sind grösstentheils in der Absicht unternommen, die Hypothesen über die Constitution der organischen chemischen Verbindungen näher zu begründen, welche ich im Jahre 1860 in den Ann. d. Chem. Bd. 113, S. 293 veröffentlichten Abhandlung ..... ausführlich dargelegt habe ..."

Die hervorragendsten Chemiker jener Zeit würdigten vollauf die originelle Bedeutung und den Zusammenhang der von Kolbe ausgeführten oder inspirirten Untersuchungen. Es mag hier an das Zeugniss Liebig's erinnert werden, welcher in seinen Annalen Bd. 121, S. 163 den organischen Zusammenhang, in dem alle Arbeiten Kolbe's stehen, und den Werth seiner theoretischen Ansichten hervorhebt. — In seinen Briefen spricht Liebig unverholen volle Bewunderung über Kolbe's Forschungen aus; in einem Schreiben vom 15. Juli 1861 heisst es u. A.: „Die Hauptsache ist, wie bei Allem, das man den rechten Weg einschlägt, und alle Ihre Arbeiten zeigen, dass Sie auf dem rechten Wege sind."

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 127, 129.
[2]) Das. S. 137 ff.
[3]) Das. 123, 261.

Im Laufe der Jahre, innerhalb welcher Kolbe's Schaffenslust und Arbeitskraft die schönsten Früchte auf theoretischem, wie experimentellem Gebiete zur Reife gebracht hatte, waren nicht unerhebliche Aenderungen in seinen persönlichen Verhältnissen eingetreten. Während er Anfangs von Vielen seiner Collegen als Eindringling in ihren Kreis betrachtet wurde und mit Schwierigkeiten aller Art zu kämpfen hatte, brach nach und nach bei den Meisten die Erkenntniss durch, in Kolbe eine Zierde ihrer Universität zu besitzen. In gleichem Maasse gestaltete sich der collegialische Verkehr angenehmer. Die Kurhessische Regierung that ihrerseits Manches zur Erweiterung und Verbesserung des Laboratoriums. Was unter den gegebenen Verhältnissen aus dem kleinen Institute gemacht werden konnte, das hat Kolbe durch passende Umgestaltung desselben gezeigt. Hier, wie insbesondere bei dem Bau und der Einrichtung des neuen Laboratoriums zu Leipzig hat er seinen praktischen Blick und seine organisatorischen Fähigkeiten auf's Glänzendste bethätigt.

Das kleine Marburger Laboratorium hatte eine mit jedem Jahre wachsende Anziehung auf die Chemiker des In- und Auslandes ausgeübt. Unter solchen Umständen war es natürlich, dass sich bei Besetzung chemischer Professuren die Blicke auf Kolbe richteten. Im Jahre 1864 eröffnete sich ihm die Aussicht, nach Bonn berufen zu werden. Ehe jedoch diese Angelegenheit bestimmtere Gestalt annahm[1]), gelangte an ihn der Ruf nach Leipzig. Im Mai d. J. 1865 hatte die vereinigte philosophische und medicinische Facultät dieser Hochschule ihn allein, als Nachfolger O. B. Kühn's in Vorschlag gebracht.

Die ihm von der Sächsischen Regierung bestimmt eröffnete Aussicht, ein neues chemisches Institut nach eignen Plänen gebaut zu erhalten, und die Erwartung, in einen grossen und befriedigenden Wirkungskreis einzutreten, sowie im Verein mit ausgezeichneten Collegen, namentlich mit

---

[1]) Die Berufung nach Bonn erging an Kolbe im Frühjahre 1867, als er schon in Leipzig war.

einem so trefflichen Fachgenossen, wie O. L. Erdmann, an der im Aufblühen begriffenen angesehenen Hochschule zu wirken, bestimmten Kolbe, den Ruf nach Leipzig, welcher officiell Anfang Juli an ihn erging, anzunehmen.

Leipzig 1865—1884.

Am 14. October 1865 fand die Uebersiedelung nach der neuen Heimath statt. Die angenehmsten collegialischen und geselligen Verhältnisse eröffneten sich hier für Kolbe; alte Freunde, C. Ludwig in erster Linie, wie andere Mitglieder der Universität empfingen den neuen Collegen mit offenen Armen. Eine frische Luft wehte hier; überall war ein mächtiges Aufstreben bemerklich. Kolbe hat — man darf dies bestimmt aussprechen — wesentlich zur Hebung der Leipziger Hochschule, insbesondere der naturwissenschaftlichen Studien an letzterer beigetragen, sein Name ist mit der Geschichte derselben dauernd verknüpft.

Sofort nahm er mit kräftiger Hand die Organisation des chemischen Unterrichts in Angriff; das Laboratorium seines Vorgängers wurde, so gut es ging, mit praktischen Einrichtungen versehen, die Präparatensammlung vermehrt etc. Anfang November eröffnete er seine Vorlesungen über anorganische Experimentalchemie.

Eine Schaar tüchtiger Schüler war dem geliebten Lehrer von Marburg nach Leipzig gefolgt. Umgeben von dieser Kerntruppe, an welche sich neu hinzukommende jüngere Mannschaft anschloss, übernahm er die Leitung des unansehnlichen, wenig geräumigen Laboratoriums, welches drei Jahre später durch das neue Institut ersetzt werden sollte

Die Experimentaluntersuchungen Kolbe's aus dieser und der folgenden Zeit treten begreiflicher Weise zurück vor den sich mit jedem Semester steigernden Berufspflichten. Die damals und in den folgenden Jahren von seinen Schülern ausgeführten Arbeiten athmen den Geist des Lehrers, welcher dazu die Anregung gegeben und sie durch seinen Rath und seine Ideen gefördert hat.

In Gemeinschaft mit Wischin untersuchte Kolbe[1]) die Reduction des Phtalylchlorids und entdeckte den vermeintlichen Phtalaldehyd. Späteren Versuchen ist bekanntlich der Nachweis vorbehalten geblieben, dass dieser Körper, welcher in vielen Beziehungen sich so verhält, wie man es von dem Aldehyd der Phtalsäure erwarten musste, mit diesem isomer ist.

Zu den wichtigsten Ergebnissen der damals von Kolbe angeregten Arbeiten gehörte die Beobachtung der directen Bildung[2]) von Harnstoff aus Kohlensäure und Ammoniak, sowie die von E. Drechsel bewerkstelligte Umwandlung[3]) der Kohlensäure in Oxalsäure mittelst Kaliums. Diese Synthesen zweier, im Thier-, resp. Pflanzenkörper eine so grosse Rolle spielender Verbindungen wurden von Liebig mit Begeisterung begrüsst.

Die Alex. Saytzeff[4]) gelungene Entdeckung der Sulfoxyde betrachtete Kolbe als eine wichtige Stütze der Ansicht, dass das Schwefelatom in vielen organischen Verbindungen vierwerthig fungirt. Die Abhandlung Saytzeff's steht zu der von v. Oefele (s. oben) über Sulfone in naher Beziehung und fand später ihre Ergänzung durch die von E. Beckmann[5]) auf Kolbe's Anregung ausgeführte Untersuchung über die Oxydation der Dialkylsulfide, wie andererseits das von Oefele erschlossene Gebiet der Sulfine durch die wichtige Arbeit Krüger's[6]) wesentlich erweitert wurde.

Ferner sei an die ausgezeichneten Untersuchungen des von Kolbe besonders hochgeschätzten L. Glutz[7]) erinnert, an deren Entwicklung der Lehrer keinen geringen Antheil hatte.

So vielseitig die von Kolbe angeregten Arbeiten seiner

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1866, S. 315.
[2]) Basaroff, dies. Journ. [2] 1, 283.
[3]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 120.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 139, 354.
[5]) Dies. Journ. [2] 17, 439.
[6]) Das. [2] 14, 193.
[7]) Ann. Chem. Pharm. 143, 181; 147, 52; 153, 310; 154, 39. Vergl. auch den Nachruf an Glutz, dies. Journ. [2] 8, 426.

Schüler waren, so sind dieselben doch, trotzdem sie einander nicht ähneln, meist durch gemeinsame Gesichtspunkte unter einander oder mit früheren verknüpft. Dies gilt z. B. von den verschiedenen Untersuchungen [1]), welche die Aufgabe verfolgten, die Constitution der Aetherschwefelsäuren, resp. Aetherschwefligsäuren einerseits, die der Sulfon- und Sulfinsäuren andererseits aufzuklären. — An die frühere Erforschung der Malonsäure knüpfte die Arbeit Byk's [2]) über die dieser Verbindung homologe Isobernsteinsäure an. — Die Untersuchungen [3]) von Wilm, Wischin, Kempf über das Verhalten von Chlorkohlensäureäther, resp. Chlorkohlenoxyd zu organischen Körpern trugen wesentlich zur näheren Kenntniss der Wirkungsweise dieser Agentien bei.

Inzwischen war das neue chemische Institut [4]), zu welchem im August 1867 der erste Spatenstich gethan wurde, Anfang November 1868 eröffnet worden. Dasselbe war von den damals bestehenden Laboratorien das grösste und zweckmässigst eingerichtete. Die Ausstattung und Vertheilung der Räume, die Ventilation, Heizung, überhaupt alle Einrichtungen desselben haben sich von Anfang an trefflich bewährt, so dass es vielen, später entstandenen chemischen Instituten zum Vorbild dienen konnte.

Kolbe selbst kehrte, nachdem infolge anderer Thätigkeit die eignen Experimentaluntersuchungen geruht hatten, zu letzteren mit erneutem Eifer zurück. Im Zusammenhang mit seinen, grundlegenden und den Weg ebnenden Beobachtungen werden neue Reihen von Untersuchungen angeregt, welche die betretenen Gebiete näherer Kenntniss erschliessen.

Im Jahre 1872 entdeckte er [5]) das Nitromethan: CH_3NO_2, welches er Nitrocarbol nannte, das einfachste Glied der

---

[1]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 139, 364; 143, 58, 64, 72, 175, 196; 147, 71.

[2]) Dies. Journ. [2] 1, 19.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 147, 150. Dies. Journ. [2] 1, 402.

[4]) Die Strasse, an welcher dasselbe nebst vielen anderen Instituten der Universität liegt, führte damals den Namen: Waisenhausstrasse; auf Kolbe's Anregung wurde sie später Liebigstrasse genannt.

[5]) Dies. Journ. [2] 5, 427.

Reihe von Nitroverbindungen. Schon seit langer Zeit hatte er sich bemüht, Nitroessigsäure zu gewinnen; alle früher angestellten Versuche, von welchen seine Tagebücher häufig Nachricht geben, waren erfolglos gewesen. In der Hoffnung, durch Wechselwirkung von chloressigsaurem und salpetrigsaurem Kali das Kalisalz der gesuchten Säure zu erhalten, studirte er diese Reaction und fand, dass — jedenfalls in Folge der Zersetzung des zuerst erzeugten, jedoch höchst unbeständigen nitroessigsauren Kalis durch Wasser — Nitromethan entsteht. Zur Ergänzung seiner Untersuchung, durch welche er die Bildungsweise des letzteren klar gelegt hatte, dienten die gediegenen Versuche von Preibisch[1]), welcher das chemische Verhalten des Nitromethans kennen lehrte. Andere durch Kolbe's Beobachtungen angeregte Arbeiten, welche die Darstellung ähnlicher Nitroverbindungen bezweckten, gediehen nicht weit, weil gleichzeitig mit der Entdeckung des Nitromethans eine andere, allgemein anwendbare Bildungsweise solcher Körper von V. Meyer und Stüber aufgefunden war, welche ihre Beobachtungen in schönster Weise verwertheten.

Von grossem Erfolge waren die Versuche begleitet, welche Kolbe, anschliessend an seine und Lautemann's Arbeit über Salicylsäure, im Jahre 1873 wieder aufnahm. Es galt für ihn, einen Weg ausfindig zu machen, auf dem er zur Gewinnung grosser Mengen dieser Säure gelangte. Zunächst leitete ihn bei diesen Versuchen die Absicht, Salicylsäure in die ihr nahe stehende Anthranilsäure überzuführen und weiter diese auf irgend eine Weise in Indigblau umzuwandeln. Dieser Plan trat aber bald zurück, da die Salicylsäure selbst das vollste Interesse für sich in Anspruch nahm.

In seiner wichtigen Abhandlung[2]): „Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure" lehrte Kolbe die einfachste Darstellung der letzteren aus Phenolnatrium und Kohlensäure

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 309.
[2]) Das. [2] 10, 89.

kennen, wie sie wesentlich heute noch in grösstem Maassstab ausgeführt wird. Er deutete richtig den Process der Wechselwirkung von Kohlensäure und Phenolnatrium, welche beide sich nicht einfach vereinigen, vielmehr so wirken, dass aus 2 Mol. des letzteren und 1 Mol. Kohlensäure basisch-salicylsaures Natron entsteht, während Phenol in Freiheit gesetzt wird. — Die chemische Welt überraschte er durch seine Beobachtung, dass Phenolkalium mit Kohlensäure bei hoher Temperatur neben Phenol das basische Kalisalz der mit Salicylsäure isomeren Paraoxybenzoësäure liefert. Die Ursache dieser unerwarteten Verschiedenheit in dem Ergebniss der mit den Phenolaten ausgeführten Reaction ist in der verschiedenen Natur der beiden Alkalimetalle zu suchen.

Die obige Abhandlung lässt seine Gabe, charf zu beobachten, im hellsten Lichte erscheinen. Vermuthend, dass die Salicylsäure, welche sich so leicht in Kohlensäure und Carbolsäure spalten lasse, ähnlich dieser antiseptisch wirke, stellt er Versuche in dieser Richtung an; seine Annahme wird durch das Ergebniss derselben in vollstem Maasse bestätigt. Die Salicylsäure hat sich überraschend schnell den Weg in die Technik und Medicin, sowie in die Haushaltungen gebahnt, und wird fabrikmässig in grossen Mengen erzeugt. Die praktische Anwendung der Salicylsäure wurde meist durch die zahlreichen, von Kolbe und seinen Schülern ausgeführten Versuche vorgezeichnet, welche sein Interesse mehrere Jahre lang in Anspruch nahmen.

Aber auch in rein wissenschaftlicher Hinsicht lieferte die Salicylsäure reiches Material zu Arbeiten, welche, von Kolbe angeregt, durch seine Schüler ausgeführt wurden. Ich erinnere an die wichtigen, in die Jahre 1875, 1876 ff. fallenden Untersuchungen Ost's[1]) über die Bildung mehrbasischer Säuren aus Phenolaten und Kohlensäure, an v. d. Velden's, Kupferberg's, Smith's, Hartmann's, Ihle's, Klepl's Arbeiten[2]), welche die Metamorphosen der

---

[1]) Dies. Journ. [2] 14, 93; 15, 301; vergl. auch 11, 385.
[2]) Das. [2] 14, 442; 15, 151; 16, 35, 218 u. 424; 28, 193.

drei Oxybenzoësäuren, resp. der Kresotinsäuren zum Gegenstande haben.

In den folgenden Jahren gelangte Kolbe, wegen gesteigerter Berufsthätigkeit und sich häufender literarischer Arbeiten, sowie namentlich in Folge seines häufig leidenden Zustandes nicht zur intensiven Ausführung von experimentellen Untersuchungen. Einige grössere Versuchsreihen, durch welche die Existenz einer Isobenzoësäure, resp. eines Isophenols nachgewiesen werden sollte, wurden wohl angestellt, jedoch ohne den gewünschten Erfolg.

Im Jahre 1882 machte er, bei Gelegenheit von Versuchen, Fleisch zu conserviren, die Entdeckung[1]), dass Kohlensäure ein vorzügliches Antisepticum sei; ihm, wie fast allen Fachgenossen war unbekannt geblieben, dass schon Hermbstädt nahezu 100 Jahre früher die fäulnisswidrige Wirkung der sogenannten „Luftsäure" beobachtet hatte.[2])

Diejenige Untersuchung, welche die letzte sein und unvollendet bleiben sollte, war durch die Frage nach der chemischen Constitution des Isatins angeregt, eine Frage, welche Kolbe's Gedanken seit Jahren auf's Lebhafteste beschäftigte, und deren experimentelle Behandlung er mit grosser Lust und Frische im Frühjahr 1884 in Angriff nahm. Da, wo Andere, welche das Verhalten des Isatins studirt hatten, nicht weiter fragend und suchend, zu forschen aufhörten und sich mit den gemachten Beobachtungen begnügten, begann Kolbe zu suchen, und er fand sofort eine aus seinen Speculationen über das Isatin abgeleitete Voraussetzung bestätigt. — Wie er diese Untersuchung anfasste und bis zu seinem Tode fortführte, davon legt die im Anschluss an diese Blätter abgedruckte Arbeit Zeugniss ab.

Ueber einen Zeitraum von mehr als vier Jahrzehnten erstrecken sich die experimentellen Untersuchungen Kolbe's, durch welche er, wie kaum ein anderer Forscher, das Gebiet der organischen Chemie erschlossen und bereichert hat.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 249.

[2]) Vergl. das. [2] 28, 61.

Weniger ist seinen Arbeiten die Fülle neuer Thatsachen, sowie die Entdeckung zahlreicher, früher unbekannter Verbindungen eigenthümlich, als vielmehr die Auffindung wichtiger, allgemein verwerthbarer Thatsachen, die Erkenntniss der chemischen Constitution ganzer Körperklassen, deren rationelle Zusammensetzung vor ihm falsch oder gar nicht gedeutet worden war. „*Multum, non multa*" zu geben, das war Kolbe's Grundsatz, welchem auch Liebig huldigte und in folgenden Worten Ausdruck gab: „Tausend Thatsachen für sich ändern den Standpunkt der Wissenschaft nicht, und eine davon, welche begrifflich geworden ist, wiegt, in der Zeit, den Werth aller andern auf."

Das, was ausserdem Kolbe's Forschungen kennzeichnet und über viele andere weit erhebt, ist der historische Sinn, von welchem sie getragen sind. Kolbe knüpft an das Bestehende an, er weiss sich bei seinen wissenschaftlichen Bestrebungen in geistigem Zusammenhange mit den Häuptern der klassischen chemischen Schule; er betont, in schöner Bescheidenheit, dass er seine Erfolge auf chemischem Gebiete in erster Linie Berzelius, sodann „den grossen Vorbildern, Liebig, Wöhler und Bunsen verdanke, welche, wie Berzelius es nennt, wahre Bearbeiter der Chemie gewesen sind." [1])

Kolbe's conservativer Sinn zeigte sich darin, dass er länger, als die meisten Chemiker an den Gmelin'schen Aequivalenten festhielt und diese erst im Jahre 1869 mit den Atomgewichten vertauschte.

Die Lehrthätigkeit des Mannes, welcher solche wissenschaftliche Erfolge errungen hat, ist diesen entsprechend eine ausserordentlich fruchtbare gewesen. Besonders seit Eröffnung des neuen Laboratoriums in Leipzig (Herbst 1868) war ihm zu weit reichendem Wirken Gelegenheit geboten. Hunderte von Studirenden der Chemie und Natur-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 23, 323. Er fügt hinzu, dass er ganz besonders von Bunsen, was methodische Behandlung chemischer Dinge betrifft, unendlich viel gelernt habe.

wissenschaften, der Pharmacie und der Medicin sind durch seine Schule gegangen.

Die Grundsätze, welche Kolbe bei dem chemischen Unterricht befolgte, und welche seine Assistenten zu den ihrigen machten, hat er in den: „Der chemische Unterricht" betitelten, einleitenden Capiteln der beiden, oben schon citirten Werke (welche die Untersuchungen aus dem Marburger und Leipziger Laboratorium enthalten) ebenso klar und bestimmt, wie überzeugend dargelegt. Der Inhalt dieser für die Ausbildung des Chemikers hochwichtigen Abschnitte lässt sich nur unvollständig in Kürze wiedergeben. Lehrenden, wie auch Lernenden wird das Studium derselben nützlich sein.

Für den analytischen Unterricht der Anfänger empfiehlt Kolbe vor Allem Fortlassen der gedruckten Reactionstabellen, welche das selbständige, mit Denken verbundene Beobachten hemmen oder gar völlig aufheben. Den Schülern soll sorgfältige mündliche Unterweisung zu Theil werden; sie müssen sodann durch Aufzeichnung der gemachten Reactionen und Beobachtungen selbst einen Leitfaden verfassen, sich jeden Vorgang, welchen sie experimentell hevorgerufen haben, durch Aufstellung von Gleichungen klar machen und begreifen. — So wird das Fundament gelegt, auf welchem nach Ueberwindung der Anfangsgründe weiter zu bauen ist.

Treffliche Regeln finden sich in jenen Capiteln über die Einführung des Schülers in die Methoden der quantitativen Analyse, über den Werth, welchen die Herstellung von Präparaten hat, bei deren Auswahl Gewicht darauf zu legen ist, dass die Schüler sich mit den wichtigsten Gliedern verschiedener Körperklassen vertraut machen. Erst dann kann der Schritt zu selbständigeren Untersuchungen gemacht werden, jedoch nicht ohne zuvor die Ausführung einer abgerundeten, schon veröffentlichten Arbeit zu wiederholen.

Das sind Kolbe's Principien, welche er bei dem chemischen Unterricht stets im Auge behielt; ihnen sind die grossen Erfolge zuzuschreiben, welche er als Lehrer erzielt hat.[1])

---

[1]) In einem, Kolbe's Leistungen besprechenden Artikel der Westminster Review (April 1866) heisst es mit Recht: „Nächst Liebig

Seine zahlreichen Schüler haben die Bedeutung ihres Meisters stets empfunden und ihre Dankbarkeit fortdauernd bethätigt durch treue Anhänglichkeit und hohe Verehrung, durch die Begeisterung, mit welcher sie sich der unter seiner Leitung zurückgelegten Lehrjahre erinnern.

Dass auch der Lehrer an seinen Schülern Freude hatte, ihre Fähigkeiten gern anerkannte, ihre Erfolge rückhaltlos würdigte, das geht aus seinen oben (S. 446) citirten Worten hervor.

Kolbe legte den Schwerpunkt seiner Lehrthätigkeit in das Laboratorium. Aber auch durch seine, mit gediegenen Experimenten ausgestatteten Vorträge wirkte er ungemein anregend. Aus der übergrossen Zahl von Thatsachen wusste er die wichtigsten auszuwählen und in klarer, übersichtlicher Weise zusammenzufassen.

Alle Zeit hat sich Kolbe mit Hingebung seinem academischen Lehrberufe gewidmet. Um nicht diesem und der Wissenschaft entzogen zu werden, hatte er, kurz nach Uebernahme der Leipziger Professur, ausdrücklich gebeten, von der Bürde der academischen Ehrenämter gänzlich befreit zu bleiben. Aus gleichem Grunde enthielt er sich thunlichst jeder Betheiligung an öffentlichen Angelegenheiten. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass er für diese kein Interesse gehabt habe. Vielmehr war er ein deutscher Patriot, wie Wenige, mit einem Herzen voll Liebe für sein Vaterland. Nichts war ihm unsympathischer, als das Coquettiren Deutscher mit dem Auslande.

Mit der eigentlichen, auf dem mündlichen Unterricht beruhenden, Lehrthätigkeit Kolbe's Hand in Hand geht die literarische, welche — soweit sie sich auf seine wichtigsten theoretisch-chemischen und experimentellen Abhandlungen bezieht — schon gewürdigt worden ist, welche hier von allgemeineren Gesichtspunkten aus beleuchtet werden soll.

Die einzelnen Aufsätze, welche er für das Handwörter-

---

hat Kolbe unter den chemischen Lehrern in Deutschland die grössten Erfolge erzielt."

buch verfasste, waren gewissermassen Vorläufer seines „Ausführlichen Lehrbuchs der organischen Chemie“[1]), zu dessen Herausgabe er sich schon in Braunschweig entschlossen hatte. Dasselbe bildet einen Theil des grossen Werkes, dessen anorganische Abtheilung von Otto, und dessen physikalischer, resp. theoretisch-chemischer Theil von Buff, Zamminer, H. Kopp verfasst sind. Kolbe's organische Chemie begann lieferungsweise im Jahre 1854 zu erscheinen. Namentlich infolge schwerer und langwieriger Krankheit des Autors (i. J. 1856) schritt das Werk langsam vorwärts; der erste Band wurde im Jahre 1859, der zweite 1864 vollendet.[2])

Obwohl das Lehrbuch infolge der in den letzten Jahrzehnten gesammelten Erfahrungen materiell veraltet zu nennen ist, so hat es doch in ideeller und namentlich in historischer Hinsicht bleibenden Werth. Zur Zeit seines Erscheinens war es ein Ereigniss. Mit meisterhafter Klarheit und in fesselnder Darstellung werden darin die wichtigsten Thatsachen dargelegt und erklärt.

Die schon besprochene Auffassung gewisser Körper, deren Constitution bis dahin unerkannt geblieben war, z. B. die der Ketone, Carbonsäuren, Alkohole, der Oxy- und Amidosäuren, des Asparagins, Taurins etc. wurde zuerst in dem Lehrbuche ausführlich erörtert.

Der Autor tritt uns in dem ganzen Werke als der wahre, mustergültige Naturforscher entgegen. Wer Kolbe als Schriftsteller richtig beurtheilen will, muss vor Allem sein ausführliches Lehrbuch zur Hand nehmen und einzelne Capitel desselben studiren.

In späteren Jahren entschloss sich Kolbe zur Herausgabe eines kurzen Lehrbuches der Chemie, von welchem der, die anorganische Chemie behandelnde Theil[3]) 1877, die organische Chemie im Jahre 1883 zu Ende geführt wurde.

---

[1]) Bei Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, erschienen.

[2]) Der dritte Band desselben ist z. Thl. von H. v. Fehling (1868), theils von A. Weddige u. E. v. Meyer (1878) bearbeitet worden.

[3]) Von der unorganischen Chemie erschien die zweite Auflage i. J. 1884.

Wie bei der Abfassung des grossen Werkes, waren bei der des kurzen Lehrbuchs öfters Krankheiten des Autors der Vollendung hindernd entgegengetreten.

Die Vorzüge des „ausführlichen Lehrbuchs": Klarheit der Auffassung, Meisterschaft der Sprache, übersichtliche Anordnung des Stoffes finden sich in dem kurzen gewissermassen condensirt wieder. In höchst anregender Weise führt der Verfasser die der Chemie sich Widmenden in die schöne Wissenschaft ein. Wie beim ersten Laboratoriums-Unterricht der Schüler selbst beobachten und das Gesehene richtig begreifen soll, so wird derselbe auch bei der Einführung in das Gebiet der theoretischen Chemie zum Selbstdenken angeleitet. Ist eine Frage zur Entscheidung noch nicht reif, so mahnt der Verfasser den Leser zur Vorsicht. Andererseits scheut er sich nicht, Hypothesen aufzustellen, um Erscheinungen zu erklären, auch wenn die Richtigkeit der ersteren nicht mit Sicherheit zu beweisen ist. Dadurch wird der Leser zum Nachdenken gereizt und gezwungen, eine Stellung zu schwebenden Fragen einzunehmen.

Zu seiner umfassenden schriftstellerischen Thätigkeit gesellte sich seit dem Jahre 1870 die Redaction des von O. L. Erdmann begründeten Journals für praktische Chemie. In diesem sind seit jener Zeit seine und seiner Schüler Arbeiten veröffentlicht worden.

Als Verfasser zahlreicher klassischer Experimentaluntersuchungen und theoretisch-chemischer Aufsätze haben wir Kolbe schon kennen gelernt. Seine und seiner Schüler Arbeiten, welche aus dem Marburger Laboratorium in den Jahren 1859—1865 hervorgingen, sowie die im Leipziger Laboratorium 1865—1872 entstandenen Untersuchungen sind in zwei Bänden bei Vieweg & Sohn (Braunschweig) erschienen; sie können als Rechenschaftsberichte über die Thätigkeit des experimentirenden und anleitenden Lehrers angesehen werden. Die von Letzterem vorangeschickten einleitenden Abschnitte dürfen auf besonders hohes Interesse Anspruch machen (vergl. oben).

In dem, die Arbeiten aus der Zeit 1865—1872 um-

fassenden Bande findet sich eine Reihe theoretisch-chemischer Abhandlungen, in welchen uns Kolbe nicht nur als Theoretiker, sondern auch als Kritiker entgegentritt. Die meisten derselben beschäftigen sich mit der Frage nach der chemischen Constitution wichtiger Körpergruppen der organischen Chemie[1]), z. B. der Harnstoffe, der Harnsäure nebst Abkömmlingen, der Nitrile, des Glycerins, der Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Benzols und seiner Derivate. Wenn man auch seine in diesen Aufsätzen dargelegte Auffassungsweise nicht immer theilen kann, ja wenn er selbst später dieselbe in manchen Fällen verlassen und durch eine andere ersetzt hat, immer bieten diese Abhandlungen des Belehrenden und Beherzigenswerthen so viel, dass man sie mit Nutzen studirt. Die Sprache derselben ist von durchdringender Schärfe und durchsichtiger Klarheit.

Diese letzteren Qualitäten sind allen Schriften Kolbe's nachzurühmen. In gleichem Masse, wie er selbst auf Sauberkeit des Ausdrucks hielt, bekämpfte er mit unerbittlicher Strenge die heutzutage häufige, sprachliche Verwilderung, welche ganz besonders in den naturwissenschaftlichen Disciplinen zu beobachten ist. Nicht nur seine Hauptwerke und grösseren Abhandlungen sind hinsichtlich der Sprache ausgezeichnet zu nennen, auch seine Gelegenheitsschriften (ich erinnere an seine Antrittsrede: über die wissenschaftlichen Aufgaben der heutigen Chemie[2]), an seine Gutachten über die Prüfung der Apotheker[3]), sowie an das über Mineralwasser u. a. m.) glänzen durch Kraft und Klarheit der Ausdrucksweise, durch Schärfe der Beweisführung; ein Gedanke entwickelt sich aus dem andern, keiner derselben steht unvermittelt da.

Seine theoretischen Ansichten standen vielfach im Widerspruch mit denen anderer hervorragender Chemiker. Solche

---

[1]) Vergl. Zeitschr. Chem. 1867, S. 50; das. 1868, S. 30; Ann. Chem. Pharm. 150, 339. Dies. Journ. [2] 1, 134. Leipziger Laboratorium S. 152.

[2]) Im Jahrbuch der Erfindungen etc., Jahrgang 1867, abgedruckt

[3]) Bei Fr. Vieweg u. Sohn 1872 erschienen.

Gegensätze rufen naturgemäss die Kritik hervor. Vielen mag es unliebsam sein, ja sie vermeiden es ängstlich, diese Waffe zu führen. Ganz anders war Kolbe geartet. Eine offene, keinerlei Unklarheiten duldende, kritisch angelegte Natur, wie die seine, konnte nicht über schroffe Gegensätze hinwegkommen, ohne den Versuch zu machen, dieselben zu beseitigen. Er suchte die Wahrheit; das Erkennen dieser war sein letztes, höchstes Ziel.

Die Lehre von der Verkettung der Atome hielt Kolbe für eine aus Ueberschätzung der wirklich erkannten Thatsachen hervorgegangene Verirrung. Die Art, wie diese Theorie in manchen modernen Lehrbüchern und theoretischen Aufsätzen behandelt wurde, drängte ihm mehr und mehr die Ueberzeugung auf, dass die Anhänger der Structurtheorie durch ihre Formelbilder die räumliche Lagerung der Atome in den Verbindungen wirklich ausdrücken wollten Gegen eine solche Auffassung erhob er immer von Neuem seine warnende Stimme. Musste er nicht aus vielen structurchemischen Erörterungen schliessen, dass Constitution chemischer Verbindungen mit Lagerung der Atome für gleichbedeutend erachtet wurde? Schon vor 30 Jahren hatte Kolbe ebenso eindringlich, als überzeugend seiner Ansicht von der Unmöglichkeit, zu solcher Erkenntniss zu gelangen, Ausdruck gegeben (vergl. Ausführl. Lehrbuch I, S. 13).

In seinen kritischen Schriften — ich habe zunächst die beiden Abhandlungen [1]): „Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome“ und „Moden der modernen Chemie“ im Auge — wandte er sich an und gegen die Structurtheoretiker im Allgemeinen. Kolbe betrachtete als Urheber der von diesen betretenen Richtung Kekulé, und deshalb richtete er bald gegen ihn die kritischen Waffen.

Der Grundgedanke, welcher ihn immer wieder zur kritischen Thätigkeit antrieb, war — wie er denselben oft aussprach — folgender: Die Mängel und Gebrechen, welche die Hauptvertreter der modernen Schule aufweisen, gehen in gesteigertem Maasse auf die jüngere Generation über. Man

---

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 127 u. 4, 241.

muss das Uebel an der Wurzel fassen, die Fehler gerade der Häupter jener Richtung schonungslos aufdecken, um den Schülern, welche auf die Worte des Meisters schwören, die Augen zu öffnen. Nur so kann — das war bis zuletzt die feste Ueberzeugung Kolbe's — die Chemie vor ihrem Niedergange, den er schon vor Augen sah, bewahrt werden.

Die Sorge, ja eine wahre Herzensangst um die Wissenschaft, welche er über Alles stellte, trieb ihn in den Kampf. So entstanden jene Schriften, in welchen der schneidigen Kritik die unbarmherzigste Polemik sich beigesellte: ein Umstand, welcher ihm von den Meisten seiner Fachgenossen zum schwersten Vorwurf gemacht wurde.

Ist aber — diese Frage wird sich hier Manchem aufdrängen — der Kritiker, welcher es sich zur Aufgabe gesetzt hat, Fehler zu rügen und Ausschreitungen zu bekämpfen, im Stande, dies in rein sachlicher Weise zu thun? Werden nicht vielmehr diejenigen, welchen solche Fehler nachgewiesen werden, jegliche, an ihren Werken so geübte Kritik als eine persönliche bezeichnen? Wo ist da die Grenze zu ziehen zwischen sachlicher und persönlicher Kritik?

Kolbe selbst hatte wahrlich nur die Sache, das Wohl seiner Wissenschaft im Auge. Der Kampfeseifer, welcher ihn erfasste, wenn es galt, Schäden aufzudecken und Fehler zu kennzeichnen, ist nicht Folge einer zu Streitsucht geneigten Natur, hängt vielmehr innig zusammen mit seinem Wesen. Kolbe war ein ganzer Mann in Allem, was er empfand, dachte und ausführte. Sein unabhängiger, in sich fest geschlossener Charakter hielt an dem fest, was er für wahr und gut erkannt hatte. Das nach seiner Ueberzeugung Unnütze und Schädliche musste er bekämpfen. Sein offenes gerades Wesen duldete keine Unbestimmtheit und Halbheit. „Thue Recht, scheue Niemand" war sein Grundsatz, welchen er, wie in wissenschaftlichen Dingen, so auch im alltäglichen Leben befolgte. Die, welche mit ihm in nähere Berührung gekommen sind, wissen, welche feste Stütze sie in dem mannhaften Wesen Kolbe's, in seiner Treue und Zuverlässigkeit besessen haben.

Die Reihen der ihm befreundeten Fachgenossen, mit welchen er seit jugendlichen Zeiten in Verkehr geblieben ist, sind stark gelichtet. Viele nahm der Tod vor ihm hinweg; ich nenne Städeler, Strecker, Heintz, zu denen er in dauernd innigen Beziehungen gestanden hat.

In Liebig, Wöhler und Bunsen verehrte er seine grossen Lehrer, welche ihn wiederum als treuen Freund schätzten. Mit ihnen unterhielt er lebhaften brieflichen und persönlichen Verkehr. Die Briefe derselben an ihn legen schönes Zeugniss ab von der hohen Meinung, welche sie von ihm hegten.[1]) — Auch mit H. Kopp, Fr. Knapp u. A. verbanden ihn enge freundschaftliche Beziehungen. — Seine Altersgenossen, welchen er seine Zuneigung unverbrüchlich bewahrte, sind R. Fresenius und A. W. Hofmann gewesen. — Wenn auch Meinungsverschiedenheiten in manches schöne Verhältniss eingegriffen haben, Kolbe war es immer Bedürfniss, sich darüber offen und ehrlich auszusprechen, um die Ursachen der Abkühlung klar zu legen, dann aber zur Ausgleichung der Gegensätze die Hand zu bieten.

Der nahen Beziehungen Kolbe's zu E. Frankland, Wilh. v. Planck, Fr. Varrentrapp und anderen Braunschweiger Freunden, namentlich zum Hause Vieweg, ist schon gedacht worden. In der Marburger Zeit wurden manche Freundschaftsbande geschlungen. Aus den zuerst dort verlebten Jahren datiren die freundschaftlichen Beziehungen zu Carl Ludwig, welchem er in Leipzig wieder begegnen und noch näher treten sollte. Später verkehrte er viel und gern mit dem Pathologen Bencke, dem Mineralogen Duncker, mit Wilh. Arnold u. A. In jene Zeit fiel seine Bekanntschaft mit C. W. Blomstrand, den er als den eifrigen Förderer Berzelianischer Ideen hoch schätzte, und mit welchem er in regem Gedankenaustausch blieb.

Von seinen Leipziger Collegen, mit welchen er dauernd in herzlichem Verkehre stand, seien — ausser Ludwig —

---

[1]) Liebig hatte oft den Wunsch und die Hoffnung ausgesprochen, Kolbe möchte sein Nachfolger werden. Die mit letzterem nach Liebig's Tode zu diesem Zwecke angeknüpften Unterhandlungen blieben ohne Erfolg.

Bruhns, Credé, Leuckart, Roscher, der Jurist A. Schmidt, C. A. Wunderlich genannt. — Auch zu jüngeren Männern, namentlich früheren Schülern — ich nenne in erster Linie Rud. Schmitt, sodann E. Drechsel, P. Griess, Guthrie, Hüfner, Ost, A. Saytzeff und Weddige — trat Kolbe in enge Beziehungen; sie und viele Andere erblickten in ihm ihren väterlichen Freund und treuesten Berather!

Von Hermann Kolbe gilt es ganz besonders, dass man, um ihn völlig zu verstehen, nicht allein in sein wissenschaftliches Wirken und Schaffen Einblick gewonnen, sondern auch die Macht seiner Persönlichkeit empfunden haben muss. Wer das Glück gehabt hat, ihm näher zu kommen, wer gar seine Liebe und sein volles Vertrauen besessen hat, der wird dies zu den besten und schönsten Gewinnsten des Lebens rechnen.

Im persönlichen Verkehr mit ihm traten die Schärfen, welche seinen kritischen Schriften eigen sind, gänzlich zurück. Leutselig, aufgelegt zu heiterem Scherz, Freund von witzigen Einfällen und Wortspielen, war er ganz anders, als sich die Fernstehenden dachten.

Mit dem Sinne für angenehme, harmlose Geselligkeit war der für gute Musik gepaart; der modernen Richtung hier, wie auf dem Boden seiner Wissenschaft abhold, vertiefte er sich besonders gern in die Welt der Töne Mozart's und Beethoven's. — Sein lebhafter Sinn für die Schönheiten der Natur trieb ihn oft aus der Heimath in die Schweiz, welche er in den letzten acht Jahren regelmässig im Frühling und Spätsommer besuchte.

Die Segnungen einer schönen Häuslichkeit und eines reichen Familienglücks waren ihm in seiner Ehe beschieden. In Marburg hatte er sich i. J. 1853 mit der jüngsten Tochter des Kurhessischen Generals von Bardeleben verheirathet. Der Tod der trefflichen Gattin löste nach 23 Jahren die glückliche Ehe und warf tiefe Schatten in das Leben Kolbe's. — In den letzten Jahren steigerte sich die Sorge der Familie um ihr theures Haupt. Seine

Gesundheit war durch Einathmen giftiger Dämpfe (i. J. 1878) stark erschüttert worden. Oeftere Erkrankungen der Athmungsorgane, dazu sich gesellende Herzverfettung sind die Vorläufer des plötzlich eintretenden Todes gewesen.

Den Tag, dessen Ende Kolbe nicht mehr erleben sollte, brachte er noch in vollem Wohlsein und ungewöhnlich intensiver Thätigkeit zu. Am Abend des 25. November, um 8 Uhr, machte ein Herzschlag dem Leben des grossen Forschers ein jähes Ende.[1])

Dass es einem Manne, wie Kolbe, an Auszeichnungen, durch welche seine wissenschaftlichen Verdienste anerkannt werden sollten, nicht fehlte, ist natürlich. Er war Mitglied vieler deutscher und ausländischer gelehrter Gesellschaften, Ehrenmitglied der Universitäten Kasan und Kiew, sowie Edinburgh Royal Society, Ehrendoctor der Medicin der Universität Tübingen u. a. m. — Kolbe war weit entfernt, mit den ihm zu Theil gewordenen Auszeichnungen zu prunken, ohne sie darum gering zu schätzen. — Ganz besonders erfreuten ihn an seinem Lebensabend die Verleihung der grossen Davy-Medaille seitens der London Royal Society, wie schon früher (i. J. 1872) die des bayerischen Maximilian-Ordens für Kunst und Wissenschaft. Die Freude, welche es Liebig damals gewährte, „der erste zu sein, der ihm zu dieser wohlverdienten Auszeichnung und Anerkennung seiner wissenschaftlichen Verdienste den besten Glückwunsch darbringen darf“, hat in Kolbe den lebhaftesten Widerhall gefunden.

Ein reiches, der Arbeit geweihtes Leben ist nun abgeschlossen. Mit Hermann Kolbe hat die classische Schule, in welcher er gross geworden ist, und die er durch seine Geistesarbeit kräftig gestützt und gefördert hat, eine

---

[1]) Das sprechend ähnliche Bild Kolbe's, welches diesem Nekrolog beigefügt ist, wurde nach einer, vor etwa sieben Jahren aufgenommenen Photographie gefertigt.

starke Säule verloren. Welcher Entwicklung die alte Radicaltheorie von Berzelius und Liebig fähig gewesen, das hat Kolbe bewiesen.

Seine Verdienste um die Wissenschaft voll und ganz zu würdigen, und ohne alle subjective Färbung darzulegen, ist jetzt noch unmöglich. Seine Leistungen gehören der Geschichte der Wissenschaften an, welche dieselben besser würdigen wird, als ein grosser Theil seiner Fachgenossen es vermocht hat. — Der unbefangene Historiker der Chemie wird den Nachweis liefern, dass es in erster Linie die wissenschaftlichen Untersuchungen Hermann Kolbe's gewesen sind, welche die jüngste Entwicklung der organischen Chemie und damit der theoretisch-chemischen Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen ermöglicht haben.

E. von Meyer.

Die folgenden Blätter enthalten die letzte, leider unvollendete Experimentaluntersuchung von Hermann Kolbe über die Isatosäure und Umwandlungen derselben. Ich habe mich bemüht, diese Abhandlung getreu im Sinn und Geist des Verblichenen abzufassen. Häufige Besprechungen mit demselben über die in den letzten Monaten gemachten Beobachtungen, vor Allem seine genauen Notizen über letztere, endlich die werthvolle Mithülfe der Herren Dr. Th. Bellmann und G. Schmidt, welche einen Theil der nachstehend beschriebenen Versuche mit dem Verstorbenen zusammen ausführten, haben mir die schwierige Aufgabe erleichtert.

Den Titel der Abhandlung: „Beiträge zur Ermittelung der chemischen Constitution des Isatins" hat ihr der Autor selbst gegeben, da er noch wenige Stunden vor seinem Tode die Niederschrift derselben begann. Der cursiv gedruckte Anfang ist das letzte Vermächtniss, welches er hinterlassen hat. Den (ebenfalls cursiv gedruckten) Schluss derselben (S. 483) habe ich wörtlich Bemerkungen entnommen, welche offenbar dazu bestimmt waren, einen Theil der folgenden Abhandlung zu bilden. E. v. M.

Beiträge zur Ermittelung der chemischen Constitution des Isatins;

von

H. Kolbe.

So viele Thatsachen gesammelt sind, um damit eine solide Vorstellung von der Constitution des Isatins zu begründen, so hat es bislang doch immer noch an Argumenten gefehlt, welche

schwer genug wiegen, um damit eine Hypothese über die rationelle Zusammensetzung des Isatins kräftig zu unterstützen, sie über das Niveau der blossen Hypothese zu heben.

Die Eigenschaft des Isatins, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen einzugehen, liess vermuthen, dass dasselbe zu der Klasse der Aldehyde oder der Ketone gehört; die Eigenschaft desselben, in Berührung mit Basen die Elemente von Wasser zu assimiliren und damit Salze der Isatinsäure zu bilden, aus welchen stärkere Säuren Isatin regeneriren, stellen letzteres in Parallele mit dem ähnlich sich verhaltenden Oxindol oder Cumarin etc.

Jene Thatsachen allein reichten, wie gesagt, nicht aus, um eine solide Hypothese über die Constitution des Isatins aufzubauen.[1]) *Wenn das trotzdem versucht worden ist, so beweist dies, wie sehr man das Bedürfniss fühlte, dem Isatin unter den ihm verwandten Verbindungen seinen Platz anzuweisen.*

Oxydation des Isatins mit Chromsäure. Isatosäure.

Ueber die ersten, mit Isatin angestellten Oxydationsversuche, welche zur Gewinnung der sogenannten Isatosäure führten, sowie über das Verhalten der letzteren ist schon kurz berichtet worden.[2]) Einige der zuerst gemachten Angaben über die vermuthete Zusammensetzung von aus jener Säure hervorgehenden Verbindungen bedürfen der Berichtigung. Seitdem ist die Isatosäure nebst daraus abgeleiteten Körpern Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen gewesen.

Ist die früher[3]) geäusserte Auffassung, das Isatin sei eine Verbindung von Formyl mit Stickstoffbenzoyl richtig, so durfte man die Umwandlung desselben in eine Carbonsäure durch geeignete Oxydation gemäss folgender Gleichung erwarten:

---

[1]) Bezüglich meiner Beurtheilung der Hypothese von A. Baeyer über die Structur des Isatins vergl. dies. Journ. [2] 27, 490.

[2]) Dies. Journ. [2] 30, 84 u. 124.

[3]) Das. [2] 27, 491.

$$\underbrace{(C_6H_4NCO)_2COH}_{\text{Stickstoffbenzoylformyl}} + O = \underbrace{(C_6H_4NCO)_2COOH}_{\text{Stickstoffbenzoylcarbonsäure}}.$$

Eine Säure von dieser atomistischen Zusammensetzung entsteht in der That aus dem Isatin: die in der ersten Mittheilung Isatosäure genannte Substanz, welche auch in dieser ausführlichen Untersuchung dieselbe Bezeichnung behalten soll.

Das zu ihrer Gewinnung dienende Isatin wurde durch Oxydation von (natürlichem) Indigo mittelst Salpetersäure oder Chromsäure theils selbst bereitet, theils von Schuchardt (in Görlitz), theils von Kahlbaum (Berlin) bezogen.[1])

Als allein geeignetes Oxydationsmittel zur Umwandlung des Isatins in Isatosäure hat sich Chromsäure in einer Lösung von Eisessig bewährt. Folgendes Verfahren ist nach mannigfachen Versuchen als das beste erkannt worden:

Fein gepulvertes Isatin (100 Grm.) übergiesst man in einer geräumigen Kochflasche mit circa 600 Grm. Eisessig (der Hälfte der im Ganzen verwendenden Menge desselben). Die Chromsäure (200 Grm.) wird in mässigen Portionen (jedesmal etwa $^1/_6$ der Gesammtmenge) auf einen, lose mit einem Glasstab verschlossenen Trichter gebracht und daselbst mit einem Theil der übrigen 600 Grm. Eisessig übergossen; die Lösung lässt man durch Heben des Glasstabes langsam zu dem Gemisch von Isatin und Eisessig fliessen, welches sich erhitzt und, sobald gelindes Aufwallen bemerkt wird, durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser abzukühlen ist. Nach völligem Erkalten des Gemisches wird die Procedur auf die angegebene Weise unter häufigem Umschwenken wiederholt, und Sorge getragen, dass die Temperatur 50° nicht übersteige, weil sonst das Product partielle Zersetzung erfährt.

---

[1]) Die vielleicht schon anderen Chemikern aufgefallene Thatsache, dass das mittelst Chromsäure gewonnene Isatin dunkler gefärbt ist, als das mit Salpetersäure dargestellte, erklärt sich daraus, dass jenem hartnäckig kleine Mengen Chromoxyd anhaften; durch Lösen des Präparates in heisser Natronlauge und Fällen des Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus völlig reines Isatin.

Nach jedesmaligem Einbringen von Chromsäure wird die Farbe der erst rothen Flüssigkeit dunkler; nachdem etwa die Hälfte der Chromsäure zugefügt ist, beginnt die Abscheidung einer flockigen braunen Substanz, deren Menge mehr und mehr zunimmt. — Noch ehe alle Chromsäure eingetragen ist, sieht man den Boden des Gefässes mit einer schmutzig grauen Schicht sich bedecken. Nach Einbringen der gesammten Chromsäure (nebst dem Eisessig) lässt man den Kolben mit dem zuvor öfter umgeschüttelten, dunkelbraunen Inhalt 12 Stunden lang in kaltem Wasser stehen. Unterlässt man dies, so wird die Masse sich nach Verlauf einiger Stunden (da die Reaction noch nicht beendet ist) auf's Neue erhitzen, was wegen damit verbundener partieller Zersetzung vermieden werden muss.

In diesem Stadium enthält das Product noch keine Isatosäure. Zur Vollendung der Oxydation stellt man nun das Gefäss mit dicklichem Inhalt in Wasser von 40°—50° welches mehrere Stunden so erhalten wird; höhere Temperatur wirkt nachtheilig. Der Kolbeninhalt verändert sich wesentlich: die braunen Flocken verschwinden, an ihre Stelle tritt eine krystallinische Substanz, die Flüssigkeit nimmt bald die tief grüne Farbe des essigsauren Chromoxydes an. Man erwärmt schliesslich das Product einige Stunden auf etwa 60°; während dem scheidet sich die Isatosäure als gelbes Krystallpulver ab.

Zur möglichst vollständigen Abscheidung derselben giesst man das Ganze in 500 Ccm. stark verdünnter kalter Schwefelsäure; der durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigte, durch Absaugen und Ausbreiten auf Papier getrocknete Niederschlag ist fast ganz reine Isatosäure. Die Ausbeute daran beträgt 80 Grm. (aus 100 Grm. Isatin), d. i. 72 % der berechneten Menge. Sie wird schliesslich durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Aceton völlig rein erhalten. — Andere Lösungsmittel eignen sich nicht zur Reinigung der Isatosäure; durch Wasser, welches letztere selbst in der Wärme schwer löst, erfährt sie Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure. Aethylalkohol, sowie Methylalkohol ätherificiren bei Siedehitze einen Theil

der Isatosäure, was sich durch den angenehmen, den Krystallen anhaftenden Geruch zu erkennen giebt. Selbst die geringen, dem Aceton beigemengten Quantitäten Methylalkohol machen sich in gleicher Weise bemerklich.

Die Isatosäure krystallisirt aus heissem Aceton (von welchem bei Siedetemperatur etwa 23 Thle. erforderlich sind, um 1 Thl. der Säure zu lösen) in gelben harten Prismen, welche nahezu rectangulär erscheinen; sie schmilzt bei 230° unter Zersetzung, und zwar entwickelt sich Kohlensäure, während zugleich wenig einer in Nadeln krystallisirenden Substanz sublimirt. Die gelbe Farbe ist der Isatosäure eigenthümlich. Von Alkohol, sowie von Eisessig wird Isatosäure schwer, von Chloroform und Benzol ziemlich schwer, von Aether sehr wenig gelöst.

Die über Schwefelsäure im Vacuum, sodann bei 50° getrocknete Verbindung (aus Aceton krystallisirt) lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,4516 Grm. gaben 0,9695 Grm. CO_2 und 0,1307 Grm. H_2O = 58,5 pCt. C und 3,2 pCt. H.

II. 0,3349 Grm. gaben 0,723 Grm. CO_2 und 0,1014 Grm. H_2O = 58,9 pCt. C und 3,3 pCt. H.

0,3336 Grm. lieferten 26,0 Ccm. N (= 0,03003 Grm. N) bei 16° und 753 Mm. Dr. = 8,4 pCt. N.

III. 0,284 Grm. gaben 0,612 Grm. CO_2 und 0,085 Grm. H_2O = 58,75 pCt. und 3,3 pCt. H.

Die gefundene Zusammensetzung stimmt auf die einer Stickstoffbenzoylcarbonsäure: $(C_6H_4N, CO)COOH$:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_9	96	58,9	58,5	58,9	58,76
H_4	5	3,0	3,2	3,3	3,3
N	14	8,6	—	8,4	—
O_3	48	29,5	—	—	—
	163	100,0			

Der Process der Oxydation des Isatins durch Chromsäure unter Einhaltung obiger Bedingungen verläuft demnach, mit Adoptirung meiner Vorstellung über die Zu-

sammensetzung des Isatins, so, dass das Formyl des letzteren zu Carboxyl wird, wodurch Stickstoffbenzoylcarbonsäure entsteht (s. obige Gleichung).

Das chemische Verhalten der Isatosäure steht, soweit dasselbe von mir untersucht worden ist, in vollstem Einklange mit der Annahme, dieselbe sei Stickstoffbenzoylcarbonsäure. Von besonderer Bedeutung für die richtige Interpretation ihrer chemischen Constitution sind ihre nahen Beziehungen zu der Anthranilsäure, d. i. O-Amidobenzoësäure. In diese, resp. in Abkömmlinge dieser geht sie durch verschiedene Agentien unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme der Elemente eines Mol. Wasser leicht und glatt über. Die Umwandlung der Isatosäure in Anthranilsäure wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$(C_6H_4N,CO)COOH + H_2O = (C_6H_4NH_2)COOH + CO_2.$$

Die zwei At. Wasserstoff des Wassers verbinden sich mit dem Stickstoffatom, welches dadurch dreiwerthig wird, zu Amid, das Sauerstoffatom des Wassers dient zur Oxydation des Carbonyls, Kohlensäure spaltet sich ab: aus Stickstoffbenzoylcarbonsäure entsteht so Amidophenylcarbonsäure.

Einwirkung von Wasser auf Isatosäure.

Wie schon erwähnt, erfährt Isatosäure durch längeres Kochen mit Wasser Zersetzung unter Entwicklung von Kohlensäure; das während des Erkaltens sich abscheidende dunkel gefärbte Pulver liefert durch Umkrystallisiren aus 50 procent Weingeist schöne Nadeln von Anthranilsäure (Schmelzpunkt 145°), aus welcher durch Lösen in Salzsäure die charakteristische Verbindung letzterer mit Anthranilsäure von 191° Schmelztemperatur dargestellt wurde.

Verhalten der Isatosäure gegen Mineralsäuren.

Erwärmt man Isatosäure gelinde mit gewöhnlicher starker Salzsäure, so erfolgt unter Aufbrausen (Entwickelung von Kohlensäure) Zersetzung; die durch Eindampfen erhaltene Krystallmasse wird nochmals mit Salzsäure digerirt,

um alle Isatosäure zu zerstören. Den Rückstand löst man in heissem Wasser, aus welchem beim Erkalten salzsaure Anthranilsäure in farblosen Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten, auskrystallisirt.

0,392 Grm. der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferten 0,630 Grm. CO_2 und 0,188 Grm. H_2O = 43,9 pCt. C und 5,3 pCt. H.

1,152 Grm. derselben Substanz, mit salpetersaurem Silber gefällt u. s. w., gaben 0,863 Grm. AgCl entsprechend 18,5 pCt. Cl.

	Berechnet für $C_6H_4NH_2, COOH.HCl+H_2O$.		Gefunden.
C_7	84	43,9	43,9
H_{10}	10	5,2	5,3
N	14	—	—
O_3	48	—	—
Cl	35,5	18,5	18,5

Aus dieser Salzsäureverbindung wurde die Anthranilsäure selbst nach dem bekannten Verfahren durch Zusatz von Ammoniak und sodann von Essigsäure gefällt. Aus heisser wässriger Lösung, welcher Thierkohle zugesetzt war, krystallisirte dieselbe in farblosen, zolllangen Prismen, welche nach der Analyse die richtige Zusammensetzung hatten, auch durch Umwandlung in Salicylsäure mittelst salpetriger Säure als O-Amidobenzoësäure erkannt wurden.

0,3475 Grm. gaben 0,159 Grm. H_2O und 0,780 Grm. CO_2 = 5,1 pCt. H und 61,2 pCt. C; berechnet für $C_6H_4NH_2$, COOH 5,1 pCt. H und 61,3 pCt. C.

Die Umwandlung der Isatosäure in salzsaure Anthranilsäure verläuft ganz glatt im Sinne der oben mitgetheilten Gleichung, zu welcher die Salzsäure, als bei der Reaction mitwirkend, hinzuzudenken ist.

Mässig concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Isatosäure in ganz gleicher Weise ein, wie Salzsäure; das Produkt ist schwefelsaure Anthranilsäure, welche auf diese Weise leicht in grossen Mengen schön krystallisirt erhalten wird. Die daraus abgeschiedene Anthranilsäure hatte nach der Analyse die ihr zukommende Zusammensetzung.

Verdünnte Salpetersäure reagirt auf Isatosäure analog

den obigen Säuren, concentrirte verwandelt dieselbe in ein Nitroderivat, welches weiter unten beschrieben ist.

Salzsäuregas, auf die alkoholische Lösung der Isatosäure wirkend, zersetzt dieselbe derart, dass Kohlensäure entweicht, und der Aethyläther der Anthranilsäure erzeugt wird. — Zu fein gepulverter, in Alkohol suspendirter Isatosäure wurde unter allmählichem Erwärmen Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet; beim Erkalten gestand die klar gewordene Lösung zu einer Masse schwach gelblicher Nadeln, welche, abfiltrirt und mit Alkohol oder besser Aether gewaschen, analysirt wurden. Die Verbindung ist salzsaurer Anthranilsäureäther: $C_6H_4NH_2.COOC_2H_5.HCl$.

0,2330 Grm. Substanz gaben 0,4602 Grm. CO_2 (0,1255 Grm. C) und 0,1299 Grm. H_2O (0,0144 Grm. H).

Nach der Formel $C_9H_{12}NO_2Cl$ berechnet.	Gefunden.
53,60 % C	53,86 % C
5,95 „ H	6,18 „ H

Diese Verbindung löst sich nur wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether, schmilzt gegen 170°, lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen sublimiren, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung.

Mit Wasser zusammengebracht, wird der salzsaure Anthranilsäureäther in seine Componenten zerlegt: das sich hierbei abscheidende Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium destillirt wurde, ist der Aethyläther der Anthranilsäure, ein gegen 260° siedendes, stark lichtbrechendes Liquidum.

Analyse:

0,3233 Grm. Substanz gaben 0,7737 Grm. CO_2 (0,2110 Grm. C) und 0,1995 Grm. H_2O (0,0221 Grm. H).

0,3993 Grm. Substanz gaben bei 15° und 754 Mm. Druck 30,2 Ccm. N (0,03509 Grm. N).

Formel.			Berechnet.	Gefunden.
C_9	=	108	65,45 % C	65,26 % C
H_{11}	=	11	6,67 „ H	6,85 „ H
N	=	14	8,49 „ N	8,77 „ N
O_2	=	32	19,39 „ O	—
		165	100,00	

Einwirkung von Basen auf Isatosäure.

Basische Körper zersetzen die Isatosäure ebenfalls unter Abspaltung von Kohlensäure; da dies schon bei niederer Temperatur geschieht, so ist es nicht möglich gewesen, Salze der Isatosäure zu gewinnen; denn diese zerlegen sich sofort in solche der Kohlensäure und der Anthranilsäure[1])

Isatosäure, mit Barytwasser erhitzt, liefert neben kohlensaurem Baryt das Salz der Anthranilsäure, welche der mit Essigsäure übersättigten Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen wurde; ihr Schmelzpunkt, sowie der ihrer Salzsäureverbindung dienten zum Nachweis, dass dieselbe entstanden war.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Isatosäure verläuft insofern anders, als sich nicht das Ammonsalz der Anthranilsäure, sondern deren Amid, welches meines Wissens nach nicht bekannt ist, bildet.

Isatosäure wird von wässrigem Ammoniak leicht aufgenommen, die Lösung enthält sofort kohlensaures Ammon, nach einiger Zeit erstarrt sie zu einem Brei gelber Krystalle, welche, in warmen Wasser gelöst, daraus in perlmutterglänzenden Blättchen sich abscheiden; die Mutterlauge giebt durch Eindunsten noch mehr davon. Diese in warmen Wasser wie in Alkohol reichlich lösliche Verbindung schmilzt bei 108°, destillirt unter schwacher Zersetzung gegen 300°. Ein treffliches Lösungsmittel für dieselbe ist Chloroform, aus welchem sie in grossen weissen Blättern krystallisirt; in Benzol löst sie sich kaum, in Aether schwer.

Analyse des Anthranilsäureamids:

I. 0,346 Grm. Substanz über H_2SO_4 getrocknet gaben 0,776 Grm. CO_2 und 0,195 Grm. H_2O.

II. 0,155 Grm. Subst. gaben 0,350 Grm. CO_2 u. 0,084 Grm. H_2O.

III. 0,234 Grm. gaben 41 Ccm. N bei 17° und 759 Mm.

IV. 0,353 Grm. gaben 0,798 Grm. CO_2 und 0,200 Grm. H_2O.

---

[1]) Dass durch Erhitzen von Isatosäure mit Natronkalk Anilin erzeugt wird, erklärt sich aus der voraufgehenden Bildung von Anthranilsäure, deren Zersetzungsprodukt jenes ist.

Hieraus folgt:

Berechnet für:			Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_7 = 84	=	61,76 %	61,15	61,56	—	61,27
H_6 = 8	=	5,88 „	6,27	6,02	—	6,29
N_2 = 28	=	20,58 „	—	—	20,31	—
O = 16						
136						

Das Anthranilsäureamid wird von Natronlauge langsam, von Salzsäure sehr leicht in Anthranilsäure (resp. deren Salze) übergeführt.

Die gleiche Umwandlung von Isatosäure in dieses Amid vollzieht sich auch durch die Einwirkung von Ammoniakgas auf trockne Isatosäure; bei etwa 60° beginnt lebhafte Reaction unter starkem Aufschäumen, und binnen Kurzem ist alles in Anthranilsäureamid umgewandelt. Die Entstehung desselben in diesem, wie in jenem Falle erhellt aus der Gleichung:

$$\underbrace{(C_6H_4N,CO)COOH_4N}_{\text{Isatosaures Ammon (hypothetisch)}} = \underbrace{C_6H_4NH_2,CONH_2}_{\text{Anthranilsäureamid}} + CO_2.$$

Anilin reagirt auf Isatosäure in analoger Weise, wie Ammoniak. Ein Gemisch von gleichen Mol. beider wurde auf 60° erwärmt, bei welcher Temperatur die Einwirkung unter starkem Aufschäumen[1]) begann und sich vollendete. Die resultirende klare Lösung erstarrte nach einigem Stehen zu einem Brei glänzender Blätter; die durch Abpressen, sowie Waschen mit wenig verdünnter Salzsäure von anhaftendem Anilin befreiten Krystalle scheiden sich aus Benzol, worin sie schwer löslich sind, in weichen farblosen Nadeln ab, welche bei 130° schmelzen.

Analyse dieser Verbindung:

I. 0,200 Grm. der längere Zeit bei 80° getrockneten Substanz gaben 0,105 Grm. H_2O und 0,541 Grm. CO_2.

---

[1]) Der entweichenden Kohlensäure ist wenig Ammoniak beigemengt.

II. 0,140 Grm. Substanz gaben bei 16° und 739 Mm. Bar. 16,8 Ccm. N.

Berechnet für $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}CONHC_6H_5$.				Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{13}	=	156	= 73,58 %	73,75	—
H_{12}	=	12	= 5,65 „	5,83	—
N_2	=	28	= 13,20 „	—	13,19
O	=	16			
		212			

Nach diesen Zahlen ist die Verbindung das Anthranilsäureanilid: $C_6H_4NH_2, CONHC_6H_5$, dessen Entstehungsweise der des Amids correspondirt und aus folgender Gleichung erhellt:

$$(C_6H_4N, CO)COOH + C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = (C_6H_4NH_2, CO)NHC_6H_5 + CO_2.$$

Das Anthranilsäureanilid löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol Aether, Chloroform, Aceton; aus alkoholischer Lösung setzt es sich in farblosen Säulen von 126° Schmelztemperatur ab. Salzsäure, welche damit eine wenig beständige Verbindung eingeht, zerlegt dasselbe allmählich in Anthranilsäure und Anilin.

Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Isatosäure. Nitroisatosäure.

Salpetersäure von 1,48 specif. Gewicht löst Isatosäure ohne jegliche Erwärmung und ohne merkliche Gasentwickelung leicht auf, färbt sich dabei roth und giebt rothe Dämpfe aus. Nach mehrstündigem Stehen ist das Ganze zu einem homogenen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird über Glaswolle abgesaugt und dann aus einem Gemisch von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in schönen, perlmutterglänzenden Blättern. Dieselbe ist nach der Formel $C_8H_4N_2O_5$, zusammengesetzt, demnach eine Nitroisatosäure:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_2\\N\end{matrix}\right\}CO.COOH.$$

Wird die ursprüngliche Mutterlauge von dem abgeschiedenen Krystallbrei mit Wasser vermischt, so setzt sich ein voluminöser Niederschlag ab, der nach dem Absaugen ebenfalls aus Alkohol und Aceton umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich die gleichen Blätter wie oben ab, die der Analyse unterworfen wurden.

I. 0,260 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Säure gaben 0,488 Grm. CO_2 und 0,052 Grm. H_2O.

II. 0,132 Grm. der nämlichen Substanz gaben bei 11° u. 760 Mm. 15,0 Cem. N.

	Berechnet für:			Gefunden.
C_8	= 96	=	46,15 %	45,86
H_4	= 4	=	1,92 „	2,22
N_2	= 28	=	13,46 „	13,55
O_5	= 80			
	208			

Die Nitroisatosäure schmilzt unter Zersetzung zwischen 220° u. 230°, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und krystallisirt aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aceton in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern. Aus der Lösung der Säure in Alkohol oder dem Gemisch von Alkohol und Aceton lässt sie sich durch Zusatz von Wasser ausfällen.

Das chemische Verhalten[1]) der Nitroisatosäure entspricht im Allgemeinen dem der Isatosäure, jedoch ist erstere gegen Wasser, Säuren etc. beständiger, als letztere. Wie die Isatosäure mit diesen Agentien Anthranilsäure liefert, so das Nitroderivat jener eine Nitroanthranilsäure, welche, mit einer der zwei bekannten Verbindungen dieser Zusammensetzung übereinstimmend, Aufschluss giebt über die Function des Nitryls in der ursprünglichen Nitroisatosäure.

Wird letztere mit wässriger Salzsäure eingedampft, so geht Kohlensäure fort; der Rückstand (welcher keine Salzsäure in chemischer Verbindung enthält) liefert durch Umkrystallisiren aus Alkohol eine starke Säure, welche gelbe

[1]) Das Verhalten der Nitroisatosäure zu Wasser, Salzsäure, Ammoniak, sowie gegen Reductionsmittel hat Hr. Dr. Bellmann nach dem Tode des Autors dieser Arbeit festgestellt.

Nadeln bildet, in Wasser sehr schwer, in Alkohol, sowie Aether leicht, in Benzol und Chloroform gar nicht löslich ist; sie schmilzt zwischen 265° und 270° unter Zersetzung.

Dieselbe Säure bildet sich, wenngleich langsamer, durch mehrfaches Aufkochen eines Gemisches von Wasser und Nitroisatosäure. Wie sich aus den oben mitgetheilten Eigenschaften des Produktes, namentlich aber aus der Zusammensetzung des daraus dargestellten Barytsalzes (s. dessen Analyse w. u.) ergiebt, haben wir es mit der schon von Hübner[1]), wie von Griess[2]), auf andere Weise gewonnenen Nitroanthranilsäure, der sogenannten M-Nitro-O-Amidobenzoësäure (oder *o*-Nitroamidobenzoësäure)[3]) zu thun.

Das aus derselben mittelst Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindunsten des Filtrates bereitete Barytsalz krystallisirt in spitzen, rothgelben Nadeln aus. Nach der Analyse ist dasselbe nitroamidobenzoësaurer Baryt + 3 Mol. Krystallwasser.

I. 0,2025 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 110° 0,020 Grm. H_2O = 9,87 % H_2O.

II. 0,165 Grm. derselben Substanz verloren bei 110° 0,015 Grm. H_2O = 9,7 %.

III. 0,1825 Grm. entwässerter Substanz gaben 0,0854 Grm. $BaSO_4$ = 0,0502 Grm. Ba = 27,50 % Ba.

Berechnet für: $\left(C_6 \begin{matrix} H_3 \\ NO_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} CO\Big)_2 O_2 Ba + 3H_2O$ 9,76 % Wasser.

Das wasserfreie Salz enthält Ba = 27,45 %.

Suspendirt man Nitroisatosäure in wenig warmem Wasser und fügt dann Ammoniak hinzu, so löst sich dieselbe schnell auf. Bald darauf erstarrt die Lösung zu einem gelben Krystallbrei, welcher, abgepresst und dann aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Aceton umkrystallisirt, leicht rein zu erhalten ist. Die neue Verbindung, das Amid der obigen Nitroanthranilsäure, krystallisirt in gelben Nadeln, ist selbst in heissem Wasser und siedendem Alkohol sehr

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 21.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1730.

[3]) Vergl. Kolbe-v. Meyer, Lehrb. d. organ. Chem. 2, 678.

schwer, in Aceton leicht löslich. Zwischen 200° und 210° zersetzt sich die Verbindung.

0,236 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Verbindung gaben bei 9° und 760 Mm. Bar. 45 Ccm. N. N = 22,98 %.

Berechnet für $C_6 \left.\begin{matrix} H_3 \\ NO_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} CONH_2$: N = 23,20 %.

Reduction der Nitroisatosäure.

Durch Behandeln der Nitroisatosäure mit Zinn und mässig concentrirter Salzsäure in gelinder Wärme entwich ausser Wasserstoff viel Kohlensäure, so dass zu vermuthen war, es habe sich ein Produkt der Reduction obiger Nitroamidobenzoësäure gebildet, was durch Untersuchung der entstandenen Lösung bestätigt wurde. In derselben ist das chlorwasserstoffsaure Salz einer Diamidobenzoësäure enthalten, welche man nach ihrer Beziehung zu obiger Nitroanthranilsäure als Amidoanthranilsäure bezeichnen kann. Ihre Entstehung erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_6 \left.\begin{matrix} H_3 \\ NO_2 \\ N \end{matrix}\right\} CO, COOH + H_6 = C_6 \left.\begin{matrix} H_3 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} COOH + CO_2 + H_2O.$$

Obige Lösung wurde zunächst mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit; um der bei weiterem Eindampfen derselben eintretenden Zersetzung vorzubeugen, setzte man einige Krystalle von saurem schwefligsauren Natron hinzu [1]). Trotzdem färbte sich die Lösung braun und schied, genügend concentrirt, ein ebenfalls dunkel gefärbtes Salz ab, welches abgepresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisirt wurde. Das auf diese Weise in schwach gelbgefärbten, kleinen Säulen gewonnene Salz hat die Zusammensetzung von salzsaurer Diamidobenzoësäure: $C_6H_3(NH_2)_2COOH.2HCl$:

0,235 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,302 Grm. AgCl = 31,79 pCt. Cl; berechnet 31,51 pCt.

[1]) Vergl. Griess, Ann. Chem. Pharm. 154, 325, gelegentlich seiner Untersuchung über Diamidobenzoësäure.

Die aus letzterem Salz dargestellte schwefelsaure Diamidobenzoësäure: $C_6H_3(NH_2)_2COOH.SO_2(OH)_2$ krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, harten Prismen und hat nach dem Trocknen über Schwefelsäure die angegebene Zusammensetzung:

0,168 Grm. Substanz gaben durch Fällen mit $BaCl_2$ 0,153 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 32,2 pCt. SO_3; berechnet 32,00 pCt.

0,324 Grm. des Salzes gaben 31,6 Ccm. bei 13° und 735 Mm. Druck = 11,13 pCt. N; berechnet 11,20 pCt. N.

Die freie Diamidobenzoësäure aus ihren obigen Salzen darzustellen, gelang nicht; die Lösungen der letzteren färbten sich auf Zusatz von Ammoniak tief indigblau. Höchst wahrscheinlich haben wir in obigen Verbindungen Salze der von Griess[1]) beschriebenen α-Diamidobenzoësäure vor uns, deren Schwefelsäureverbindung wasserfrei krystallisirt, und welche auch direct aus der oben beschriebenen ε-Nitroamidobenzoësäure durch Reduction gewonnen ist.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Isatosäure.

Zu fein gepulverter, in Wasser suspendirter Isatosäure wurde, unter Erwärmen auf etwa 70°, salpetrige Säure geleitet; unter Schäumen entwich Kohlensäure nebst Stickstoff. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten massenhaft lange verfilzte Nadeln ab, welche anfangs gelblich, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem, mit Thierkohle vermischtem Wasser farblos erhalten wurden.

Diese Verbindung, eine starke Säure, ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem ziemlich, in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich; sie schmilzt bei 228°. Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sie sich sublimiren. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutroth. Nach der Analyse hat sie die Zusammensetzung: $C_7H_5NO_3$.

0,1804 Grm. Subst. gaben 0,3087 Grm. CO_2 (0,8282 Grm. C) und 0,0491 Grm. H_2O (0,0055 Grm. H).

0,1694 Grm. Subst. gaben bei 13° und 753 Mm. Druck 12,3 Ccm. N = 0,0144 Grm. N.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 5, 237.

	Berechnet.		Gefunden.
C_7	= 84	= 45,90	45,91
H_5	= 5	= 2,73	3,02
N	= 14	= 7,65	7,60
O_5	= 80	= 43,72	—
	183	100,00	

Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften der Verbindung lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass sie die von Hübner[1]) sorgfältig untersuchte α-Nitrosalicylsäure: $C_6H_3(NO_2)(OH)COOH$ ist. Ihr mittelst Salzsäure und Alkohol dargestellter Aethyläther krystallisirt in langen farblosen Nadeln, welche bei 95° schmelzen und nach der Analyse die Zusammensetzung: $C_6H_3(NO_2)(OH)COOC_2H_5$ haben (51,3 % C und 4,37 % H gefunden, 51,2 % C und 4,27 % H berechnet).

Die oben geschilderte Entstehung der α-Nitrosalicylsäure aus Isatosäure erklärt sich leicht mit der Annahme, dass die aus letzterer sich bildende Anthranilsäure (Amidobenzoësäure) durch die salpetrige Säure nitrirt, und dass in der so nascirenden Nitroamidobenzoësäure das Amid durch Hydroxyl ersetzt wird:

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)(NH_2)COOH}_{\text{Nitroamidobenzoësäure}} + NOOH = N_2 + H_2O$$
$$+ \underbrace{C_6H_3(NO_2)(OH)COOH.}_{\text{Nitrosalicylsäure.}}$$

Durch die vorstehend mitgetheilten Versuche ist das Verhalten der Isatosäure wesentlich erst nach einer Richtung hin aufgeklärt worden. Andere Versuche sind im Gang, durch welche die Umwandlungen dieser Verbindung mittelst geeigneter Oxydations- und Reductionsmittel klar gelegt werden sollen, um dadurch neue Stützpunkte für die richtige Erkenntniss der chemischen Constitution des Isatins und daraus hervorgehender Verbindungen zu gewinnen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 6.

Wir besitzen in der durch Oxydation des Isatins gewonnenen, von mir Isatosäure genannten Substanz eine Stickstoffverbindung, welche ganz besonders geeignet scheint, über die Frage Licht zu verbreiten, ob der Stickstoff nicht bloss zwei-, drei-, vier- und fünfwerthig sei (wie im Stickoxyd, dem Ammoniak, der Untersalpetersäure und in der Salpetersäure), sondern auch als einwerthiges Element fungiren könne.

Die Bildungsweise und das chemische Verhalten dieser Isatosäure gewinnt durch die Vorstellung, sie sei Benzoylcarbonsäure, welche eins der fünf Phenylwasserstoffatome durch ein Atom einwerthigen Stickstoffs substituirt enthält, und durch die weitere Annahme, dass das Isatin das derselben zugehörige Aldehyd sei, eine so einfache und allseitig befriedigende Erklärung, dass nur derjenige, welcher im Vorurtheil befangen ist, der Stickstoff fungire nur dreiwerthig, sich durch die Supposition befriedigt fühlen kann, das Moleculargewicht der Isatosäure müsse verdoppelt werden, letztere sei also eine zweibasische Säure (Azobenzoylcarbonsäure). Keine der Thatsachen, welche ich bis jetzt aufgefunden habe, unterstützt diese Hypothese, im Gegentheil alle erhalten durch die Annahme, in der Isatosäure sei 1 Atom einwerthigen Stickstoffs als Substitut von 1 Atom Wasserstoff enthalten, die einfachste und ungezwungenste Erklärung in dem Maasse, dass ich bei Veröffentlichung der Ergebnisse meiner Untersuchung des Isatins und der Isatosäure nebst ihren Derivaten von der Erörterung der Frage, ob darin der Stickstoff vielleicht als mehrwerthiges Element enthalten ist, gänzlich Abstand genommen habe.

Ueber Isatosäure.

Nachtrag zu vorstehender Abhandlung;

mitgetheilt

von

E. von Meyer.

Die Auffassung der Isatosäure, als einer Stickstoffbenzoylcarbonsäure wird Manchem nicht zusagen, wenn auch alle, oben geschilderten Umwandlungen dieser Verbindung mit Hülfe dieser Vorstellungsweise einfachst zu erklären sind. — Mit der nahe liegenden, sich zunächst aufdrängenden Annahme, dass Isatosäure die (Ortho-)Azobenzoylcarbonsäure: $\left.\begin{matrix}C_6H_4N\\C_6H_4N\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO, COOH\\CO, COOH\end{matrix}$ sei, steht ihre Neigung, sich ausserordentlich leicht unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Anthranilsäure zu spalten, in Widerspruch, weil solche Unbeständigkeit einer Azosäure in hohem Maasse auffällig ist.

Die Frage, ob mit der Isatosäure die gleich zusammengesetzte, von Friedländer und Wleugel[1]) entdeckte Anthranilcarbonsäure identisch ist, kommt dagegen ernstlich in Betracht: Der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt der letzteren, sowie ihre leichte Zerlegung in Kohlensäure und Anthranilsäure stimmen mit dem Verhalten der Isatosäure überein. Die übrige Beschreibung jener Säure lässt dagegen nicht unerhebliche Verschiedenheiten erkennen.

Um über die Frage nach der chemischen Constitution der Isatosäure endgültig in's Klare zu kommen, sind nach dem Tode H. Kolbe's auf meine Veranlassung umfassende Versuche theils ausgeführt, theils in Angriff genommen worden, über welche ich hier kurz berichten will; ausführliche Mittheilungen werden bald nachfolgen.

Die von Herrn G. Schmidt angestellten Versuche,

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2227.

durch welche die Umwandlungen der Isatosäure mittelst Oxydations- und Reductionsmittel ermittelt werden sollten, haben ein unerwartetes Resultat ergeben:

Chromsäure oder übermangansaures Kali, auf Isatosäure in warmem Eisessig einwirkend, zersetzen einen Theil derselben, wie die Bildung von Kohlensäure lehrt; man erhält ein in farblosen Prismen krystallisirendes Produkt, welches mit Isatosäure gleiche Zusammensetzung hat. Die nämliche Verbindung entsteht durch Behandeln der letzteren mit Essigsäure und Zinkstaub bei etwa 60°; auch hierbei entwickelt sich Kohlensäure.

Bezüglich ihres chemischen Verhaltens (gegen Salzsäure, Ammoniak, Salpetersäure) hat diese Substanz die grösste Aehnlichkeit mit Isatosäure, auch schmelzen beide unter Zersetzung fast bei der gleichen Temperatur. Hiernach könnte man geneigt sein, dieselben für identisch zu halten und ähnliche Ursachen der in der Farbe und Krystallform sich äussernden Verschiedenheiten vorauszusetzen, wie solche bei der Salylsäure angenommen werden. Da übrigens die Isatosäure merklich leichter von heissem Wasser zersetzt wird, als die aus ihr dargestellte farblose Verbindung, so ist eine Isomerie beider nicht ausgeschlossen.

Die letztere ist nichts anderes, als Anthranilcarbonsäure, wie Hr. Schmidt durch sorgfältige Vergleichung beider erwiesen hat. Mit Ammoniak zusammengebracht, liefert die Anthranilcarbonsäure sofort das Amid der Anthranilsäure (was Friedländer und Wleugel übersehen haben), mit Salpetersäure die Nitroisatosäure (s. oben).

Bevor dieser Nachweis gelang, war eine Reihe von Versuchen mit Isatosäure ausgeführt, deren Ergebnisse mit der Annahme, dass diese Verbindung Anthranilcarbonsäure sei oder sich wie diese verhalte, in vollstem Einklange stehen.

Aethyl- und Methylalkohol, mit Isatosäure auf 140° erhitzt, verbinden sich theilweise damit zu krystallinischen, ziemlich beständigen, einbasischen Säuren, welche nach ihren Analysen und dem chemischen Verhalten carboxylirte Anthranilsäure-Methyl-, resp. Aethyläther sind. Die

Entstehung der Methylverbindung lässt sich durch folgende Gleichung erläutern:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\N(COOH)\end{matrix}\right\} + CH_3OH = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOCH_3\\NH(COOH)\end{matrix}\right.}_{\text{Carboxyl-Anthranilsäure-Methyläther}}$$

Neben diesem Vorgange vollzieht sich eine Zersetzung, welche unter Austritt von Kohlensäure die Bildung der betreffenden Anthranilsäureäther zur Folge hat (G. Schmidt).

Benzoylchlorid und Isatosäure wirken im geschlossenen Rohre bei 210° auf einander, wenn auch unvollständig, derart ein, dass unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure Benzoylanthranil erzeugt wird, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\NCOOH\end{matrix}\right. + C_6H_5COCl = CO_2 + HCl + C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\N(C_6H_5CO)\end{matrix}\right\}.$$

Das Benzoylanthranil und die daraus leicht hervorgehende Benzoylanthranilsäure erwiesen sich identisch mit den von Friedländer aus Anthranil dargestellten Verbindungen (Th. Bellmann).

Durch Einwirkung von Eisessig und von Essigsäureanhydrid auf Isatosäure bilden sich eigenthümliche Condensationsprodukte von complicirter Zusammensetzung, über welche Hr. Schmidt berichten wird.

Fünffach-Chlorphosphor reagirt auf Isatosäure unter Abspaltung von Kohlensäure, Kohlenoxychlorid und Bildung von Salzsäure, sowie Phosphoroxychlorid. Das Produkt liefert durch Zersetzung mit Aethyl- resp. Methylalkohol schön krystallisirende Substanzen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die Frage, ob sich Acetylisatin gegen Chromsäure anders verhält, als Isatin unter den gleichen Bedingungen, ist durch die Beobachtung erledigt worden, dass aus jenem unter Abspaltung von Kohlensäure Acetylanthranilsäure entsteht (Th. Bellmann).

Die Untersuchung von Halogenderivaten der Isatosäure hat Hr. R. Dorsch begonnen. Die leicht sich bildende

Bromisatosäure, welche in silberglänzenden Blättchen krystallisirt, liefert durch Verseizung mit Salzsäure die β-Bromanthranilsäure (von 208° Schmelztemperatur), mit Ammoniak deren Amid (bei 177° schmelzende Nadeln), verhält sich demnach der Nitroisatosäure analog. — Versuche, die letztere sowie andere Derivate der Isatosäure aus Nitroisatin, Brom- und Dibromisatin etc. darzustellen, sind im Gange.

Leipzig, Februar 1885.

Berichtigungen zu Bd. 30.

S. 45 Zeile 12 v. o. lies Abblasen statt Ablässen.
„ 55 „ 1 v. u. „ in 1000 statt in 100.
„ 226 „ 2 v. o. „ 10,100 statt 10,000.
„ 280 „ 16 v. u. ist nach Thatsache einzuschalten: gegenüber.
Auf Tafel V fehlt in Fig. 6 (in der Mitte) ein *T*.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1884.

Journal für praktische Chemie

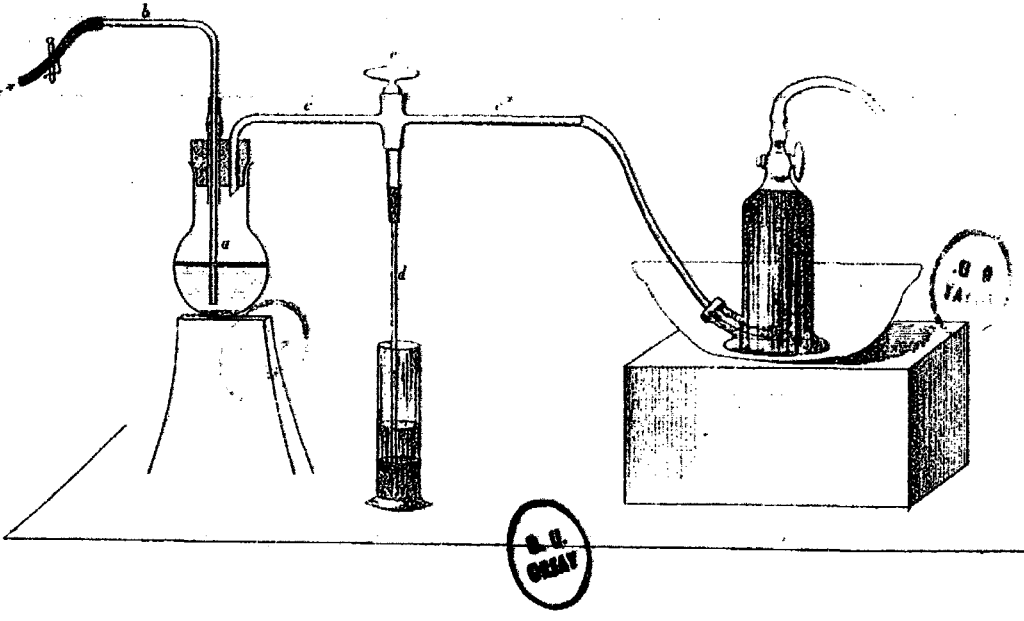
Neue Folge.

Band **29** und **30**.

Sachregister.

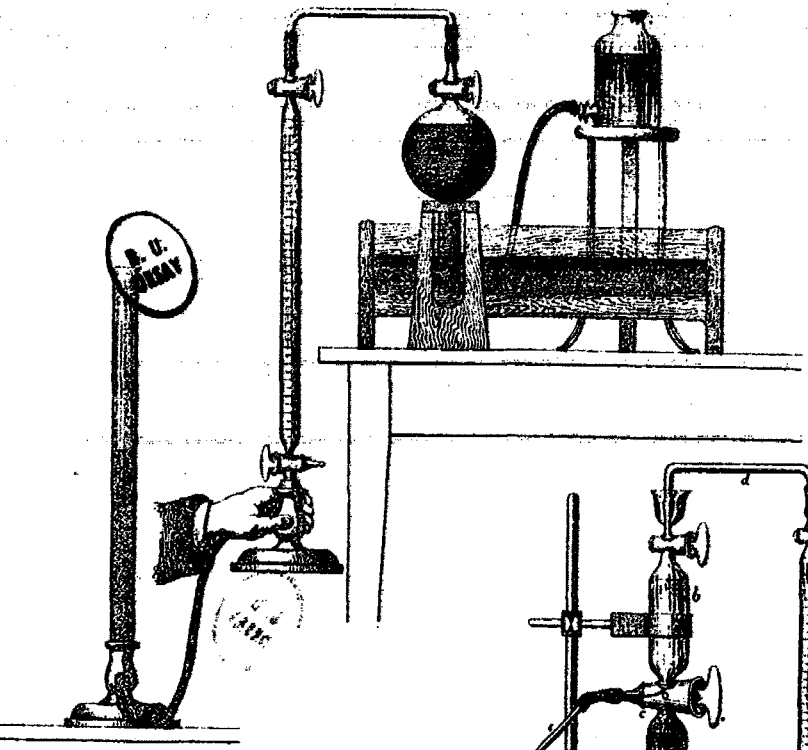
Autorenregister.

W Kolbe.



A. Ehrenberg

Fig. 2.



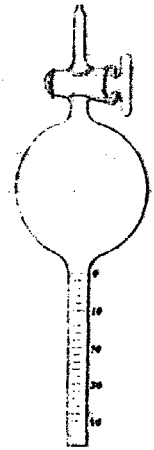


Fig. 1

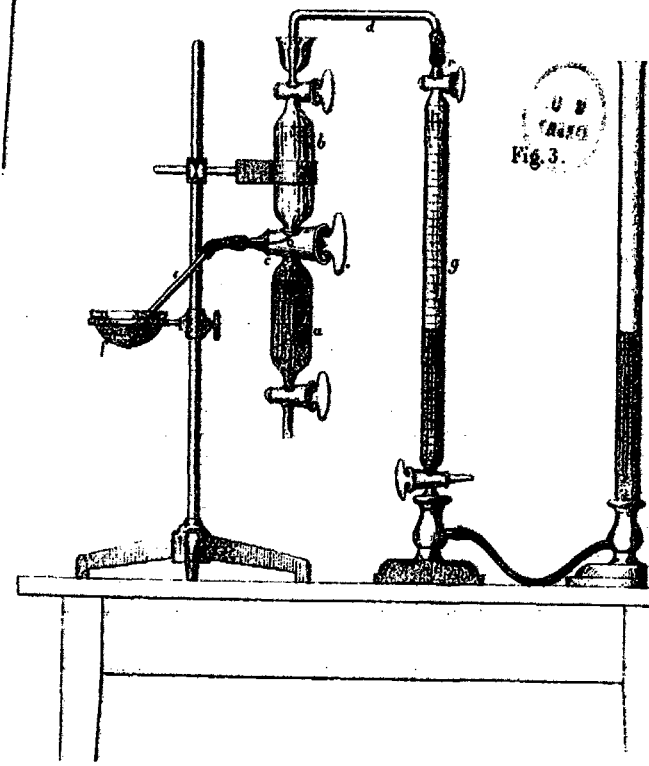
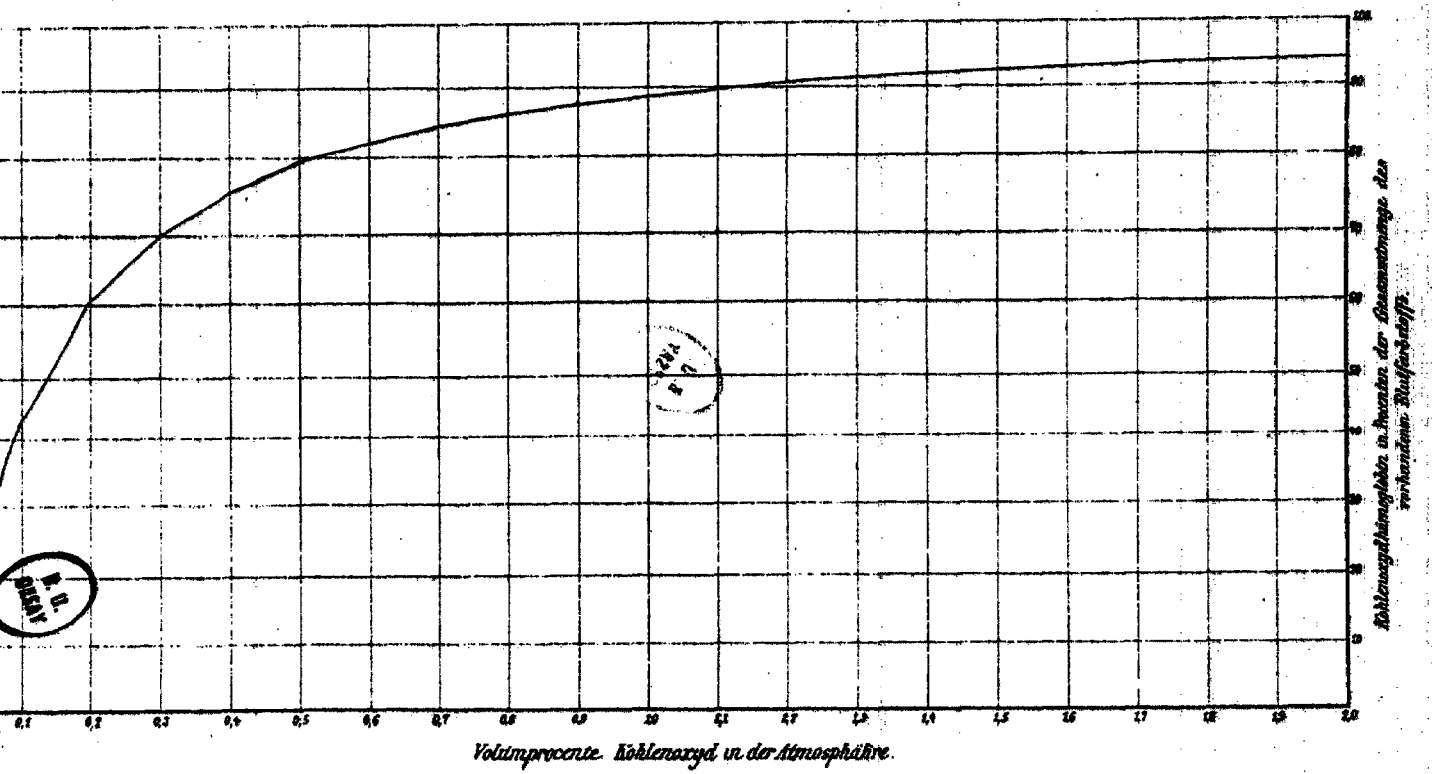
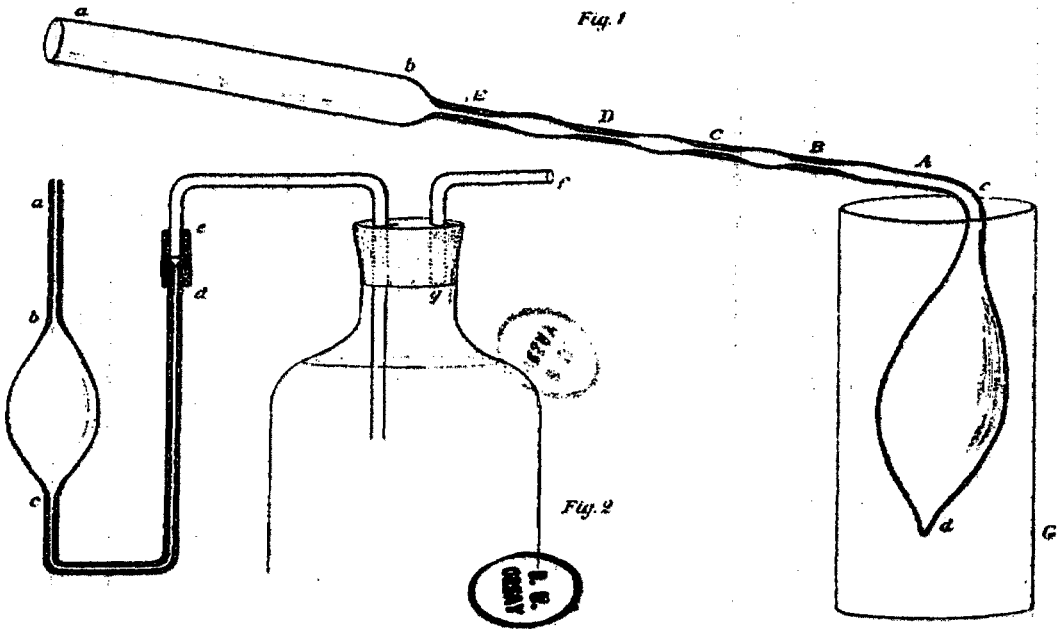


Fig. 3.

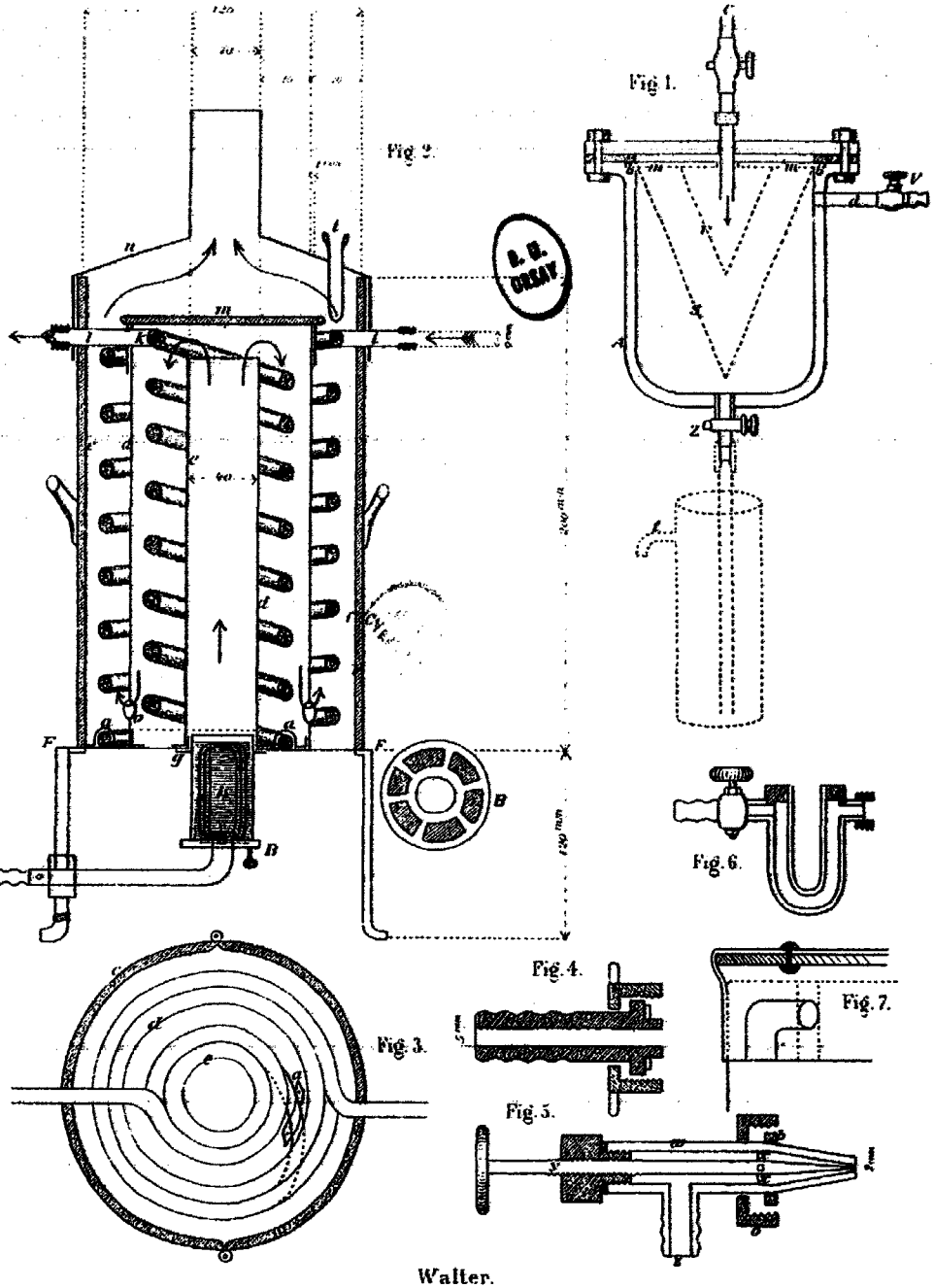
G. Hüfner.


Kohlensäureathmosphären in Bezug auf die Gesammtmenge der vorhandenen Luftsauerstoffs.
Volumprocente Kohlenoxyd in der Atmosphäre.

G. Hüfner.



Andreae.



Walter.