JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWEIUNDVIERZIGSTER BAND.



LEIPZIG, 1886.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'... ORSAY

BAND 34.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1886.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'... ORSAY

INHALT

des vierunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(22. Juni 1886.)

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig mitgetheilt von E. v. Meyer.

V. K. Voigt: Ueber die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoïn 1

VI. A. Pfungst: Ueber die Einwirkung von Nitromethan auf einige Chlorhydrine 27

O. T. Christensen: Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors 41

R. W. Bauer: Ueber die Arabonsäure und die aus Lichenin entstehende Zuckerart 46

O. Loew: Weiteres über die Condensation des Formaldehyds 51

J. Thomsen: Replik an Herrn F. Stohmann 55

F. Stohmann: Schlusswort zur Polemik mit Hrn. Thomsen 56

Zweites Heft.

(6. Juli 1886.)

M. Philip: Ueber die Einwirkung des Orthotoluidins auf Hydrochinon und Resorcin 57

Th. Thomsen: **Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen.** II. Ueber die

Seite

Existenz der sauren Salze und der Doppelsalze in wässriger Lösung 74

R. Meyer: Ueber die Einwirkung und Constitution der beiden Säuren (1,4)$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\C_3H_7\end{matrix}$ 91

Derselbe: Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf organische Bromide und Jodide 104

M. Koral: Die Inversion des Rohrzuckers durch Benzoësäure und die Oxybenzoësäuren 109

Drittes Heft.

(23. Juli 1886.)

C. Willgerodt u. P. Mohr: Ueber o-p-Dinitrobenzolsulfosäure und ihre Derivate 113

N. v. Klobukow: Ueber die Zersetzung des Aethyläther-dampfes durch den Inductionsfunkenstrom 124

J. Walter: Vermischte Notizen.

1. Einführung von Amid (NH_2) mittelst Natriumamid 132
2. Zur Verwendung des Phosphorsäureanhydrids . . 133
3. Ueber ein Vorkommen des Acridins 134

E. Drechsel: Ueber die Electrolyse der normalen Capronsäure mit Wechselströmen 135

P. Klason: Ueber das Radical Cyanur und seine Verbindungen mit Halogenen 152

J. H. Reed: Ueber β-Naphtoacridin (vorläufige Mittheilung) 160

Viertes und fünftes Heft.

(14. August 1886.)

G. Gustavson: Die Einwirkung von Bromaluminium auf Aethylen und die Bromide der „Grenzalkohole“ . . 161

Cl. Winkler: Mittheilungen über das Germanium . . . 177

Chr. Göttig: Beiträge zur Kenntniss der wasserhaltigen Natriumsulfide 229

J. Ossipow: Ueber die in käuflichem Lupulin vorkommenden flüchtigen Fettsäuren 238

Sechstes und siebentes Heft.

(16. September 1886.)

Seite

E. Seyffert: Zur Kenntniss der Pikolinsäure und Nikotinsäure 241

C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Halogenüberträger . 264

J. Traube: Ueber Tropfengewichte und deren Beziehung zu den Capillaritätsconstanten und über den capillaren Randwinkel 292

F. Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen . . . 311

Neunte Abhandlung: F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg: Ueber den Wärmewerth der Homologen des Phenols 311

Zehnte Abhandlung: F. Stohmann: Ueber den Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Phenolen 326

F. Knapp: Ultramarinblau auf nassem Wege 328

K. Elbs: Notiz über die Gewinnung substituirter Stilbene aus substituirten Halogenbenzylen 340

K. Elbs und Bauer. Zur Kenntniss substituirter Stilbene 343

J. W. James: Ueber Derivate des Taurins (II. Thl.) . . 348

Achtes und neuntes Heft.

(13. October 1886.)

H. Trey: Ueber den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure 353

C. J. Lintner: Studien über Diastase. I. 378

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen.

VI. Ueber Roseorhodiumsalze 394

VII. Ueber Nitratopurpureorhodiumsalze 406

VIII. Ueber die Xanthorhodiumsalze 410

W. Hentschel: Ueber einige Abkömmlinge des carbaminsauren Methyls 423

J. Walter: Apparate für chemische Laboratorien . . . 427

Zehntes Heft.

(4. November 1886.)

Seite

C. W. Blomstrand: Ueber die Sauerstoffsäuren des Jods 433

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

27. S. Baratzeff u. Al. Saytzeff: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Diäthylketon. Synthese des Triäthylcarbinols 463

28. D. Ustinoff u. Al. Saytzeff: Einwirkung von Jodpropyl und Zink auf Butyron. Bildungsweise des Dipropylcarbinols 468

29. A. Albitzky u. W. Nikolsky: Ueber ein nicht flüchtiges Produkt der Oxydation des aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{30}$ 473

30. D. Ustinoff: Untersuchung der Beta-Dimethylacrylsäure aus der durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols erhaltenen Beta-Dimethyläthylenmilchsäure 478

31. E. Schatzky: Beiträge zur Kenntniss der Diallyloxalsäure 485

32. Derselbe: Ueber die Darstellung von Oxalsäureäther 500

Loth. Meyer: Ueber Halogenüberträger 502

Elftes Heft.

(20. November 1886.)

R. Schneider. Ueber das Verhalten des Jods zum Realgar und über das Arsenjodosulfuret 505

J. Traube: Ueber Tropfengewichte und deren Beziehung zu den Capillaritätsconstanten, und über den capillaren Randwinkel (Schluss) 515

Nic. v. Klobukow: Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen 539

C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Halogenüberträger . 547

Register 551

Berichtigungen 563

Zur gefälligen Beachtung.

In den Abkürzungen der im Journal für praktische Chemie anzuwendenden Citate sollen von jetzt ab einige Aenderungen eintreten, in Folge deren die Citate kürzer werden, als die bisher gebrauchten, ohne an Deutlichkeit zu verlieren.

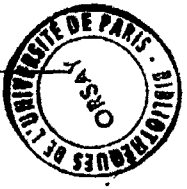
Im Folgenden sind die wichtigsten Citate, wie sie in Zukunft gekürzt werden sollen, zusammengestellt:

Am. Chem. J.	bedeutet	American Chemical Journ. (edit. by Ira Remsen).
Ann. Chem.	„	Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim.	„	Annales de chimie et de physique.
Ann. Phys.	„	Annalen der Physik und Chemie.
Ber.	„	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Berl. Acad.	„	Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull.	„	Bulletin de la société chimique de Paris.
Centr.	„	Chemisches Centralblatt.
Chem. Soc.	„	Journal of the chemical society of London.
Compt. rend.	„	Comptes rendus etc. (Paris).
Gazz.	„	Gazetta chimica italiana.
JB.	„	Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie etc.
JB. Berz.	„	Jahresbericht etc. von J. Berzelius.
JB. Wagn.	„	Wagner's Jahrbericht der chem. Technologie etc.
Rec. chim.	„	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas etc
Wien. Acad.	„	Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Wien. Mon.	„	Monatshefte für Chemie etc. (Wien).
Z. anal. Ch.	„	Zeitschrift f. analytische Chemie.
Z. Ch.	„	Zeitschrift für Chemie.
Z. phys. Ch.	„	Zeitschrift für physiologische Chemie.

Seltener vorkommende Citate, welche sich unter den obigen nicht finden, sollen so abgekürzt werden, dass sie ohne Weiteres verständlich sind.

Die Red.

Leipzig, im Juni 1886.



UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'UFR ORSAY

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig;

mitgetheilt von

E. von Meyer.

V. Ueber die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoïn;

von

Karl Voigt.

Von stickstoffhaltigen Derivaten des unter dem Namen Benzoïn bekannten Phenyloxybenzylketons:

$$C_6H_5CO$$
$$|$$
$$C_6H_5CH.OH$$

sind bislang nur zwei Gegenstand näherer Untersuchungen gewesen. Es sind dies die durch Einwirkung von Ammoniak entstehenden, complicirt zusammengesetzten Verbindungen, welche als Benzoïnam und Benzoïnimid von Laurent[1]) in die Literatur eingeführt und von Erdmann[2]) genauer studirt worden sind.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. v. Meyer habe ich eine Untersuchung der Einwirkung substituirter Ammoniake auf Benzoïn unternommen, welche sich von vornherein hauptsächlich auf primäre aromatische Amine bezog, und deren Ergebnisse in der folgenden Arbeit zusammengefasst sind.

---

[1]) J. B. Berz. 26, 666.

[2]). Ann. Chem. 135, 183 u. 186.

Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bot eine kurze Notiz H. Schiff's[1]), die sich mit der Einwirkung von Anilin auf Benzoïn beschäftigt. Schiff, welcher diesen Versuch gelegentlich einer genaueren Untersuchung des aus Anilin und Benzaldehyd entstehenden Condensationsproduktes anstellte, berichtet darüber sehr kurz, indem er von einem eingehenderen Studium der entstandenen Verbindung absieht und dieselbe, einigen äusseren Eigenschaften zufolge, für identisch mit dem aus Benzaldehyd erhaltenen, von ihm Ditoluydendiphenamin genannten Benzylidenanilin: $C_6H_5CH:NC_6H_5$ hält.

I. Einwirkung von Anilin auf Benzoïn. (Anilbenzoïn).

Benzoïn wurde in Mengen von je 10 Grm. in etwas mehr als der gleichen Molekülen entsprechenden Menge (5 Grm.) Anilin im geschlossenen Rohr während 3—4 Stunden auf die schon von Schiff angegebene Temperatur von 200° erhitzt. Uebrigens sind, wie im Verlaufe mehrmaliger Darstellung in Erfahrung gebracht wurde, Temperaturschwankungen von 10°—20° ohne jeglichen Einfluss, sowohl auf die Bildung des Körpers überhaupt, als auf die Ausbeute; nur beim Erhitzen über 250° scheint eine partielle Zersetzung einzutreten, die sich in der Entstehung einer rothen, harzigen Verunreinigung zu erkennen giebt. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt des Rohres, welches beim Oeffnen keine Spur von Druck zeigte, eine dickflüssige, gelbe Masse, oberhalb deren abgespaltenes Wasser in deutlich wahrnehmbaren Tropfen sich angesammelt hatte. Beim längeren Stehen ging das Produkt langsam in den krystallinischen Zustand über.

Diese Umwandlung lässt sich beschleunigen, wenn man die flüssige Masse mit etwas Alkohol übergiesst und mittelst eines Glasstabes reibt. Schon nach wenigen Minuten ist das Ganze in einen Krystallbrei verwandelt, der sich mit leichter Mühe aus dem Rohre entfernen lässt. Zur Reinigung wurden die erhaltenen Krystalle von der bräunlich gefärbten,

[1]) Ann. Chem. Suppl. 3, 356.

anilinhaltigen Mutterlauge durch Absaugen befreit, und einige Male aus Alkohol, zuletzt unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper, der sich als stickstoffhaltig erwies, war völlig rein und bildete ziemlich grosse, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. Nach dem Schmelzen bleibt er noch lange unter dieser Temperatur flüssig und erstarrt erst nach einiger Zeit zu einer harten, vollkommen durchsichtigen, dem Bernstein ähnlichen Masse von gelber Farbe.

Er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, sowie in kochendem Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur jedoch in letzterem nur wenig. Auch von Aether und Eisessig wird derselbe, besonders beim Erwärmen, in nicht unbedeutender Menge aufgenommen.

Die Analyse der anfangs im Vacuum über Schwefelsäure und alsdann bei 70°—80° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0,2669 Grm. gaben bei der Verbrennung, welche, wie alle folgenden Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurde: 0,8185 Grm. CO_2 entspr. 0,2232 Grm. C=83,63% u. 0,1552 Grm. H_2O entspr. 0,0172 Grm. H=6,44 %.

II. 0,3212 Grm. gaben 0,9842 Grm. CO_2 entspr. 0,2684 Grm. C =83,56 % und 0,1792 Grm. H_2O entspr. 0,0199 Grm. H=6,19 %.

III. 0,1962 Grm. gaben 0,6042 Grm. CO_2 entspr. 0,1648 Grm. C=83,90 %. Die Wasserbestimmung dieser Analyse ging verloren.

IV. 0,4547 Grm. lieferten bei 18° und 744 Mm. Druck 20,1 Ccm. N entspr. 0,02272 Grm.=4,99 %.

Diese Werthe stimmen auf die Zusammensetzung eines Körpers: $C_{20}H_{17}NO$, dessen Entstehung aus Benzoïn und Anilin sich leicht durch die Formel:

$$C_{14}H_{12}O_2 + C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{17}NO + H_2O$$

erklärt.

Berechnet für:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV
C_{20} = 240	83,62 %		83,63	83,56	83,9	—
H_{17} = 17	5,93 %		6,44	6,19	—	—
N = 14	4,88 %		—	—	—	4,99
O = 16	5,57 %		—	—	—	—
287	100,00 %					

Dieser Entstehungsweise gemäss konnte die rationelle Zusammensetzung obiger Verbindung eine zweifach verschiedene sein, je nachdem im Benzoïn: $\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CH.OH\end{matrix}$ das Carbonylsauerstoffatom oder das Hydroxyl durch Phenylimid: C_6H_5N. resp. Anilid C_6H_5NH ersetzt worden war, welche Substitution durch die Formeln:

1) $\begin{matrix}C_6H_5C:NC_6H_5\\C_6H_5CH.OH\end{matrix}$ und:

2) $\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CH(C_6H_5.NH)\end{matrix}$

veranschaulicht wird.

Anfangs wurde der zweiten Formel der Vorzug eingeräumt[1]), da besonders die leichte Bildung einer später noch ausführlich erwähnten Nitrosoverbindung auf das Vorhandensein eines Imidwasserstoffatoms hinzudeuten schien. Einen, allerdings nur indirecten Gegenbeweis lieferte der Umstand, dass trotz mehrfacher Versuche, welche nach den gewöhnlich angewandten Methoden angestellt wurden, keine Phenylhydrazinverbindung erhalten werden konnte.

Wenn dieses negative Resultat keinen entschiedenen Beweis für die Constitution der Verbindung im Sinne der ersten der oben aufgestellten Formeln lieferte, so wurde dieser um so sicherer erbracht durch das Verhalten der ursprünglichen Verbindung einerseits und des 2 Atome Wasserstoff mehr enthaltenden Reductionsproduktes desselben andererseits gegen starke Mineralsäuren.

Während erstere beim Erhitzen damit Anilin mit grosser Leichtigkeit abspaltet, ist das letztere in dieser Hinsicht vollkommen beständig. Es scheint zwar, wie später noch ausführlicher erwähnt werden wird, bei längerer Einwirkung der Säure eine theilweise Spaltung stattzufinden, doch verläuft dieselbe in ganz anderer Richtung.

Diese auffallende Verschiedenheit lässt sich nun, da die durch eine Formel ausgedrückte Zusammensetzung des Re-

[1]) Siehe des Verf. vorläufige Mittheilung: „Ueber Benzoïnanidil und Derivate desselben". Dies. Journ. [2] 31, 544.

ductionsproduktes, gleichgültig, ob man die erste oder die zweite der obigen Formeln zum Ausgangspunkte nimmt, nur:

$$C_6H_5CH.NC_6H_5.H$$
$$C_6H_5CH.OH$$

sein kann, allein durch die Annahme einer verschiedenartigen Bindung des Stickstoffs in den erwähnten Verbindungen erklären, woraus sich mit Nothwendigkeit die Formulirung der ursprünglichen Verbindung als:

$$C_6H_5C:NC_6H_5$$
$$C_6H_5CH.OH$$

ergiebt. Demnach ist dieselbe als „Anilbenzoïn" oder Benzoïnphenylimid zu bezeichnen, durch welchen letzteren Namen angedeutet werden soll, dass das Phenylimid: NC_6H_5 an Stelle von Sauerstoff enthaltende Benzoïn zu diesem letzteren äusserlich in einer ähnlichen Beziehung steht, wie etwa Succinimid zum Bernsteinsäureanhydrid. Wegen der Länge des Namens „Benzoïnphenylimid" aber, welche ihn zur Bildung von Bezeichnungen der Derivate desselben wenig tauglich erscheinen lässt, wurde dem erstgenannten Namen „Anilbenzoïn" der Vorzug gegen, und soll deshalb dieser letztere im Laufe dieser Abhandlung beibehalten werden.

Das Anilbenzoïn besitzt in geringem Masse basische Eigenschaften und bildet daher mit starken Säuren Salze, die aber nur geringe Beständigkeit haben.

Kocht man es mit einer genügenden Menge Schwefelsäure von 20%—30%, so löst sich nach kurzer Zeit Alles auf, und aus der farblosen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein weisser, flockiger Körper ab, welcher, auf dem Filter mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur übergossen, fast momentan gelb wird und harzige Beschaffenheit annimmt. Der so erhaltene gelbe Körper wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, an der Krystallform, seinem Schmelzpunkt und an seinem charakteristischen Verhalten gegen Salpetersäure und alkoholisches Kali unschwer als unverändertes Anilbenzoïn erkannt.

Aus diesem ganzen Verhalten geht hervor, dass in dem oben erwähnten weissen Körper das schwefelsaure Salz des

Anilbenzoïns vorliegt. — Nicht zu verdünnte Salzsäure verhält sich der Schwefelsäure vollkommen analog.

Neben dieser Bildung von Salzen geht beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit Schwefel-, resp. Salzsäure ein zweiter schon erwähnter Process her, nämlich eine theilweise Abspaltung von Anilin, welches auch nach ganz kurz bemessener Einwirkungszeit in der mit Natronlauge übersättigten Flüssigkeit mittelst Chlorkalklösung nachgewiesen werden kann.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. scheint bei gelindem Erwärmen das Anilbenzoïn zuerst in eine Nitroverbindung überzuführen, wenigstens deutet die zunehmende gelbe Farbe und das Flockigwerden der Masse auf die Bildung einer solchen. Sogleich aber geht die Farbe in ein Schmutziggelb über, und es scheidet sich oberhalb der gelben, nach Benzaldehyd riechenden Flüssigkeit eine dunkelbraune theerige Masse ab.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zeigt das Anilbenzoïn genau dieselbe purpurviolette Färbung, wie sie auch das Benzil liefert. Erwähnt möge noch werden, dass die Ausbeute an reinem Anilbenzoïn gegen 75 % der theoretischen beträgt, so dass man etwa die Menge des angewandten Benzoïns wieder erhält.

Verhalten des Anilbenzoïns gegen salpetrige Säure. (Nitrosoanilbenzoïn).

Versetzt man eine alkoholische, wegen der Schwerlöslichkeit des Anilbenzoïns unter Erwärmen bereitete Lösung des letzteren mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumnitrit und fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der gelben Flüssigkeit silberglänzende Blättchen ab, deren Menge bis zum vollständigen Erkalten derselben fortwährend zunimmt. Durch Absaugen, nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei sich jedoch, wie aus der gelben Farbe der Mutterlauge hervorgeht, stets ein Theil zersetzt, und Waschen auf dem Filter mit kaltem Alkohol lässt sich die Verbindung leicht rein

gewinnen. Sie bildet dann farblose, glänzende Blättchen, welche bei 140° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Alkohol und Aether sind dieselben schwer löslich, leichter in Aceton und Benzol.

Da der Körper im Luftbad sich schon unterhalb 80° bräunt, so wurde er für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die erhaltenen Werthe waren folgende:

I. 0,2885 Grm. gaben 0,7888 Grm. CO_2 entspr. 0,2151 Grm. C = 74,87 % und 0,1342 Grm. H_2O entspr. 0,0149 Grm. H = 5,25 %.

II. 0,2182 Grm. lieferten bei 25° und 751 Mm. Druck 17,3 Ccm. N = 0,01906 Grm. = 8,73 %.

Ber. f. Nitrosoanilbenzoïn:			Gefunden:
C_{20} = 240	75,95 %		75,87
H_{16} = 16	5,06 %		5,25
N_2 = 28	8,86 %		8,73
O_2 = 32	10,13 %		—
316	100,00 %		

Die Verbindung zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die bekannte Liebermann'sche Nitrosoreaction. Dieselbe muss als: $\frac{C_6H_5C:NC_6H_4(NO)}{C_6H_5CH.OH}$ aufgefasst werden, und zwar ist diese Annahme der Substitution eines Wasserstoffatoms des mit Stickstoff direct verbundenen Benzolkernes, nach Analogie des Nitrosodimethylanilins: $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$, durch die Thatsache geboten, dass Benzoïn, mit Natriumnitrit und Salzsäure, wie oben, behandelt, kein Nitrosoderivat liefert, was doch geschehen müsste, falls das Methylwasserstoffatom des Oxybenzyls der Einwirkung der salpetrigen Säure unterläge. Das Nitrosoanilbenzoïn bildet sich auch durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung des Anilbenzoïns. Nach einiger Zeit scheiden sich dann aus letzterer weisse, in allen Eigenschaften mit den auf oben angegebene Weise erhaltenen übereinstimmende Blättchen aus; da diese Methode jedoch keine besonders gute Ausbeute liefert, ist die Einwirkung mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure vorzuziehen.

Um zu untersuchen, in welcher Weise salpetrige Säure unter Ausschluss von Wasser auf Anilbenzoïn wirke, wurde

zuerst das aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure bereitete und durch gebrannten Kalk getrocknete Gas in eine Eisessiglösung desselben geleitet, doch gelang es selbst nach blos minutenlanger Einwirkung nicht, ein krystallinisches Produkt zu erhalten, da sofort alles in ein rothgelbes Harz verwandelt wurde.

Bei Anwendung einer Benzollösung trübte sich dieselbe sofort und war nach kurzer Zeit durch die Ausscheidung eines festen, weissen Körpers in eine breiige Masse verwandelt. An diesem Punkte wurde mit dem Einleiten des Gases aufgehört, da sich sonst alles wieder auflöste. Der zur versuchten Reinigung des sich als sehr zersetzlich erweisenden Körpers eingeschlagene Weg war folgender:

Der feste Theil des erhaltenen Breies wurde durch Absaugen und Nachwaschen mit kaltem Benzol von der gelben Mutterlauge getrennt. Darauf wurde derselbe nach dem Trocknen über Schwefelsäure, da sich herausstellte, dass er wohl in Alkohol und Benzol in der Wärme, aber nur unter totaler Zersetzung löslich war, in Chloroform gelöst, welches sich dabei roth färbte. Die filtrirte Lösung liess beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Ligroïn die ursprüngliche Verbindung in Gestalt weisser Flocken fallen, während einige Verunreinigungen mit brauner Farbe gelöst blieben. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildeten erstere eine weisse, verfilzte, elektrische, wegen letzterer Eigenschaft schwer zu pulvernde Masse. Gegen 155° schmolz die Verbindung unter Zersetzung und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes.

Unter den von derselben ausgeführten Analysen konnte keine Uebereinstimmung erzielt werden[1]), so dass dieselbe, trotz der gemachten Reinigungsversuche, offenbar noch Beimengungen enthielt. Jedoch schien wenigstens das eine daraus hervorzugehen, dass dieser Körper, welcher die Liebermann'sche Reaction nicht zeigte, nicht der salpetrigen

[1]) Zwei einigermassen zusammenstimmende Analysen ergaben: 68,94 % C und 5,58 % H; sowie 69,25 % C und 5,99 % H, welche Resultate mit der Entstehungsweise des Körpers in keinem Einklange stehen. An N wurde gefunden: 8,57 %.

Säure, sondern der gleichzeitig entstandenen Untersalpetersäure seine Entstehung verdankte. Diese Vermuthung wurde dadurch bestätigt, dass dieselbe Verbindung auch durch Einleiten von reiner Untersalpetersäure (aus Bleinitrat dargestellt) in eine Benzollösung des Anilbenzoïns erhalten wurde.

Beim Abdampfen der, von der Darstellung des eben behandelten Körpers herrührenden Benzolmutterlauge bleibt ein halb öliger, halb fester Rückstand, welcher, mit Aether in der Kälte behandelt, ein weisses Pulver liefert. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt dasselbe die weissen Blättchen des Nitrosoanilbenzoïns vom Schmelzpunkt 140° und erweist sich bei genauerer Untersuchung mit demselben vollkommen identisch, so dass salpetrige Säure aus Anilbenzoïn sowohl bei Gegenwart wie unter Ausschluss von Wasser stets nur das eine Nitrosoanilbenzoïn liefert.

Verhalten des Anilbenzoïns gegen Essigsäureanhydrid. (Acetylanilbenzoïn).

Wegen der leichten Abspaltung von Anilin aus Anilbenzoïn, welche, wie ein Versuch lehrte, auch durch trocknes Chlorwasserstoffgas bewirkt wird, konnte Acetylchlorid zur Darstellung eines Acetylderivates keine Verwendung finden, wogegen sich Essigsäureanhydrid sehr geeignet zeigte.

Anilbenzoïn löste sich beim Erwärmen leicht und vollständig in letzterem auf, und die rasch[1]) zum Sieden erhitzte und in einem flachen Gefäss zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids einige Zeit stehen gelassene Lösung erstarrte sehr bald krystallinisch. Dieser feste, mit einem gelben Oel von eigenthümlichem Geruche verunreinigte Rückstand wurde durch mehrmalige Krystallisation aus Benzol gereinigt. Alkohol ist dazu nicht geeignet. Der so erhaltene Körper bildete eine weisse, undeutlich krystallinische Masse, welche erst unter dem Mikroskop feine, zu Büscheln vereinigte Nädel-

[1]) Beim längeren Erhitzen auf dem Sandbade tritt Zersetzung unter Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit ein.

chen erkennen liess. Der Schmelzpunkt wurde zu 153° bestimmt. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, besonders beim Erwärmen, leichter noch als in diesen in Aceton. Die nach dem Trocknen bei 100° davon ausgeführten Analysen ergaben folgende, mit der Zusammensetzung eines Acetylanilbenzoïns übereinstimmende Resultate:

I. 0,2496 Grm. gaben 0,7385 Grm. CO_2 entspr. 0,2000 Grm. C = 80,12 % und 0,1349 Grm. H_2O entspr. 0,0149 Grm. H = 5,96 %.

II. 0,3365 Grm. lieferten bei 25° und 759 Mm. Druck 18,2 Ccm. N = 0,014704 Grm. = 4,37 %.

Berechnet für:		Gefunden:
C_{22} = 264	80,24 %	80,12
H_{19} = 19	5,77 %	5,96
N = 14	4,26 %	4,37
O_2 = 32	9,73 %	—
329	100,00 %	

Dieses Acetylanilbenzoïn:

$$C_6H_5C:NC_6H_5$$
$$C_6H_5\dot{C}H.OC_2H_3O$$

konnte nicht direct aus Acetylbenzoïn und Anilin erhalten werden. Beim Erhitzen beider Agentien im Rohr auf 200° bildete sich Anilbenzoïn und Essigsäure, letztere zum Theil sich mit überschüssigem Anilin zu Acetanilid vereinigend, zum Theil als solche frei werdend.

Verhalten des Anilbenzoïns gegen Brom. (Monobromderivat).

Brom wirkt auf in Aether gelöstes Anilbenzoïn substituirend ein und erzeugt daraus vorzugsweise Monobromanilbenzoïn.

Zur Darstellung desselben wurde Brom tropfenweise zu einer ätherischen, behufs der leichteren Aufnahme schwach erwärmten Lösung des Anilbenzoïns gegeben. Dieselbe trübte sich sofort, und beim weiteren Zusatz von Brom, wobei jedesmal eine ziemlich heftige Reaction eintrat, schied sich ein weisser Körper aus, welcher durch anhaftendes

Brom noch stellenweise eine gelbbraune Färbung besass. Mit dem Hinzufügen des letzteren wurde aufgehört, sobald der erwähnte Körper in einer ungefähr dem angewandten Anilbenzoïn entsprechenden Menge gebildet war. Das Ganze wurde kurze Zeit zur Entfernung des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade erwärmt, und alsdann der Aether bei gelinder Wärme verdunstet. Die rückständige Masse wurde in siedendem Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten feine Nädelchen von grünlichweisser Farbe absetzten. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aceton bildete die Verbindung kleine, compakte Prismen von gelblicher Farbe. Dieselben besassen den Schmelzpunkt 167°—168°. Beim Erhitzen über 210° zersetzt sich dieselbe plötzlich unter Ausgabe von Bromwasserstoff. Im Rückstande bleibt ein dunkler harziger Körper, der in Alkohol und Eisessig mit schön rother Farbe löslich ist.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Bromverbindung ergab folgende Werthe, von denen besonders die Brombestimmungen deutlich zeigen, dass dieselbe nur ein Monobromanilbenzoïn sein kann:

I. 0,1476 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Silber- und Kupferspirale: 0,3571 Grm. CO_2 entsprechend 0,0974 Grm. C = 65,98 % und 0,0640 Grm. H_2O entsprechend 0,0071 Grm. H = 4,81 %.

II. 0,5122 Grm. gaben durch Glühen mit CaO und Fällung mit Silbernitrat: 0,2578 Grm. AgBr = 0,1097 Grm. Br = 21,42 %.

III. 0,2445 Grm. lieferten, auf dieselbe Weise behandelt: 0,1259 Grm. AgBr = 0,0535 Grm. Br = 21,88 %.

Für die oben genannte Verbindung ist berechnet:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{20} = 240	65,57 %	65,98	—	—
H_{16} = 16	4,37 %	4,81	—	—
Br = 80	21,86 %	—	21,42	21,88
N = 14	3,83 %	—	—	—
O = 16	4,37 %	—	—	—
366	100,00 %			

Da bis jetzt keine Bromderivate des Benzoïns bekannt zu sein scheinen, hat die folgende Formel des Monobromanilbenzoïns:

$$C_6H_5C:NC_6H_4.Br$$
$$C_6H_5CH.OH$$

die meiste Wahrscheinlichkeit für sich. Aus Anlass der höchst unvollständigen Zerlegung der Verbindung beim Kochen mit Säuren wurde der directe Nachweis der Constitution durch event. Abspaltung eines Monobromanilins unterlassen.

Verhalten des Anilbenzoïns gegen Reductionsmittel.

a) Beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit trockenem Zinkstaub wird dasselbe grösstentheils in Anilin und Benzaldehyd gespalten.

Ein kleiner Theil wird zu Desoxybenzoïn reducirt, welches aus den höher siedenden Antheilen des Destillates durch Waschen mit Salzsäure zur Entfernung des Anilins und mehrmaliges Umkrystallisiren der erstarrten Masse aus Alkohol in weissen Blättchen von 55° Schmelztemperatur erhalten werden kann. Die Identität des so erhaltenen Körpers mit Desoxybenzoïn wurde, da zu einer Elementaranalyse die gewonnene Menge nicht ausreichte, durch Ueberführung desselben in die gegen 110° schmelzende Dibromverbindung festgestellt.

b) Gemäss der schon mehrfach erwähnten leichten Spaltbarkeit des Anilbenzoïns durch starke Mineralsäuren trat auch bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure nicht die Bildung eines stickstoffhaltigen Desoxybenzoïnderivates ein; vielmehr wurde auch hier Desoxybenzoïn erzeugt. Dieselbe Spaltung trat merkwürdigerweise auch bei der Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure ein, obgleich beim längeren Erwärmen des Anilbenzoïns mit letzterer allein keine Anilinabtrennung nachgewiesen werden konnte. Trotz dieses negativen Erfolges möge hier das eingeschlagene Verfahren kurz erwähnt werden:

Das Anilbenzoïn wurde in 90procentigem Alkohol in der Wärme gelöst und alsdann überschüssiger, pulverisirter Zinkstaub und starke Essigsäure zugesetzt. Nach ein- bis zweistündigem Erwärmen auf 50°—60° wurde die filtrirte

Lösung, zur Trennung des Reductionsproduktes vom Zinksalz mit Wasser gefällt. Nach einigem Stehen wurde der weisse, krystallinische Niederschlag, in dessen Mutterlauge Anilin in grosser Menge sich vorfand, abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene, stickstofffreie Substanz bildete farblose Blättchen von 55° Schmelzpunkt. Eine zum Ueberfluss ausgeführte Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab nachstehende Werthe:

0,2109 Grm. lieferten 0,6688 Grm. CO_2, entspr. 0,1810 Grm. C = 85,82 % und 0,1207 Grm. H_2O entspr. 0,0134 Grm. H = 6,35 %. Für Desoxybenzoïn: $C_{14}H_{12}O$ ist berechnet: 85,71 % C und 6,12 % H.

c) Reduction des Anilbenzoïns durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung. (Hydrobenzoïnanilid). Da die Vorschrift, welche Breuer und Zincke[1]) für die Reduction des Benzoïns zu Hydrobenzoïn angegeben haben, beim Anilbenzoïn keine zufriedenstellenden Resultate gab, so wurde hier nach folgendem Verfahren gearbeitet: Das Anilbenzoïn wurde in etwa 90 procentigem Alkohol unter Anwendung von Wärme gelöst, und dieser Lösung, unter stetem Erwärmen auf etwa 70°, so lange 4 procentiges Natriumamalgam zugesetzt, bis die ursprünglich gelbe Farbe in eine schmutziggraubraune verwandelt war, was 1 bis 2 Stunden in Anspruch nahm. Die filtrirte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde mit viel Wasser gefällt, und die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedene krystallinische Masse von der wässerigen Flüssigkeit durch Absaugen und Nachwaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser getrennt. In dem Filtrat war, augenscheinlich von einer secundären, durch das entstandene alkoholische Kali bewirkten Reaction herrührend, Anilin nachzuweisen. Der feste, etwas gelblich gefärbte Körper wurde aus wenig Alkohol umkrystallisirt und setzte sich aus der, gewöhnlich etwas braun gefärbten Lösung nach einiger Zeit in weissen, meist zu einem festen Kuchen verwachsenen Nädelchen ab. Dieselben waren nach nochmaligem Umkrystallisiren völlig rein und schmolzen bei 119°. In heissem Alkohol sind sie sehr leicht löslich, weniger in kaltem, sowie in Aether und Benzol, in geringer Menge

[1]) Ann. Chem. 198, 151.

in heissem Wasser. Die zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknete Verbindung lieferte folgende analytischen Werthe:

I. 0,2560 Grm. gaben 0,7811 Grm. CO_2 entspr. 0,2130 Grm. C = 83,20 %, und: 0,1582 Grm. H_2O entspr. 0,0175 Grm. H = 6,83 %.

II. 0,4789 Grm. lieferten bei 22° und 759 Mm. Druck 21,1 Ccm. N entspr. 0,0238704 Grm. = 4,98 %.

Diese Zahlen entsprechen der procentischen Zusammensetzung eines 2 Atome Wasserstoff mehr als das Anilbenzoïn enthaltenden Körpers.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
$C_{20} = 240$	83,05 %	83,20	—
$H_{19} = 19$	6,57 %	6,83	—
$N = 14$	4,84 %	—	4,98
$O = 16$	5,54 %	—	—
289	100,00 %		

Demnach ist die Reduction des Anilbenzoïns genau analog derjenigen des Benzoïns zu Hydrobenzoïn verlaufen und kann die rationelle Zusammensetzung dieses, zweckmässig als Hydrobenzoïnanilid, d. i. als ein Hydrobenzoïn, in welchem ein Hydroxyl durch C_6H_5NH vertreten ist, zu bezeichnenden Körpers also nur folgende sein:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH : NC_6H_5 . H \\ C_6H_5CH . OH \end{matrix}$$

Wie schon gelegentlich der Erörterungen über die Constitution des Anilbenzoïns ausführlich erwähnt wurde, ist es gerade die ausser aller Frage stehende rationelle Zusammensetzung dieses Hydrobenzoïnanilids, welche zu der des ersteren den Schlüssel liefert.

Das Verhalten der Verbindung gegen Säuren, insbesondere gegen verdünnte Schwefelsäure, mag wegen der Wichtigkeit desselben hier nähere Erwähnung finden. Beim Erhitzen von Hydrobenzoïnanilid mit 20—30 procentiger Schwefelsäure wird dasselbe in das schwefelsaure Salz übergeführt, welches sich in grösseren Mengen der verdünnten Säure auflöst und daraus beim Erkalten in weissen Körnchen sich ausscheidet, deren Schmelzpunkt bei 177° gefunden wurde. Dieselben sind auch in Alkohol löslich und scheiden sich aus diesem in krystallinischen Krusten ab. Beim längeren Erhitzen von

Hydrobenzoïnanilid mit Schwefelsäure (von der oben angegebenen Concentration) wird ein geringer Theil weiter verändert unter Bildung einer farblosen, aromatisch riechenden Flüssigkeit, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist und aus der übergegangenen wässerigen Lösung durch Kaliumcarbonat abgeschieden werden kann. Durch Ausschütteln mit Aether konnte so eine sehr geringe Menge der Substanz isolirt werden, welche aber weder zu einer Analyse, noch zu einer sicheren Stickstoffprüfung hinreichte. Vielleicht verdankt dieselbe ihre Entstehung einer durch die Schwefelsäure bewirkten Wasserabspaltung, analog der Bildung des Diphenylacetaldehyds $(C_6H_5)_2CH \cdot COH$ aus Hydro- und Isohydrobenzoïn.[1])

Das Sulfat des Hydrobenzoïnanilides ist viel beständiger als dasjenige des Anilbenzoïns. Während letzteres schon in der Kälte durch Wasser zerlegt wird, geschieht dies bei jenem erst durch längeres Erwärmen damit. Kocht man das schwefelsaure Hydrobenzoïnanilid einige Minuten mit Wasser, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten feine weisse Nädelchen aus, welche getrocknet den Schmelzpunkt 119° zeigen und auch nach ihrem sonstigen Verhalten als mit dem Hydrobenzoïnanilid identisch angesehen werden müssen. Die Mutterlauge reagirt sauer.

Mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in der Kälte behandelt, bildet das Hydrobenzoïnanilid fast momentan einen intensiv gelben Körper, der augenscheinlich ein Nitroderivat desselben darstellt. Von der Analyse dieses Produktes musste Abstand genommen werden, da es, bei Versuchen es umzukrystallisiren, vollständig verharzte. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird dasselbe zersetzt.

II. Einwirkung von p-Toluidin auf Benzoïn. (p-Tolilbenzoïn).

Nachdem ein Versuch, o-Toluidin auf Benzoïn einwirken zu lassen, an der Unkrystallisirbarkeit des Produktes gescheitert war, wurde Benzoïn mit p-Toluidin (letzteres wieder

[1]) Breuer u. Zincke, Ann. Chem. 198, 155.

in geringem Ueberschuss) in Röhren eingeschmolzen und nach Analogie der Darstellung des Anilbenzoïns während einiger Stunden auf 200°—210° erhitzt. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt eine dunkelbraune, krystallinisch erstarrte Masse, während an den Wänden Wassertröpfchen deutlich zu bemerken waren. Der feste Körper liess sich leicht im Mörser zu einer intensiv gelben Masse zerreiben, welche sich als sehr schwer löslich in Alkohol, selbst in siedendem, erwies. Dieselbe wurde mehrmals mit grösseren Mengen des letzteren extrahirt, der schon bei geringem Erkalten lange gelbe Nadeln absetzte. Ein etwa noch vorhandener, ungelöster Rückstand ist, nebenbei erwähnt, durch dieses mehrmalige Auskochen dermassen gereinigt, dass er sich zu jeglicher Art der Weiterverarbeitung ohne weiteres eignet.

Für die Analyse wurde der krystallisirte Theil nochmals in siedendem Alkohol gelöst, aus dem sich die Verbindung nun in langen, feinen und biegsamen Nadeln von schön gelber Farbe abschied. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 144°, und nach dem Schmelzen erstarrt der Körper ähnlich dem Anilbenzoïn zu einem gelben, harten, durchsichtigen Glase. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, am besten noch in Aceton und Benzol. Seine Analyse nach vorherigem Trocknen bei 100° ergab folgende Zahlen:

I. 0,2033 Grm. gaben 0,6251 Grm. CO_2 entspr. 0,1704 Grm. C = 83,81 %, und 0,1214 Grm. H_2O entspr. 0,0134 Grm. H = 6,59 %.

II. 0,4242 Grm. lieferten bei 17° und 757 Mm. Druck 18,0 Ccm. N = 0,020806 Grm. = 4,90 %.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{21} = 252	83,72 %		83,81	—
H_{19} = 19	6,31 %		6,59	—
N = 14	4,65 %		—	4,90
O = 16	5,32 %		—	—
301	100,00 %			

Die Verbindung ist nach diesen Werthen und gemäss ihrer Entstehung als ein Homologes des Anilbenzoïns aufzufassen und demgemäss als:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_4.CH_3 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$$

zu formuliren. Sie wäre also zweckmässig, um den Zusammenhang mit Anilbenzoïn auch im Namen erkennen zu lassen, als „p-Tolilbenzoïn" zu bezeichnen.

Ganz ähnlich dem ersteren bildet sie mit Natriumnitrit und Salzsäure eine unter Zersetzung schmelzende Nitrosoverbindung, welche aber, da sie ausser der Thatsache ihrer Existenz kein Interesse darbot, nicht näher untersucht wurde.

Gegen Schwefelsäure von 20%—30% verhält sich das p-Tolilbenzoïn ganz analog dem Anilbenzoïn. Kocht man es kurze Zeit mit einer genügenden Menge davon auf dem Sandbade, so löst sich alles auf, und beim Erkalten scheidet sich eine weisse, flockige Masse, das schwefelsaure Salz des p-Tolilbenzoïns, ab. In der Mutterlauge findet sich abgespaltenes p-Toluidin. Das p-Tolilbenzoïnsulfat verhält sich etwas beständiger gegen Wasser als das Anilbenzoïnsulfat, indem es erst beim schwachen Erwärmen vollständig in p-Tolilbenzoïn zurückverwandelt wird.

Versuche, welche auf die Oxydation des in der Verbindung vorhandenen Methyls zu Carboxyl hinausliefen, misslangen aus Anlass der leichten Zersetzlichkeit des p-Tolilbenzoïns bei der Einwirkung sonst zu obigem Zwecke geeigneter Agentien. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (berechnete Menge) verschwand nach längerem Erhitzen die rothe Farbe vollständig, doch deutete schon der Umstand, dass ein stechend riechendes Oel, untermischt mit gelbbraunen Krystallen, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm, an, dass der Process unter Abspaltung von Toluidin vor sich gegangen war. Die aus der filtrirten, wässerigen Lösung, nach dem Concentriren, durch Salzsäure abgeschiedene Säure war stickstofffrei und schmolz gegen 117°. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes ergab 46,43% Ag, so dass diese Säure unzweifelhaft, wenigstens der Hauptmenge nach, mit Benzoësäure, für welche 47,16% Ag berechnet sind, identisch war. Das Kalisalz der letzteren entsteht auch, wenn p-Tolilbenzoïn mit alkoholischer Kali-

lauge gekocht wird. Unter Dunkelfärbung der letzteren löst sich dasselbe auf, und aus der allmählich wieder heller werdenden Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das betreffende Kalisalz in silberglänzenden Blättchen.

Verhalten von p-Tolilbenzoïn gegen Salpetersäure.

Das Verhalten gegen Salpetersäure ist besonders charakteristisch für das p-Tolilbenzoïn, weil es mit derselben Substitutionsprodukte von einiger Beständigkeit liefert, während sowohl das Anilbenzoïn, wie auch das später noch erwähnte β-Naphtilbenzoïn sehr leicht dadurch vollständig zersetzt werden. p-Tolilbenzoïn bildet, mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. erwärmt, je nach der Länge der Einwirkung, hauptsächlich zwei Körper, ein Mono- und ein Dinitro-p-tolilbenzoïn. In geringer Menge bildet sich auch gleichzeitig mit dem erstgenannten eine dritte, wegen der Schwierigkeit der Reingewinnung nicht näher untersuchte Substanz von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 125°—126°.

Die Reindarstellung jedes einzelnen der zuerst genannten Verbindungen soll im Folgenden genauere Erwähnung finden.

a) Mononitro-p-tolilbenzoïn.

p-Tolilbenzoïn wurde, mit der etwa 30fachen Menge Salpetersäure von der oben angegebenen Stärke übergossen, auf dem Sandbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit begann die Masse sich zu röthen, und lange bevor der Siedepunkt der Säure erreicht war, verwandelte sich Alles in eine, an der Oberfläche schwimmende, ziegelrothe Masse. Die Operation wurde unterbrochen, sobald letztere anfing flüssig zu werden, wobei zugleich eine ziemlich rapide Entwicklung von Untersalpetersäure einzutreten pflegte. Durch letztere wird leicht, wenn das Gefäss nicht genügend gross gewählt ist, ein Theil des Inhaltes herausgeschleudert. Letzterer wurde sofort beim Eintreten der angegebenen Erscheinungen in viel kaltes Wasser geleert, und bildete nach der Trennung von der nach Bittermandelöl riechenden, gelben Mutterlauge und dem Waschen mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction eine ziegelrothe, bröckliche

Masse, in der, ausser dem erwähnten Hauptprodukt noch der gelbe Körper von 125° Schmelzpunkt enthalten war.

Das erstere, zugleich das schwerlöslichere, konnte durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus dem Gemenge abgeschieden werden, und zwar wurde dasselbe zu diesem Zwecke mehrmals in der gerade zureichenden Menge Alkohol gelöst, und das nach jedesmaligem Erkalten Ausgeschiedene, das anfangs noch mit etwas leicht zu entfernender harziger Substanz verunreinigt war, durch Abpressen völlig von der Mutterlauge befreit. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aceton, dem eine kleine Menge Alkohol zugesetzt war, konnten unter dem Mikroskop zwischen den compakten Prismen der rothen Verbindung keine fremden Krystalle mehr wahrgenommen werden, so dass dieselbe, welche den Schmelzpunkt 153° besass, als rein angesehen werden konnte. Dieselbe ist in kaltem Alkohol nur wenig, ziemlich leicht aber in Aceton mit gelbbrauner Farbe löslich. Die daraus abgeschiedenen Krystalle besitzen eine schön rothe Farbe und auf den Flächen schwachen grünlichen Metallglanz.

Die Analyse derselben, nach vorhergegangenem Trocknen bei 100°, führte zu folgenden Werthen:

1. 0,2112 Grm. gaben 0,5656 Grm. CO_2 entspr. 0,1542 Grm. C = 73,01 %, und 0,1048 Grm. H_2O entspr. 0,0115 Grm. H = 5,44 %.

11. 0,1887 Grm. lieferten bei 15° und 748 Mm. Druck 13,2 Ccm. N = 0,0151087 Grm. = 8,01 %.

Diese Zahlen stimmen zu der Zusammensetzung eines Mononitro-p-tolilbenzoïns, dem, wegen seiner so überaus leichten Bildung aus p-Tolilbenzoïn mit ziemlich schwacher Salpetersäure, die sonst keine Nitrirung zu bewirken pflegt, mit vieler Wahrscheinlichkeit die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_3\langle^{NO_2}_{CH_3} \\ C_6H_5\dot{C}H.OH \end{matrix}$$

zukommt.

Berechnet für:		Gefunden:
C_{21} = 252	72,83 %	73,01
H_{18} = 18	5,20 %	5,44
N_2 = 28	8,09 %	8,01
O_3 = 48	13,88 %	—
346	100,00 %	

b) Dinitro-p-tolilbenzoïn.

Hört man bei dem Behandeln des p-Tolilbenzoïns mit Salpetersäure nicht beim ersten Anzeichen des Flüssigwerdens der Masse mit Erhitzen auf, sondern fährt damit fort, bis die dickflüssige Masse eine mehr braune Farbe angenommen hat (was nur kurze Zeit in Anspruch nimmt), so ist die oben beschriebene Verbindung völlig daraus verschwunden. Man kühlt dann, da sich sonst binnen Kurzem Alles auflöst, so schnell als möglich durch Eingiessen in kaltes Wasser und Waschen mit neuen Mengen des letzteren ab. Das Produkt bildet dann eine, gewöhnlich aus einem Stück bestehende, spröde, harzige Masse, die sich beim längeren Kochen mit Alkohol zum grösseren Theile auflöst. Im Rückstand bleibt dabei ein dunkelgelbes Pulver, welches durch Abfiltriren und Waschen mit etwas warmem Alkohol leicht rein zu gewinnen ist. Aus Aceton, worin der Körper ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt er in Schuppen, welche aus kleinen, erst beim Betrachten durch das Mikroskop deutlich erkennbaren, goldgelben Prismen sich zusammensetzen. Dieselben schmelzen bei 195°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung bestätigte die Vermuthung, dass dieselbe ein Dinitro-p-tolilbenzoïn sei:

I. 0,2166 Grm. gaben 0,5139 Grm. CO_2 entspr. 0,1401 Grm. C = 64,68 %, und 0,0900 Grm. H_2O entsp. 0,0100 Grm. H = 4,61 %.

II. 0,1546 Grm. lieferten bei 16° und 738 Mm. Druck 14,8 Ccm. N = 0,0167477 Grm. = 10,83 %.

	Berechnet für:		Gefunden:
C_{21} =	252	64,45 %	64,68
H_{17} =	17	4,35 %	4,61
N_2 =	42	10,74 %	10,83
O_6 =	80	20,46 %	—
	391	100,00 %	

Aus Anlass der leichten Entstehung dieser Verbindung aus dem Mononitroderivat ist mit Sicherheit anzunehmen, dass dieselbe beide Nitryle in demselben Benzolkerne vereinigt, in dem oben die Nitrogruppe der Monoverbindung angenommen wurde. Diese Annahme führt zu der Formel:

$$C_6H_5C:NC_6H_2(CH_3)(NO_2)_2$$
$$C_6H_5CH.OH$$

Verhalten des p-Tolilbenzoïns gegen Natriumamalgam in alkalischer Lösung.

Wegen der Schwerlöslichkeit des p-Tolilbenzoïns in Alkohol konnte hierbei nicht, wie dies bei der Darstellung des Hydrobenzoïnanilides geschah, zuerst eine Lösung desselben hergestellt werden, es zeigte sich aber, dass dies auch völlig unnöthig ist, indem sich das p-Tolilbenzoïn unter dem Einfluss des Natriumamalgams sehr leicht auflöst.

Es wurde daher einfach dasselbe mit Alkohol übergossen und unter allmählichem Zusatz von Amalgam so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich Alles gelöst hatte. Aus der filtrirten Flüssigkeit schied Wasser nach mehrstündigem Stehen eine weisse krystallinische Masse ab, welche nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Dieselbe war sofort rein und bildete feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°, die sich in kaltem Alkohol nur wenig, ziemlich leicht aber in Aether lösten. Die Verbindung bräunte sich schon beim Erhitzen auf wenige Grade über 80° und konnte deshalb nur bei ca. 70° getrocknet werden. Die davon ausgeführten Analysen geben zu erkennen, dass dieselbe mit Hydrobenzoïnanilid homolog, und demnach der Reductionsprocess genau analog der Bildung des letzteren aus Anilbenzoïn verlaufen ist:

I. 0,1411 Grm. gaben 0,4304 Grm. CO_2 entspr. 0,1174 Grm. C = 83,20 %, und 0,0931 Grm. H_2O entspr. 0,0103 Grm. H = 7,29 %.

II. 0,3290 Grm. gaben bei 17° und 746 Mm. Druck 18,2 Ccm. N = 0,01708216 Grm. = 4,57 %.

	Berechnet für:		Gefunden:
C_{21}	= 252	83,17 %	83,20
H_{21}	= 21	6,93 %	7,29
N	= 14	4,62 %	4,57
O	= 16	5,28 %	—
	303	100,00 %	

Hiernach wäre diese Verbindung als: Hydrobenzoïn-p-toluidid zu bezeichnen, und ihre Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$$

zu schreiben.

Mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. giebt das Hydrobenzoïn-p-toluidid schon in der Kälte eine gelbe Verbindung, genau wie dies beim Hydrobenzoïnanilid beobachtet wurde. Ebenso verhält es sich gegen Schwefelsäure genau wie letzteres, nur scheint es damit viel leichter als dieses einen flüchtigen, aromatisch riechenden Körper abzuspalten; nähere Untersuchungen über dies letztere Verhalten wurden jedoch nicht angestellt.

III. Einwirkung von β-Naphtylamin auf Benzoïn. (β-Naphtilbenzoïn.)

Um zu versuchen, ob die Condensation des Benzoïns mit primären Aminen der aromatischen Reihe auch ausserhalb der Homologen des Anilins mit derselben Leichtigkeit eintrete, wurde ersteres mit käuflichem β-Naphtylamin im geschlossenen Rohr die gewöhnliche Zeit von 3—4 Stunden auf eine zwischen 210° und 220° liegende Temperatur erhitzt. Der Inhalt des erkalteten Rohres bildete eine dickflüssige Masse von dunkelbrauner Farbe. Wasserabspaltung war leicht zu bemerken. Beim Zusatz von wenig Alkohol und gleichzeitigem Reiben mittelst eines Glasstabes erstarrte das Ganze zu einem Brei von gelbbraunen Krystallen, die durch Absaugen von der dunkeln Mutterlauge getrennt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Körper bildete alsdann gelbliche Prismen mit einem Stich ins Bräunliche, deren Schmelzpunkt bei 130° lag. Dieselben lösten sich in kaltem Alkohol nur wenig, etwas leichter in Aether und Benzol.

Durch die Analyse wurden für die bei 100° getrocknete Substanz folgende Werthe ermittelt:

I. 0,2268 Grm. gaben 0,7121 Grm. CO_2 entspr. 0,1942 Grm. C = 85,62 %, und 0,1213 Grm. H_2O entspr. 0,0134 Grm. H = 5,90 %.

II. 0,3530 Grm. lieferten bei 14° und 761 Mm. Druck 12,6 Ccm. N = 0,014845 Grm. = 4,20 %.

Dieselben stimmen, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, überein mit der procentischen Zusammensetzung eines Naphtilbenzoïns[1]):

[1]) Dieser Name ist wieder analog den Bezeichnungen: Anil- und p-Tolilbenzoïn gebildet.

$$\begin{matrix} C_6H_5C:N.C_{10}H_7 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} = C_{24}H_{19}NO.$$

Berechnet für:		Gefunden:
C_{24} = 288	85,46 %	85,62
H_{19} = 19	5,64 %	5,90
N = 14	4,15 %	4,20
O = 16	4,75 %	—
337	100,00 %	

Das β-Naphtilbenzoïn schliesst sich sowohl in seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, wie in dem gegen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. eng an das Anilbenzoïn an. Mit letzterer bildet es also keine beständigen Nitroprodukte wie das p-Tolilbenzoïn, sondern es wird schon beim schwachen Erwärmen damit unter Abscheidung einer schwarzen, theerigen Masse vollkommen zersetzt.

Mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure liefert es sehr leicht eine in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirende Nitrosoverbindung.

IV. Einwirkung von Anilin auf Benzil. (Anilbenzil.)

Im Anschluss an vorstehende Versuchsreihe über die Einwirkung von Anilin, sowie p-Toluidin und β-Naphtylamin auf Benzoïn wurde, da in der Literatur keine Angaben über eine etwaige Einwirkung der zuerst genannten Agentien auf das in engem Zusammenhange mit letzterem stehende Benzil:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}$$

gefunden werden konnten, auch dieses in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die zu Grunde liegende Absicht war, durch einen eventuell entstehenden, dem Anilbenzoïn analog zusammengesetzten Körper einen abermaligen Beweis für die Constitution der oben behandelten Verbindungen, wie sie aus dem verschiedenen Verhalten der ursprünglichen und der Reductionsprodukte gegen Säuren erschlossen wurde, zu erbringen.

Zur Ausführung des Versuchs wurde Benzil nach dem gewöhnlichen Verfahren mit überschüssigem Anilin im zu-

geschmolzenen Rohre einige Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem völligen Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einem ziemlich dünnflüssigen, schwarzbraunen und vollkommen undurchsichtigen Liquidum, welches nach eintägigem Stehen grosse gelbe, durch die anhängende Mutterlauge stellenweise noch etwas braun gefärbte Krystalle absetzte. Dieselben wurden einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen alsdann bei 105° und bildeten gelbe Prismen, die bezüglich der Intensität ihrer Färbung zwischen dem Anilbenzoïn und dem p-Tolilbenzoïn die Mitte hielten. In kaltem Alkohol sind sie wenig löslich, leichter in Aether, Aceton und Benzol.

Die bei 70°—80° getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1466 Grm. gaben 0,4540 Grm. CO_2 entspr. 0,1285 Grm. C = 84,44 %, und 0,0750 Grm. H_2O entspr. 0,0088 Grm. H = 5,66 %.

II. 0,2577 Grm. gaben bei 15° und 748 Mm. Druck 10,7 Ccm. N = 0,0123317 Grm. = 4,78 %.

Demgemäss ist dieselbe das erwartete Anilbenzil von der Zusammensetzung: $\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} = C_{20}H_{15}NO.$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{20} = 240$	84,21 %	84,44
$H_{15} = 15$	5,27 %	5,66
$N = 14$	4,91 %	4,78
$O = 16$	5,61 %	—
285	100,00 %	

Mit der Existenz dieses Körpers ist, da das Benzil nur Carbonylsauerstoffatome enthält, der directe Beweis geliefert, dass sich wenigstens das eine derselben leicht durch Phenylimid (NC_6H_5) ersetzen lässt, was zugleich auch das Verhalten des Benzoïns zu Anilin vollkommen erklärt.

Bemerkenswerth ist noch, dass, ebenso wie bei der gemässigten Einwirkung von Phosphorpentachlorid, nur ein Sauerstoffatom des Benzils durch Chlor, und durch Hydroxylamin ebenfalls nur ein einziges leicht durch Oxyimid (N . OH) ersetzt wird, auch hier nur das eine der beiden Sauerstoffatome durch den Anilinrest vertreten wird.

Gegen verdünnte Schwefelsäure verhält sich das Anilbenzil, soweit dies untersucht wurde, ganz ähnlich den aus

Benzoïn erhaltenen Körpern. Beim Erhitzen damit löst sich, je nach der Menge der Flüssigkeit, ein Theil oder das Ganze auf, und beim Erkalten scheidet sich ein weisser Körper, jedenfalls das schwefelsaure Salz des Anilbenzils, ab. In der alkalisch gemachten Mutterlauge konnte durch die Chlorkalkreaction viel abgespaltenes Anilin nachgewiesen werden.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zersetzt das Anilbenzil beim Erwärmen unter Abscheidung eines dunkelbraunen Oeles.

Zusammenstellung der in vorstehender Abhandlung enthaltenen Resultate.

Aus den oben ausgeführten Untersuchungen geht vor allen Dingen hervor, dass den durch Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Benzoïn gebildeten Körpern eine bedeutend einfachere Constitutionsformel zukommt, als den durch Ammoniak aus demselben erzeugten, bei welchen letzteren die Functionen der darin verbundenen Elemente trotz mannigfacher Untersuchungen noch nicht genau bekannt sind. Wie weiter ersichtlich, ist in den betreffenden Verbindungen das Stickstoffatom mit zwei Valenzen an Kohlenstoff gebunden, wie es durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird, welche die Entstehungsweise des einfachsten dieser Benzoïnderivate, des Anilbenzoïns, veranschaulicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + H_2O.$$

Auf Grund dieser doppelten Bindung sind dieselben befähigt, bei der Reduction mit geeigneten Mitteln noch zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen, wie es nachstehende, die Reduction des Anilbenzoïns zu Hydrobenzoïnanilid veranschaulichende Gleichung zeigt:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_5CH.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$$

Die so entstehenden Körper unterscheiden sich sowohl äusserlich, wie in ihrem chemischen Verhalten wesentlich von den ursprünglichen Verbindungen. Während letztere eine ihnen eigenthümliche, mehr oder minder gelbe Farbe

besitzen, und mit starken Mineralsäuren sehr leicht die betreffende Base abspalten, wenn auch nur theilweise, sind erstere farblos und werden durch Schwefelsäure und Salzsäure nicht unter Abspaltung von basischen Körpern zersetzt. Beide bilden mit den genannten Säuren auch Salze, von denen die der Reductionsprodukte durchweg die beständigeren zu sein scheinen, da sie, wie beim Hydrobenzoïnanilid genauer beobachtet wurde, erst durch stärkeres Erwärmen, resp. Kochen mit Wasser die ursprüngliche Verbindung regeneriren, was beim Anilbenzoïnsulfat, resp. -chlorhydrat und den analogen Verbindungen schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur, theils schnell theils allmählich, geschieht.

Was weitere specifische Eigenschaften der mit den Namen: Anil-, p-Tolil, und β-Naphtilbenzoïn belegten, oben beschriebenen Verbindungen anlangt, so mag hier noch erwähnt werden, dass dieselben mit grosser Leichtigkeit durch Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrosoderivate übergehen, die allem Anscheine nach das Nitrosyl (NO) in dem, direct an dem Stickstoff gebundenen Benzolkern enthalten.

Dieselbe Stelle nimmt wahrscheinlich auch das Bromatom des Monobromanilbenzoïns, sowie das Nitryl, resp. die beiden Nitryle der sogleich noch zu erwähnenden Nitroderivate des p-Tolilbenzoïns ein.

Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf Anilbenzoïn, indem es, gemäss der Constitution desselben, wonach es auch als Alkohol aufzufassen ist, eine Acetylverbindung erzeugt. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte weder auf Anil-, noch auf das p-Tolil-, oder das β-Naphtilbenzoïn ein, während aus den Reductionsprodukten gelbe, jedoch ziemlich unbeständige Körper, welche anscheinend Nitroderivate darstellen, erzeugt werden. Beim Erwärmen damit werden die erste und die letzte der oben genannten Verbindungen sehr schnell zersetzt, während das p-Tolilbenzoïn, in scheinbarem Gegensatze dazu, beständige Nitroverbindungen liefert. Von diesen wurden zwei, von denen die erste eine, die andere zwei Nitrogruppen enthält, isolirt, und näher untersucht.

Von besonderer Wichtigkeit ist noch der Umstand, dass es gelang, das durch Behandeln von Anilbenzoïn mit Salpetersäure nicht zu gewinnende wasserstoffärmere Benzilderivat auf directem Wege durch Erhitzen von Benzil mit Anilin im geschlossenen Rohr zu erhalten, wodurch die in der oben angegebenen Constitutionsformel ausgesprochene Ansicht über die rationelle Zusammensetzung des Anilbenzoïns eine weitere Stütze erhielt.

Alle in dem Vorstehenden einer Besprechung unterzogenen Reactionen sind bisher nur bei einigen wenigen der betreffenden Verbindungen durchgeführt worden, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass die gefundenen charakteristischen Eigenschaften auch bei allen analog zusammengesetzten Körpern zu finden sind.

Ebenso dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass die Condensation des Benzoïns, wie auch des Benzils, mit Ammoniakabkömmlingen der aromatischen Reihe sich durch die ganze Zahl der primären Amine hindurch verfolgen lassen wird, während eine Einwirkung der secundären durch die Constitution der hier behandelten Verbindungen ausgeschlossen erscheint.

Leipzig, im Februar 1886.

VI. Ueber die Einwirkung von Nitromethan auf einige Chlorhydrine;

von

A. Pfungst.

Das Natriumnitromethan hat zu mancherlei Versuchen Anlass gegeben, welche bezweckten, das Natrium desselben durch organische Radicale zu ersetzen. Die Untersuchungen V. Meyer's und Anderer zeigten jedoch, dass sich jene Verbindung nicht zu derartigen Umsetzungen eignet.

Einige mit den Chlorhydrinen des Glycerins in ähnlicher Richtung ausgeführte Reactionen waren die Veranlassung zu den im Folgenden mitgetheilten Versuchen.

Einwirkung von Nitromethan auf Dichlorhydrin.

Zu den Versuchen verwandte ich ausschliesslich das α-Dichlorhydrin $\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH(OH)\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix}$, das bei 174° siedet. Ich stellte dasselbe nach dem Reboul'schen Verfahren dar durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch gleicher Volume völlig entwässerten Glycerins und Eisessigs. Von diesem α-Dichlorhydrin wurde ein Molekül mit zwei Molekülen Nitromethan in einer zugeschmolzenen Röhre 20 Stunden lang auf 220° erhitzt. Es ist zu empfehlen, die Röhre vor Beendigung der Reaktion ein- bis zweimal zu öffnen, weil stets grosse Spannung darin ist, welche leicht Explosion hervorruft. Bei der Reaktion selbst schieden sich bedeutende Mengen eines krystallinischen Salzes ab, das sich bei der Untersuchung als Chlorammonium erwies. Beim Oeffnen der Röhre entwich Kohlensäure in grosser Menge und wurde durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen. Der flüssige Theil des Röhreninhalts wurde durch Filtration vom Chlorammonium abgeschieden und fraktionirt destillirt. Von 200° ab wurde die Destillation im Vacuum vollendet, da sich der Retorteninhalt braun färbte. Bis 200° war sowohl das unzersetzt gebliebene Nitromethan (bei 101°), als auch das Dichlorhydrin, das trotz des Ueberschusses an Nitromethan nicht in Reaktion getreten war (bei 174°—176°), entfernt, und der im Vacuum übergehende Theil der Flüssigkeit, welcher unter etwa 25 Mm. Druck bei 135°—140° abdestillirte, musste daher ein Produkt der Reaktion sein. Die Reinigung dieses im Vacuum erhaltenen Körpers erwies sich als sehr schwierig. Zunächst zeigten die Elementaranalysen, dass derjenige Theil des Oeles, welcher bei der Rektifikation zu Anfang übergeht, über ein Prozent Kohlenstoff weniger enthält, als der am Schlusse der Destillation erhaltene Theil. Als Grund dieser Erscheinung wurde erkannt, dass dem

ersten Produkte noch kleine Mengen Dichlorhydrin beigemengt sind. Diesen Fehler zu vermeiden, wurden etwa 60 Grm. des Oeles dargestellt, von diesen 55 Grm. im Vacuum zwischen 145°—150° abdestillirt und der Rest, der bei etwa 152° überging, gesondert aufgefangen. Das Trocknen dieses reineren Produktes machte einige Schwierigkeit, da es Chlorcalcium aufnimmt, wenn dasselbe längere Zeit mit ihm in Berührung ist. Aus diesem Grunde wurde das Oel, welches zur Analyse verwandt wurde, nur eine halbe Stunde lang mit dem Salze in Berührung gelassen. Die Analyse führte zur empirischen Formel: C_2H_3OCl.

I. 0,2627 Grm. Substanz gaben: 0,2916 Grm. CO_2 (= 0,07953 Grm. C) und 0,1070 Grm. H_2O (=0,01189 Grm. H).

II. 0,4543 Grm. Subst. gaben: 0,8352 Grm. AgCl (= 0,2044 Grm. Cl).

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_2	30,77	30,27
H_3	3,85	4,53
Cl	44,87	44,99

Da jedoch das Dichlorhydrin bereits drei Atome Kohlenstoff enthält, und sich hier augenscheinlich ein Derivat desselben gebildet hatte, so lag es nahe, diese Formel zu verdoppeln, dem entstandenen Körper also die Formel $C_4H_6Cl_2O_2$ zu ertheilen. Das Oel enthält demnach ein Kohlenstoffatom, sowie ein Sauerstoffatom mehr im Molekül, als das Dichlorhydrin, und wir gelangen zu seiner Constitutionsformel, indem wir das Hydroxylwasserstoffatom des Dichlorhydrins durch das einwerthige Formyl ersetzen: $\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH(OCHO)\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix} = C_4H_6Cl_2O_2$. Um nun zu untersuchen, ob in der That das analysirte Oel Formyl enthalte, wurde es zunächst mit derjenigen (genau abgewogenen) Menge alkoholischen Kalihydrats gekocht, welche gerade hinreichte, um die beiden Atome Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen; nach zweistündigem Erhitzen am Rückflusskühler war die Reaktion vollendet. Die Flüssigkeit wurde von dem gebildeten Chlorkalium abfiltrirt, und nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt worden, blieb ein etwas gelb-

lich gefärbtes Oel zurück, das sich sehr leicht im Wasser löste. Die Lösung wurde eine Stunde lang gekocht und darauf mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde in eine Retorte gebracht und der Destillation unterworfen. Gleich anfangs (zwischen 90°—100°) ging eine sauer reagirende Flüssigkeit über, die schon am Geruche als Ameisensäure zu erkennen war. Ammoniakalische Silberlösung wurde fast momentan davon geschwärzt, ebenso wurde Quecksilberchloridlösung davon reducirt, und übermangansaures Kalium entfärbt. Ameisensäure war demnach sicher nachgewiesen. Das im Wasser lösliche Oel war ein Glycerinmonoformin $C_3H_5(OH)_2(O.CHO)$, wahrscheinlich das secundäre mit dem durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° erhaltenen isomere. Die wässrige Lösung desselben zerfällt beim Erhitzen in Glycerin und Ameisensäure.[1])

Das Oel, welches ich aus Dichlorhydrin und Nitromethan erhielt, ist demnach der Ameisensäureäther des Dichlorhydrins $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH(O.CHO)\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$. Die Annahme lag nahe, dass man durch Substitution die beiden Chloratome ebenfalls durch Säureradikale, zunächst durch Formyl, ersetzen könne, um auf diese Weise ein Diformin oder Triformin zu erhalten, und es wurden auch zahlreiche Versuche nach dieser Richtung hin angestellt.

Der Aether wurde mit einer alkoholischen Lösung von völlig trockenem, auf's Feinste gepulvertem ameisensaurem Natrium gekocht. Obwohl minimale Mengen von Chlornatrium gebildet wurden, war doch keine wirkliche Substitution zu erzielen, und es ist wahrscheinlich, dass sich die kleine Menge Chlornatrium durch Zersetzung eines Theiles des Aethers gebildet hatte. Sodann wurde das Oel in zugeschmolzenen Röhren mit einem grossen Ueberschusse von ameisensaurem Blei (vollständig trocken und fein gepulvert) in alkoholischer Lösung tagelang auf 180°—200° erhitzt.

[1]) Tollens u. Henninger, Z. Ch. 1869, S. 88.

Allerdings bildeten sich hierbei grössere Mengen Chlorblei, aber es konnte durchaus kein Aether erzielt werden, der kein Chlor mehr enthielt. Es ist dies ein interessantes Beispiel für die ausserordentliche Zähigkeit, mit welcher die Chloratome in dieser Verbindung haften. Auf dem Wege der Substitution war demnach kein Diformin oder Triformin zu erzielen, und ich werde später beschreiben, wie die Darstellung des Monochlor-Glycerindiformins auf direkte Weise möglich ist.

Einwirkung von essigsaurem Silber auf Formyldichlorhydrin.

Im Verlaufe der Untersuchungen über die zuletzt erwähnte Möglichkeit einer Substitution der Chloratome des Formyldichlorhydrins durch Säureradikale wurde auch versucht, mittelst organischer Silbersalze die Chloratome durch Säureradikale zu ersetzen, indem zu erwarten war, dass die grosse Affinität zwischen Chlor und Silber den Prozess möglich machen werde. Da ameisensaures Silber ein so unbeständiger Körper ist, wurde Silberacetat benutzt. Das getrocknete Salz wurde fein pulverisirt, mit Benzol in einer Reibschaale zu einem dünnen Brei angerieben und mit dem Formyldichlorhydrin gemischt. Die Mischung, in welcher das Silbersalz in grossem Ueberschusse vorhanden war, wurde in eine Röhre eingeschmolzen und einen Tag lang auf 150° erhitzt. Nach Vollendung der Reaktion zeigte sich das Silber zum Theil reducirt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Der flüssige Röhreninhalt wurde vom Silbersalz abfiltrirt, das Benzol auf dem Wasserbade verjagt, und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt und rectificirt. Die qualitative Analyse zeigte, dass es Chlor enthielt. Nachdem es mit Chlorcalcium kurze Zeit in Berührung gewesen, wurde es der Analyse unterworfen; diese führte zur Formel $C_5H_8Cl_2O_2$:

I. 0,4930 Grm. Subst. gaben: 0,6150 Grm. CO_2 (=0,16773 Grm. C) und 0,2160 Grm. H_2O (= 0,2400 Grm. H).

II. 0,4007 Grm. Subst. gaben 0,6616 Grm. AgCl (=0,16198 Grm. Cl).

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_3	35,29	34,02
H_5	4,71	4,87
Cl_2	41,18	40,40

Allerdings stimmt der Kohlenstoffgehalt nicht genau, jedoch war durch den Geruch der Substanz bereits zu erkennen, dass kleine Mengen von Zersetzungsprodukten bei der Destillation entstanden waren. Die Flüssigkeit siedet im Vacuum (20—25 Mm.) bei etwa 142°. In dem Ameisensäureäther wurde also durch das Silberacetat keines der Chloratome, sondern das Formyl durch Acetyl ersetzt, und die starke Reduktion des Silbersalzes im Innern der Röhre lässt mit genügender Sicherheit darauf schliessen, dass der Ersetzung eine Zersetzung des Formyls vorhergegangen, und zeigt den Weg, wie man andere Säureradikale an Stelle des Formyls in das Dichlorhydrin einführen kann.

Das Acetodichlorhydrin $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH(O.CH_3CO)\\CH_2Cl\end{matrix}$ war übrigens bereits früher aus α-Dichlorhydrin und Acetylchlorid dargestellt, und sein Siedepunkt zwischen 194°—195° festgestellt worden.[1])

Das Acetodichlorhydrin suchte ich auch aus Dichlorhydrin auf anderem Wege darzustellen. Da Nitromethan eine Substitution des Hydroxylwasserstoffatomsdurch Formyl bewirkte, so war zu erwarten, dass Nitroäthan dasselbe durch Acetyl ersetzen werde. Den Versuch stellte ich den früheren analog an. Ein Molekül α-Dichlorhydrin wurde mit zwei Molekülen Nitroäthan in einer zugeschmolzenen Röhre 20 Stunden lang auf 160°—170° erhitzt. Nach Vollendung der Reaktion befanden sich grössere Mengen von Chlorammonium am Boden der Röhre, bei deren Oeffnen minutenlang Kohlensäure aus der Capillare ausströmte. Die Flüssigkeit wurde vom Chlorammonium abfiltrirt und war stark gelb gefärbt, während Nitromethan bei ähnlichen Versuchen stets wasserhelle Produkte lieferte. Das Filtrat wurde fraktionirt, und nachdem das unzersetzt gebliebene Dichlorhydrin abdestillirt

[1]) Henry, Ber. 4, 704.

war, wurde die Destillation im Vacuum vollendet. Bei 142° ging die Hauptmenge der Flüssigkeit über, wodurch sich schon die Identität dieses Oeles mit dem aus Formyldichlorhydrin erhaltenen ergab. Auch der Geruch, der recht charakteristisch ätherisch ist, stimmt bei beiden Flüssigkeiten überein. Das aus Nitroäthan erhaltene Produkt war trotz zweimaliger Rektifikation im Vacuum noch immer stark gelb gefärbt, und die Elementaranalysen, sowie auch die Chlorbestimmungen zeigten, dass Zersetzungsprodukte zugegen waren. Ich verzichte daher hier darauf, die Zahlen der Analysen mitzutheilen. Leider hatte ich Nitroäthan nicht in genügender Menge, um ein chemisch reines Produkt darzustellen, doch ist nach den physikalischen Eigenschaften die Identität beider Acetodichlorhydrine zweifellos.

Soll das mittelst Nitromethan in das Dichlorhydrin eingeführte Formyl durch andere Säureradikale ersetzt werden, dann ist man nicht allein auf die Einwirkung der Silbersalze angewiesen. Es zeigte sich, dass durch Anwendung der Säurechloride die Säureradikale ebenfalls an Stelle des Formyls in das Dichlorhydrin eingeführt werden können. Erhitzt man z. B. das Formyldichlorhydrin etwa eine halbe Stunde lang mit einem Ueberschusse von Benzoylchlorid am Rückflusskühler über freiem Feuer, dann tritt unter starker Gasentwickelung eine energische Reaktion ein. Das Gas erwies sich bei seiner Untersuchung als ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd. Letzteres wurde durch salzsaure Lösung von Kupferchlorür absorbirt und mit Palladiumchlorür nachgewiesen. Nach Vollendung der Reaktion wurde der flüssige Inhalt des Kolbens fraktionirt, und zwischen 215°—225° ging im Vacuum der gebildete Benzoëäther des Dichlorhydrins $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH(O.C_6H_5CO)\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$ über, welcher bereits von Truchot[1]) aus Epichlorhydrin erhalten worden war. Truchot giebt 222° als Siedepunkt seines Aethers im luftleeren Raume an.

[1]) Ann. Chem. 188, 298.

Oben wurde gezeigt, dass die Nitroverbindungen bei der Einwirkung auf Dichlorhydrin drei Produkte liefern: 1) Chlorammonium, 2) Kohlensäure und 3) ein Derivat des Dichlorhydrins, dessen Hydroxylwasserstoff durch ein Säureradikal ersetzt ist, während beide Atome Chlor unverändert in der Verbindung ihren Platz behalten. Das Chlorammonium muss sich also auf Kosten des Chlorwasserstoffs eines Theiles des Dichlorhydrins und das Ammoniak aus einem Theile des Nitromethans gebildet haben.

Bereits Preibisch[1]) wies nach, dass Nitromethan mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, Kohlenoxyd und Hydroxylamin liefert: $CH_3NO_2 = CO + NH_2OH$. Victor Meyer untersuchte bald darauf die Einwirkung wässriger Säuren, wie z. B. der wässrigen Salzsäure auf Nitromethan[2]), und fand, dass neben salzsaurem Hydroxylamin zunächst Ameisensäure entstehe, deren Zersetzungsprodukt das Kohlenoxyd ist. Wir haben uns daher den Verlauf wie folgt zu denken:

$$CH_3NO_2 + H_2O = HCO(OH) + NH_2(OH)$$

Nach vorstehenden Betrachtungen musste ich annehmen dass das Chlorammonium, welches ich stets bei meinen Versuchen als Nebenprodukt erhielt, ein Zersetzungsprodukt des salzsauren Hydroxylamins sei, welches bekanntlich, auf 150° erhitzt, in Chlorammonium, Chlorwasserstoff, Wasser und freien Stickstoff zerfällt. Um dies zu untersuchen, schlug ich zwei Wege ein. Erstens untersuchte ich die Nebenprodukte der Reaktion und fand, dass sich keine Salzsäure, und irgendwelche grössere Mengen von Stickstoff ebenfalls nicht gebildet hatten, da die grösste Menge des Gases, welches sich nach der Reaktion in der Röhre befand, Kohlensäure war. Sodann aber liess ich Dichlorhydrin mit Nitromethan längere Zeit bei einer Temperatur in Reaktion treten, die nie 135° überstieg, und trotzdem erhielt ich stets ausschliesslich Chlorammonium als Nebenprodukt neben Kohlensäure und keine Spur von salzsaurem Hydroxylamin, auf welches sehr sorgfältig geprüft wurde. Demnach ist Chlor-

[1]) Dies. Journ. (2) 8, 316.
[2]) Ann. Chem. 180, 163.

ammonium ein Produkt der Einwirkung Chlor enthaltender Körper auf Nitromethan etc.

Diese Erkenntniss regte zu der Frage an, wie wohl völlig trockenes Chlorwasserstoffgas auf Nitroethane einwirken möchte. Zu diesem Zwecke wurde vollständig trockenes Nitromethan, welches sich in einer Einschmelzröhre befand, mit Chlorwasserstoffgas, welches durch mehrere Flaschen mit Schwefelsäure gestrichen war, gesättigt. Die Röhre wurde rasch zugeschmolzen und zehn Stunden lang auf 130°—140° erhitzt. Nach vollendeter Reaktion zeigte es sich, dass sich eine bedeutende Menge Chlorammonium gebildet hatte. Ausser letzterem war nur Kohlensäure gebildet, und die Zersetzung des Nitromethans erfolgte in dieser Weise höchst einfach:

$$CH_3NO_2 + HCl = NH_3HCl + CO_2.$$

Dasjenige Nitromethan, das sich noch unzersetzt in der Röhre befand, wurde durch Filtration vom Chlorammonium getrennt, von Neuem in einer Röhre mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und wiederum auf 130°—140° erhitzt. Dieselbe Reaktion, die oben formulirt ist, trat wieder ein, und durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens konnte man sämmtliches Nitromethan in Ammoniak (an Chlorwasserstoff gebunden) und Kohlensäure zerlegen. Die Einwirkung des Dichlorhydrins auf Nitromethan ist ohne Zweifel nicht einfach, sondern geht wenigstens in zwei Phasen vor sich. Einem Theile des Dichlorhydrins wird Chlorwasserstoff entzogen, welcher mit dem Ammoniak aus dem Nitromethan Chlorammonium bildet. Man muss annehmen, dass das Dichlorhydrin hierbei vollständig zersetzt wird, weil nie Glycerinderivate dabei erhalten wurden, welche weniger als zwei Atome Chlor enthielten. Das Hydroxyl des Dichlorhydrins muss ähnlich wie das Wasser bei Anwendung wässriger Salzsäure wirken, weil sonst kein Formyl an Stelle des Hydroxylwasserstoffs des Dichlorhydrins eintreten könnte, welches zu seiner Bildung Wasser braucht, wie aus V. Meyer's Versuchen zu erkennen ist. Der ganze Process der Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch Formyl mittelst Nitromethans, durch Acetyl mittelst Nitroäthans u. s. w. erscheint nach allem diesem daher vorerst noch zu compli-

cirt, als dass man es wagen könnte, eine oder mehrere Gleichungen dafür aufzustellen. Wie oben mitgetheilt, ist es nicht möglich, das Glycerindiformin aus dem Formyldichlorhydrin zu erhalten. Deshalb wurde zur Gewinnung dieser Verbindung ein anderer Weg eingeschlagen.

Einwirkung von Nitromethan auf α-Monochlorhydrin.

Nitromethan wirkt auf α-Monochlorhydrin $\begin{matrix}CH_2Cl\\CHOH\\CH_2OH\end{matrix}$ bei Weitem langsamer ein, als auf das Dichlorhydrin. Daran mag wohl hauptsächlich der geringere Gehalt an Chlor schuld sein, wodurch die Zersetzung des Nitromethans langsamer von Statten geht. Erst wenn man die Mischung von einem Molekül Nitromethan und zwei Molekülen Monochlorhydrin 20 Stunden lang auf wenigstens 180° erhitzt, erhält man grössere Mengen Chlorammonium in der Einschmelzröhre, ein Zeichen, dass die Reaktion vor sich gegangen. Beim Oeffnen der Röhre entwich wiederum Kohlensäure. Der flüssige Inhalt wurde nach seiner Trennung von dem Chlorammonium fraktionirt. Bei 230° war sämmtliches unzersetzte Monochlorhydrin übergegangen, und da sich der Retorteninhalt während der Destillation etwas braun gefärbt hatte, wurde letztere im Vacuum fortgesetzt. Zwischen 185°—195° ging unter 20—25 Mm. Druck ein Oel über, welches bei derselben Temperatur rectificirt wurde. Sein Geruch erinnerte noch an den des Monochlorhydrins, doch war derselbe mehr ätherisch. Um zunächst die Frage zu beantworten, ob Formyl gebildet sei, wurde ein Theil des Oels mit einer wässrigen Lösung von Kalihydrat gekocht, darauf Schwefelsäure hinzugefügt, und das Gemisch der Destillation unterworfen. Unterhalb 100° ging bereits wässrige Ameisensäure über und wurde durch ihre saure Reaktion, durch Reduciren von ammoniakalischer Silber- und übermangansaurer Kalium-Lösung vollständig und zweifellos characterisirt. Das erhaltene Oel erwies sich als chlorhaltig, und die Analysen zeigten, dass sich das erwartete Glycerin-Monochlordiformin in der That gebildet hatte.

I. 0,4318 Grm. Subst. gaben 0,5814 Grm. CO_2 (=0,15856 Grm. C). und 0,2060 Grm. H_2O (=0,02288 Grm. H).

II. 0,2317 Grm. Subst. gaben 0,2037 Grm. AgCl (=0,04985 Grm. Cl)

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_5	36,14	36,72
H_7	4,22	5,30
Cl	21,08	21,51

Die Constitution dieses Körpers lässt sich einfach aus dem Monochlorhydrin ableiten und durch die Formel

CH_2Cl
$CH(O.CHO)$ ausdrücken.
$CH_2(O.CHO)$

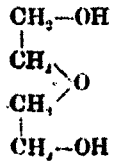
Einwirkung von Nitromethan auf Aethylenchlorhydrin.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Chlorhydrinen zweiwerthiger Alkohole und von Nitromethan wurde das Aethylenchlorhydrin gewählt. Dasselbe wurde theils aus Glycol dargestellt, welches nach dem Hüfner'schen Verfahren[1]) bereitet worden war, theils von Kahlbaum bezogen.

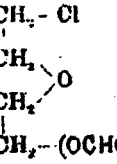
Analog den oben beschriebenen Versuchen mit Glycerinderivaten wurde Aethylenchlorhydrin (ein Molekül) mit Nitromethan (zwei bis drei Moleküle) zehn Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren bis 200° erhitzt. Die Bildung von Chlorammonium und Kohlensäure liess darauf schliessen, dass die Reaktion ähnlich den früheren verlaufen sei. Der flüssige Theil des Röhreninhalts wurde vom Chlorammonium abfiltrirt und fraktionirt. Von 135° ab (Aethylenchlorhydrin siedet bei 128°, nach Henry bei 131°) wurde die Destillation im Vacuum vollendet. Von 145°—155° (ca. 25 Mm.) ging ein wasserhelles Oel über, das rectificirt wurde. Chlorcalcium eignet sich nicht zum Trocknen (da das Salz vom Oele gelöst wird). Die qualitative Analyse zeigte, dass der Körper Chlor enthielt. Man musste nach den Erfahrungen in der Glyceringruppe annehmen, dass sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2(OCHO)\end{matrix}$ gebildet habe, obwohl der Siedepunkt, der bei etwa 220° liegt, da-

[1]) Dies. Journ. [2] 11, 229.

gegen sprach, wenn man in Erwägung zog, dass das von Simpson zuerst dargestellte Aethylenacetochlorid $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2(O.COCH_3)\end{matrix}$ bei 145° bereits siedet, obwohl es mehr Kohlenstoff enthält. Um die Frage nach der Constitution des erhaltenen Oeles zu lösen, wurde es, wie oben mehrfach näher ausgeführt, zersetzt und dann der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen. Es lieferte hierbei Ameisensäure. Also war Formyl an Stelle des Hydroxylwasserstoffs eingetreten. Es fragte sich nun, ob der Verbindung die Formel $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2(O.CHO)\end{matrix}$ zukomme, woran man wegen des hohen Siedepunktes zweifeln musste. Die Analyse bestätigte die Vermuthung, dass sich ein anderer Körper gebildet habe, und führte zu der einfachsten empirischen Formel $C_5H_9O_3Cl$. Da aber durch Versuche festgestellt war, dass Formyl in der Verbindung vorhanden, so war es naheliegend, auf die Vermuthung zu kommen, dass eine Polyäthylenverbindung, und zwar ein Derivat des Diäthylenalkohols, vorlag, dessen Constitution bekanntlich durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Denken wir uns ein Hydroxyl durch Chlor, das Wasserstoffatom des zweiten durch Formyl vertreten, so gelangen wir zur Constitutionsformel unserer Verbindung $C_5H_9O_3Cl$:



Die Analyse der ungetrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,2965 Grm. Subst. gaben 0,4252 Grm. CO_2 (=0,11597 Grm. C) und 0,1851 Grm. H_2O (=0,02056 Grm. H).

II. 0,2581 Grm. Subst. gaben 0,2284 Grm. AgCl (=0,0559 Grm. Cl).

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_4	39,47	39,11
H_9	5,92	6,93
Cl	23,03	21,65

Der Körper zeichnet sich sowohl im reinen, als auch im ungereinigten Zustande durch grosse Unbeständigkeit aus. Aus Mangel an Materialien sah ich mich genöthigt, das Chlor in einer Probe von nicht ganz reinem Produkt zu bestimmen.

Die Bildung einer Polyäthylenverbindung wird durchaus erklärlich, wenn man den chemischen Process, der bei der Einwirkung des Nitromethans vor sich gegangen, in Erwägung zieht. Erhitzt man Aethylenchlorhydrin mit Glycol auf eine Temperatur, die 120° übersteigt, so erhält man das Chlorhydrin des Polyäthylenalkohols.[1]) Es ist nun sehr leicht möglich, dass sich im Anfange der Reaktion in der That ein Körper der Formel $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2(O.CHO)\end{matrix}$ gebildet hatte, welcher sich mit dem noch unzersetzt vorhandenen Aethylenchlorhydrin bei der hohen Temperatur zu einer Polyäthylenverbindung vereinigte. Aber wenn es auch unmöglich ist, den Vorgang der Reaktion in seine einzelnen Phasen zu zerlegen, so erscheint er doch in keiner Weise abweichend von ähnlichen Einwirkungen in der Aethylenreihe, wenn wir das uns aus Behandlung der Glycerinverbindungen deutlich gewordene Verhalten des Hydroxyls, unter Substituirung seines Wasserstoffs durch Formyl, mit früher bekannten Thatsachen combiniren.

Die Reaktion von Nitromethan auf Chlorhydrin liefert eine relativ geringe Menge des Ameisensäureäthers. Es kann dies nicht auffallen, wenn man bedenkt, dass stets ein nicht unbedeutender Theil des Chlorhydrins zersetzt wird, um den Chlorwasserstoff zu liefern, welchen das Ammoniak aus dem Nitromethan braucht, um Chlorammonium bilden zu können. Um eine grössere Ausbeute zu erzielen, wurde folgender

[1]) Lourenço, Ann. Chim. [3] 67, 275.

Weg eingeschlagen, welcher zunächst bei der Reaktion auf Aethylenchlorhydrin angewandt wurde. Das Gemisch von einem Theile des Chlorhydrins und zwei Theilen des Nitromethans wurde mit vollständig trockenem Salzsäuregas gesättigt, und es war zu erwarten, dass dieses das Nitromethan zersetzen werde, um Chlorammonium bilden zu können. Das mit Chlorwasserstoff gesättigte Gemisch wurde zehn Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre einer Temperatur von 150°—160° ausgesetzt. Nach beendeter Reaktion war das Innere der Röhre mit einer zusammenhängenden Masse weisser Krystalle überzogen, welche sich als reines salzsaures Hydroxylamin erwiesen. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde fraktionirt. Gegen 100° ging Ameisensäure über, welche in bekannter Weise charakterisirt wurde. Bei 101° destillirte unzersetztes Nitromethan, zwischen 127° bis 130° das Aethylenchlorhydrin über, das nicht in Reaktion getreten war. Bei 140° war bereits sämmtliche Flüssigkeit übergegangen, und es bestand der zwischen 130°—140° siedende Bestandtheil nur aus wenigen Tropfen, die nicht näher untersucht werden konnten. Als Hauptsache geht aus diesem Versuche hervor, dass trockenes Salzsäuregas die früher behandelten Reaktionen nicht nur nicht ergiebiger macht, sondern vollständig verhindert. Höchst wahrscheinlich hat das Aethylenchlorhydrin Wasser abgespaltet, das mit dem Salzsäuregas wässrige Salzsäure bildete, welche in der schon früher erwähnten, von V. Meyer zuerst beobachteten Weise so einwirkte, dass sich salzsaures Hydroxylamin und Ameisensäure bildeten.

Fasst man die Resultate zusammen, welche sich aus vorstehenden Reaktionen ergeben, so erkennt man, dass die Hydroxylwasserstoffatome der Chlorhydrine zwei- und dreiwerthiger Alkohole beim Behandeln mit primären Nitroverbindungen durch das Radical derjenigen fetten Säuren ersetzt werden, welche aus den Nitrokörpern durch Einwirkung wässriger Mineralsäuren hervorgehen. Es empfiehlt sich vielleicht stets, die Formyläther mit Hülfe von Nitromethan darzustellen; namentlich deshalb, weil das Nitro-

methan bequemer und billiger zu beschaffen ist, als die höheren Homologen, und weil die Ester, die direct aus Nitroverbindungen mit höherem Moleculargewichte dargestellt werden, schwieriger rein zu erhalten sind, als die Substitutionsprodukte der Formylderivate. Ferner aber auch, weil man, von den Ameisensäureäthern ausgehend zu den Aethern beliebiger anderer Säuren gelangt, indem man die Silbersalze (wie z. B. Silberacetat), oder die Chloride derselben (wie z. B. Benzoylchlorid) auf die betreffenden Formyläther einwirken lässt. Diese Reaktionen werden nur durch die specifischen Eigenschaften des Formyls ermöglicht — einerseits durch die Silbersalze eliminirt, und andererseits von den Säurechloriden unter Bildung von Kohlenoxyd zerlegt zu werden.

Leipzig, im Februar 1886.

Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors;

von

Odin T. Christensen.

In diesem Journal Bd. 28, S. 1—37, (1883), habe ich eine Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Mangans" veröffentlicht. Am Schlusse derselben wurde eine Fortsetzung dieser Arbeit angekündigt, welche Nicklès' Untersuchungen über die Mangandoppelfluoride vervollständigen sollte.

Diese Arbeit ist schon seit einiger Zeit abgeschlossen und in dänische Sprache publicirt worden.[1]) Ich theile hier vorläufig die wesentlichen Resultate mit, indem ich hoffe, später die ganze Untersuchung nach und nach in dieser Zeitschrift zu veröffentlichen.

Wie bekannt, hat Niklès früher angegeben, dass durch

[1]) Bidrag til Manganets og Fluorets Chemi, Kjöbenhavn. Marts 1886.

Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Aether auf Mangansuperoxyd sich Mangantetrachlorid bildet. Indessen hat später Pickering gezeigt, dass die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich eine andere sei, und dass sich dabei Manganidchlorid, Mn_2Cl_6, und nicht Mangantetrachlorid bildet; auch habe ich in der oben erwähnten Abhandlung gezeigt, dass beim Versetzen einer Lösung von Mangansuperoxyd in Chlorwasserstoffsäure mit überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron sich ein Manganoxydsalz: $\overset{VI}{Mn_2}Na_2 . 2P_2O_7 + 10H_2O$ bildet; diese Beobachtung stimmt mit Pickering's Annahme überein.

Es erübrigte, zu beweisen, dass die ätherischen Lösungen, mit welchen Nicklès gearbeitet hatte, auch nur Mn_2Cl_6 enthalten. Dies ist mir gelungen, indem ich in diesen Lösungen das Verhältniss zwischen der Anzahl von Manganatomen und wirksamen Chloratomen durch die jodometrische Methode bestimmte. Es hat sich bei vielen Versuchen gezeigt, dass das erwähnte Verhältniss gleich 1 : 1 ist und nicht gleich 1 : 2. Demnach enthielten die Lösungen Mn_2Cl_6 und nicht $MnCl_4$. Die Bedingungen, unter welchen die Lösungen dargestellt wurden, sollen später mitgetheilt werden, sowie nähere Angaben über die analytische Methode und die Resultate.

Durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf reines Mangansuperoxyd, welche Reaction sehr gering ist, bildet sich auch nur Manganidfluorid Mn_2F_6 und nicht Mangantetrafluorid, wie Niklès angiebt. Das von Nicklès dargestellte Doppelsalz mit Fluorkalium ist demnach nicht $2KF . MnF_4$, seine Zusammensetzung ist $4KF . \overset{VI}{Mn_2}F_6 + 2H_2O$, und es entspricht somit einer ganzen Reihe von Doppelsalzen, in welchen das Kalium durch andere Alkalimetalle, das Mangan durch Eisen, Chrom oder Aluminium oder durch Platinmetalle, und das Fluor durch andere Haloïde ersetzt werden können.

Wenn Nicklès dem Kaliumsalz die Formel $2KF . MnF_4$ beigelegt hat, so lag dies darin, dass er nicht die wirksame Fluormenge bestimmt hat.

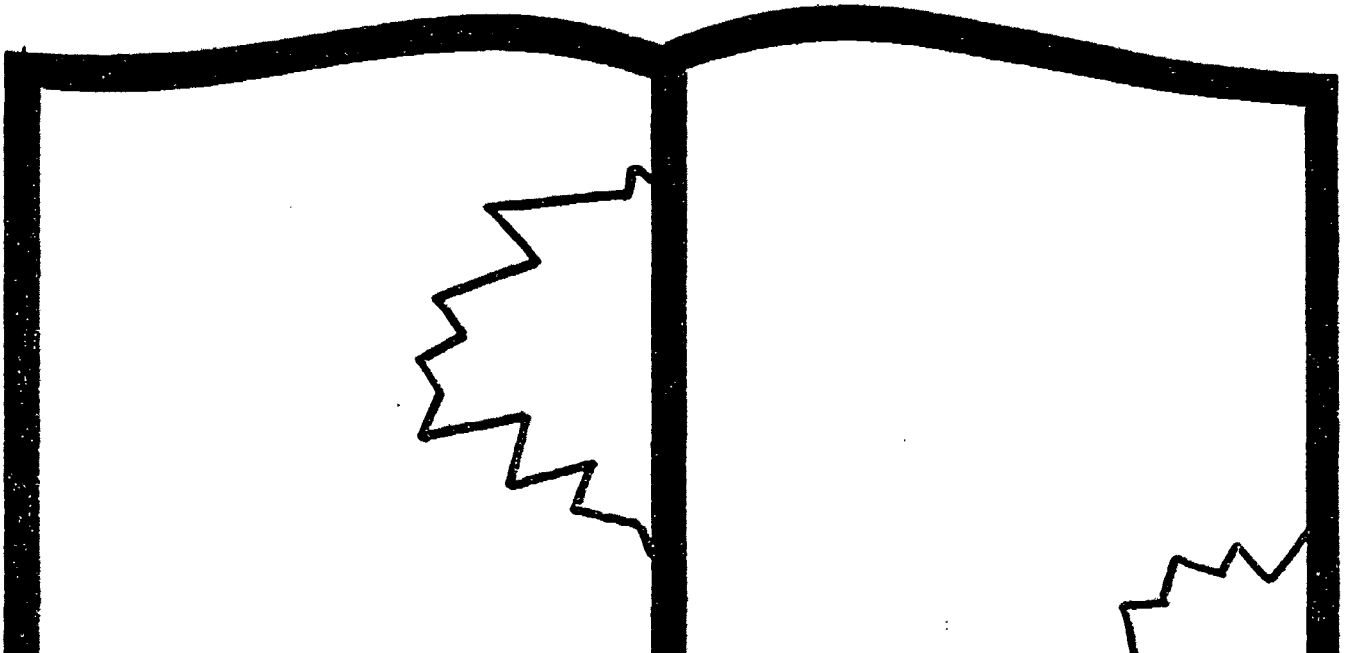
Das Molekulargewicht von $2KF . Mn^{VI}F_4$ entspricht 247,2, während das von $4KF . Mn^{VI}_2F_6 + 2H_2O$ gleich 492,4, demnach beinahe das doppelte ist; die Procentmenge von Kalium und Mangan ist somit für beide Formeln dieselbe; dass Nicklès kein Wasser angiebt, liegt darin, dass das Salz über 100° erhitzt werden kann, ohne Wasser zu verlieren. Bestimmt man aber die wirksame Fluormenge durch die jodometrische Methode, so findet man nur die Hälfte von der Menge wirksamen Fluors, welches die Formel $2KF . MnF_4$ fordert, und genau die Menge, welche der Formel $4KF . Mn_2F_6 + 2H_2O$ entspricht. Zugleich giebt das Salz beim Erhitzen mit Bleioxyd in einem Luftstrome 2 Mol. Wasser ab.

Ich habe das Salz $4KF . Mn_2F_6 + 2H_2O$ nach mehreren Methoden dargestellt, sowohl durch Lösen von Mangansuperoxyd oder reinem Manganoxyd in Flusssäure und Fällung mit Fluorkalium, als durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit saurem Fluorkalium und Auslaugen der Schmelze mit flusssäurehaltigem Wasser.

Analog mit diesem Salz habe ich durch Lösen von Manganoxyd in Flusssäure und Fällung mit den respectiven Fluoriden auch $4NaF . Mn_2F_6$ und $4NH_4F . Mn_2F_6$, welche beide wasserfrei sind, dargestellt. Alle drei Alkalidoppelsalze sind roth und werden durch Wasser vollständig zersetzt.

Zum Vergleich habe ich auch folgende Salze dargestellt, welche zum Theil schon früher von anderen Forschern untersucht waren: $4KF . Fe_2F_6 + 2H_2O$, durch Schmelzen von Eisenoxyd mit saurem flusssaurem Kali und Auslaugen mit flusssäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, Chromidfluorkalium: $6KF . Cr_2F_6$ auf analoge Weise, Chromidfluorkalium: $4KF . Cr_2F_6 + 2H_2O$, durch Fällen von Chromidfluorid in Flusssäure mit Fluorkalium dargestellt.

Ausserdem habe ich Manganidfluorsilber: $2AgF . Mn_2F_6 + 14H_2O$ und Doppelsalze von Manganidfluorid mit Zink, Kobalt und Nickel dargestellt, welche der Formel $2ZnF_2 . Mn_2F_6 + 8H_2O$ entsprechen und sehr gut krystallisiren.



Die erwähnten Alkalidoppelsalze von Manganidfluorid sind demnach den schon früher bekannten Doppelsalzen von Aluminium, Eisen und Chrom analog, und die Analogie des Manganoxyds mit Aluminium-, Eisen- und Chromoxyd ist dadurch vollständig bestätigt; einige der Mangansalze entsprechen den natürlich vorkommenden Kryolithmineralien.

Wie bekannt, bildet sich beim Kochen einer Fluornatriumlösung mit Aluminiumoxydhydrat Kryolith und freies Natronhydrat, während umgekehrt beim Kochen von Kryolith mit Natronlösung Fluornatrium entsteht. Einige Versuche haben mir gezeigt, dass die Reaction zwischen Fluornatriumlösung und Aluminiumoxydhydrat begrenzt ist.

Diese Reaction ist der Reaction analog, welche zwischen Cyankalium und überschüssigem Eisenoxydhydrat stattfindet, bei welcher Ferridcyankalium gebildet wird:

$$Al_2O_6H_6 + 12NaF = Al_2F_{12}Na_6 + 6NaOH$$

und $$Fe_2O_6H_6 + 12KCy = Fe_2Cy_{12}K_6 + 6KOH \quad \text{(Skraup)}.$$

Eisenoxydhydrat, Chromoxydhydrat und Manganoxydhydrat wirken gar nicht auf eine Fluornatriumlösung ein.

Das Atomgewicht des Fluors.

Das Atomgewicht des Fluors gehört bekanntlich nicht zu den mit Genauigkeit bestimmten; zugleich ist es beinahe ausschliesslich nach einer einzigen Methode bestimmt worden. Da nun das Atomgewicht des Mangans durch die Untersuchungen von Dewar und Scott und von Marignac genau ermittelt worden ist, so habe ich das Manganidfluorid-Fluorammonium $4NH_4F.Mn_2F_6$, welches sich sehr rein darstellen lässt, benutzt, um das Atomgewicht des Fluors zu bestimmen.

Durch Lösen des Salzes in Jodkalium und Salzsäure wird eine der wirksamen Fluormenge äquivalente Menge Jod frei gemacht, diese wird durch Filtriren mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt und somit das Atomgewicht des Fluors im Verhältniss zu dem des Jods

ermittelt. Um jedem Fehler beim Messen der Flüssigkeiten zu entgehen, wurden die Lösungen gewogen.

Die ganze umständliche Arbeit wird bald veröffentlicht werden, ich will hier nur die Endresultate anführen.

In vier Versuchen wurde gefunden für H = 1:

F = 18,91
F = 18,95
F = 18,94
F = 18,91.

Das Endresultat wurde für H = 1: F = 18,94
und für O = 16: F = 18,99.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass das Atomgewicht des Fluors für O = 16 gleich F = 19,00 ist.

Schliesslich habe ich das Verhalten der Manganiddoppelfluoride gegenüber dem elektrischen Strom und der Wärme untersucht.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Mn_2F_6 in Flusssäure bildet sich, wenn der positive Pol eine grosse Oberfläche darbietet, an diesem stets eine reichliche Menge Uebermangansäure. Die Reaction ist so scharf, dass selbst minimale Mengen eines Mangansalzes, in wässriger Flusssäure gelöst und dem Strom ausgesetzt, fast augenblicklich die rothviolette Farbe der Uebermangansäure am Rande der Flüssigkeit zeigen. Am besten gelingt die Reaction, wenn man die Platinschale mit der Flüssigkeit zur positiven Elektrode macht. Zuletzt wird die ganze Flüssigkeit violettroth.

Beim Erhitzen der höheren Mangandoppelfluoride, besonders des Natriumdoppelsalzes, im Platinrohr in reinem und trocknem Sauerstoff oder Stickstoff wird im Anfang ein wenig einer Luftart, vielleicht Fluor, entwickelt, welche Jod aus festem Jodkalium und Brom aus Bromkalium frei macht, später wird das Rohr porös und die Verbrennungsprodukte des Gases durchdringen die Poren, wobei Fluorwasserstoff gebildet wird.

Die genannten Alkali-Mangandoppelfluoride werden im wasserfreien Zustande nur sehr wenig von der Hitze angegriffen, und selbst nach Erhitzen vor dem Gebläse geben sie sehr viel Chlor beim Erhitzen mit Salzsäure und haben auch ihre rothe Farbe nicht eingebüsst.

Kopenhagen, polytechn. Lehranstalt, Mai 1886.

Ueber die Arabonsäure und die aus Lichenin entstehende Zuckerart;

von

R. W. Bauer.

In meiner Abhandlung über den aus Agar-Agar entstehenden Zucker, über eine neue Säure aus der Arabinose[1]) etc. habe ich auf eine neue Säure aufmerksam gemacht, welche durch Oxydation der Arabinose mittelst Brom entsteht, und die empirisch gefundene Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6$ besitzt; durch die Löslichkeitsverhältnisse des Cadmiumsalzes unterscheidet dieselbe sich bestimmt von der Gluconsäure (Barth, Hlasiwetz, Kiliani und Herzfeld).

Die folgenden Blätter enthalten einige weitere Versuche über Arabonsäure, sowie über die Umwandlung gallertbildender Kohlehydrate in bestimmte Zuckerarten.

Ueber die Verzuckerungsprodukte des Quittenschleims, Lichenins, Birnenpektins, Aepfelpektins, Pflaumenpektins, Pflaumengummis, Pfirsichgummis, Flohsamen- und Leinsamenschleims hoffe ich später Beobachtungen mittheilen zu können.

I. Arabonsäure.

Als Darstellungsmaterial diente Arabinose. Die Arabinose ist sowohl aus käuflichem arabischen Gummi, wie

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 367 ff.

aus Kirschgummi und Rübenmark in ziemlich reinen Präparaten erhalten worden. Da jedoch das käufliche arabische Gummi öfters Galaktose ausschliesslich oder mit Arabinose vermengt liefert, und die Trennung beider Zuckerarten äusserst umständlich ist, so wurde frisch im Frühjahr gesammeltes Kirschgummi der Einwirkung verdünnter Säuren unterworfen.

1 Theil lufttrockenes Kirschgummi wurde mit $1^1/_2$ bis 2 Theilen 3,75 % Schwefelsäure 4 Stunden lang der Temperatur eines siedenden Wasserbades ausgesetzt, dann durch Zusatz von kohlensaurem Kalk, zuletzt mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, zum Syrup eingedampft, mit Alkohol extrahirt, und diese Operation mehrmals wiederholt.

Die alkoholische Zuckerlösung lieferte besonders rasch beim Einrühren von wenig krystallisirter Arabinose eine reichliche Ausbeute dieser Zuckerart. Durch Auftragen des Krystallbreies auf poröse Thonplatten erreicht man, allerdings mit beträchtlichem Materialverlust, zugleich unter Bleichung der Krystalle ein rasches Entfernen der Mutterlauge, ebenso wie durch Abpressen der Krystallkuchen.

Ein solches Präparat wurde noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt, durch Absaugen auf einem Sammeltrichter und Nachwaschen mit verdünntem Alkohol als blendendweisse Krystallmasse erhalten.

Ueber Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, wurde es der Polarisation in einem Schmidt-Häntz'schen Polarisationsapparat unterworfen.

1,5190 Grm. Arabinose zu 15,5930 Grm. Lösung und 15,0135 Ccm. gebracht, ergaben als abgelesenen Skalentheil +61,0, woraus sich $(\alpha)_D = +104{,}2^0$ berechnet.

Zu einer Darstellung von Arabonsäure wurde eine weniger reine (galaktosehaltige?) Arabinose, bei welcher $[\alpha]_D = 100{,}5^0$ beobachtet worden war, verwandt.

10 Grm. dieses Zuckers wurden mit 75 Grm. destillirten Wassers, welches 20 Grm. Brom enthielt, 36 Stunden in Berührung gelassen, wobei nach öfterm Umschütteln das flüssige Brom verschwunden war. Das in der Flüssigkeit gelöste Brom wurde durch Erwärmen entfernt, und Blei-

hydrat im Ueberschuss hinzugefügt. Eine Probe der Flüssigkeit reducirte Fehling'sche Lösung nicht. In die vom Niederschlag durch Filtriren befreite Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirt, und bei gelinder Wärme der Schwefelwasserstoff durch Abdampfen vertrieben. Durch Ueberschichten mit Alkohol gelang es nicht, aus der wässrigen Lösung die Arabonsäure krystallinisch abzuscheiden. Dieselbe fiel dabei in amorphen Flocken nieder, die abfiltrirt werden konnten.

Das Filtrat wurde in der Wärme mit kohlensaurem Cadmium behandelt, vom geringen Ueberschuss des Salzes nach dem Erkalten abfiltrirt und wieder mit Alkohol überschichtet. Das auskrystallisirte arabonsaure Cadmium wurde nun mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und so die freie Säure isolirt.

Ein Theil der wässrigen Lösung wurde unter Erhitzen mit kohlensaurem Calcium gesättigt. Das aus der wässrigen Lösung auskrystallisirte Kalksalz, welches leicht im feuchten Zustande den Schimmelpilzen als Vegetationssubstrat dienen kann, gab mit salpetersaurem Silber keine Reaction auf Brom mehr. 14 Tage über Chlorcalcium gestanden, lieferte es, bei 105°—110° getrocknet, ca. 19% Gewichtsverlust (Krystallwasser) und 8,82% Calcium. Die freie Säure krystallisirte, nachdem sie wochenlang im luftverdünnten Raume neben concentrirter Schwefelsäure gestanden hatte, nach dem Einführen krystallisirter Arabonsäure. Sie erwies sich gegen polarisirtes Licht als linksdrehend, und wurde $(\alpha)_D = -67{,}4^0$ gefunden.

Weiterhin wurden 40 Grm. Arabinose ($[\alpha]_D = 102{,}9$) mit 300 Grm. Wasser und 36 Grm. Brom geschüttelt, bis das flüssige Brom verschwunden war. Eine Probe dieses Produktes liess, da Fehling'sche Lösung noch stark reducirt wurde, das Vorhandensein von viel unveränderter Arabinose vermuthen, weshalb noch 5 Grm. Brom, später noch 30 Grm. Brom zugefügt wurden. Dadurch wurde die Reaction auf Fehling'sche Lösung zum Verschwinden gebracht. mit Blei- und Silberoxyd entbromte Lösung wurde mit saurem Cadmium gekocht, erkalten gelassen und von

dem beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Ueberschichten mit Alkohol das Cadmiumsalz aus. Die nach 14 Tagen auskrystallisirte Salzmenge wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit 70 procentigem Alkohol ausgewaschen, dann noch einmal umkrystallisirt unter Verlustgeben von etwas Mutterlauge und mit Schwefelwasserstoff die Säure frei gemacht.

Diese Lösung stand, nachdem sie im Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup concentrirt war, über concentrirter Schwefelsäure längere Zeit. Durch Einrühren krystallisirter Arabonsäure in den zähen Syrup wurde endlich die ganze Masse krystallisirt erhalten.

Die freie Säure erwies sich als sehr hygroskopisch und konnte nur im Vacuum neben concentrirter Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet werden.

Bei der Polarisation dieser Arabonsäure wurde $(\alpha)_D = -67{,}37°$ wiederum gefunden und als Schmelzpunkt 89° wiederholt beobachtet.

Bei einer Elementaranalyse der Arabonsäure lieferten 0,2250 Grm. Substanz 0,3260 Grm. CO_2 und 0,1120 Grm. H_2O oder 40,00 % C und 5,53 % H, auf die Formel $C_5H_{10}O_6$ hinweisend.

Das arabonsaure Kalksalz entspricht wahrscheinlich der Formel $(C_5H_9O_6)_2Ca + 6aq.$, worauf folgende analytische Daten zu beziehen sind.

0,2675 Grm. Substanz gaben 0,276 Grm. CO_2 (die H_2O-Bestimmung ging verloren), 0,2670 Grm. verloren, bei 100°—110° getrocknet, 0,052 Grm. und ergaben 0,0825 Grm. CaO. Also gefunden:

	28,2 % C	8,7 % Ca	19,1 % aq.,
ber. f. $C_{10}H_{18}CaO_{12} + 6aq.$	28,6	8,0	21,5.

II. Ueber die aus Lichenin entstehende Zuckerart.

Ein Licheninpräparat, welches aus käuflichem isländischen Moose mittelst durch eingeleiteten Dampf siedend erhaltenem Wasser extrahirt worden war und durch Extraction mit Alkohol und darauf mit Aether von in diesen Lösungsmitteln löslichen etwa vorhandenen Verunreinigungen befreit worden war, wurde einer fractionirten Verzuckerung unterworfen.

100 Grm. dieses Rohproduktes wurden mit 10 Grm. H_2SO_4 und 350 Grm. H_2O 4 Stunden lang invertirt. Eine nach dieser Einwirkungsdauer geschöpfte Probe ergab augenscheinlich nur wenig Veränderung der Substanz, deshalb wurde unter Zusatz von noch 10 Grm. H_2SO_4 und 300 Grm. H_2O noch 3 Stunden weiter gekocht.

Der auf die vorhin bei der Arabinose beschriebene Weise isolirte Syrup wog ca. 21 Grm. Der noch nicht verzuckerte Rückstand wurde weiterhin noch mit 400 Ccm. 5 % H_2SO_4 8 Stunden gekocht und daraus 52 Grm. Syrup noch erhalten. Nach dieser Kochdauer wurden durch Alkohol nur noch eine geringe Menge Flocken oder unverzuckerte Materie abgeschieden.

Beide Syrupmengen wurden gemischt. Nach mehrwöchentlichem Stehen bei Winterkälte zeigten sich Krystalle in der Lösung, bis nach öfterm Umrühren die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Die so gereinigte Substanz wurde der Polarisation unterworfen.

5,2325 Grm. wurden zu 50 Ccm. Lösung vom spec. Gewicht 1,0388 gebracht. Sie polarisirten im Schmidt-Häntzsch'schen Apparate gleich nach der Auflösung ca. + 50°, einen Tag später wurde als Mittel mehrerer Beobachtungen + 23,5° abgelesen, woraus sich $(\alpha)_D = + 46{,}85°$ berechnet.

Mithin ist die Zugehörigkeit des Lichenin genannten gallertbildenden Kohlehydrates zu der Dextrose liefernden Gruppe exact nachgewiesen worden.

Es erübrigt noch, eine fraktionirte Verzuckerung der andern in der Einleitung genannten gallertbildenden Substanzen behufs Classification derselben vorzunehmen, welches Unternehmen von mir in Angriff genommen wurde.

Dabei bietet sich vielleicht auch noch Gelegenheit, die verschiedene Widerstandsfähigkeit der Glucosen gegen Concentration und Einwirkungsdauer verdünnter Säuren ebenso, wie die Einwirkung der verschiedenen der Reihe nach im Verdauungsprocess wirkenden Fermente zu prüfen.

Göttingen, April 1886.

Weiteres über die Condensation des Formaldehyds;

von

O. Loew.

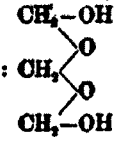
Vor einiger Zeit habe ich über die Bildung einer Zuckerart aus Formaldehyd berichtet[1]), wobei der Condensationsprocess durch Calciumhydroxyd vermittelt wird. Von einigem pflanzenphysiologischen Interesse dürfte nun die Wahrnehmung sein, dass die Condensation auch allein in wässeriger Lösung möglich ist.

Nachdem ich beobachtet hatte, dass die Condensation um so leichter erfolgt, je verdünnter der Formaldehyd ist[2]), nahm ich meine im vorigen Sommer vergeblich gewesenen Versuche wieder auf und kochte nun 0,5procentigen (statt wie damals 6—8procentigen) Formaldehyd 12—15 Stunden am Rückflusskühler mit granulirtem Zink, wobei in der That ein zuckerartiger Körper entsteht.[3]) Ein reineres Produkt erhält man jedoch, wenn man granulirtes Zinn anwendet und zwar muss man soviel davon nehmen, dass die Flüssigkeitsschichte kaum über das Metall hervorragt.

Dunstet man nach 15stündigem Kochen ein — zuletzt im Vacuum — so erhält man einen neutral reagirenden Syrup, welchem Spuren von aus dem Glase stammenden Mineralbestandtheilen beigemengt sind.[4])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 321.

[2]) Ich erkläre mir diese Eigenthümlichkeit dadurch, dass durch die Massenwirkung des Wassers das Triglycol:  in das einfache Glycol $CH_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ übergeht, das dann leicht dem Condensationsprocess unterliegen kann.

[3]) Bei concentrirten Formaldehydlösungen entsteht unter diesen Umständen viel ameisensaures Zink — wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Methylalkohol.

[4]) Etwa noch beigemengter Formaldehyd kann durch wasserfreien Alkohol-Aether entfernt werden.

Dieser Zucker besitzt die grösste Aehnlichkeit mit der vor einiger Zeit beschriebenen Formose; er ist optisch inactiv, gährt nicht mit Bierhefe, giebt mit conc. Alkalien dunkelgelbe Färbung, mit Schwefel- oder Salzsäure leicht Huminsubstanzen, reducirt die edlen Metalle rasch aus alkalischer Lösung, entfärbt indigschwefelsaures Natron bei Gegenwart von kohlensaurem Natron und giebt mit alkalischer Pikrinsäurelösung eine rothe Färbung.

Der Zucker besitzt einen rein und intensiv süssen Geschmack, bräunt sich leicht schon bei 100° und scheint nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden zu können. Ein Versuch, durch Erwärmen mit mässig concentrirter Schwefelsäure bis zur eintretenden Huminbildung eine Spaltung in links- und rechtsdrehenden Zucker herbeizuführen, verlief resultatlos.

0,231 Grm. des bei 70° getrockneten Zuckers gaben 0,337 Grm. CO_2 und 0,141 Grm. H_2O.

	Verlangt für $C_6H_{12}O_6$:	Gefunden:
C	40,09	39,78
H	6,66	6,77

Diese Formel ergiebt sich auch aus der Zusammensetzung der Baryumverbindung. Diese wurde in zwei Fractionen dargestellt und zwar mit der Vorsicht, dass die Lösung von Aetzbaryt in schwachem Weingeist zu der Lösung des Zuckers in starkem Alkohol gesetzt wurde, und der Zucker auch zuletzt noch im Ueberschusse blieb. Die zwei Niederschläge wurden mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Jede Erwärmung wurde vermieden.

0,263 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Fraction I gab im Vacuum noch einen Verlust von 0,013 Grm. und mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht = 0,117 Grm. $BaSO_4$, was auf die über Schwefelsäure getrocknete Substanz berechnet 26,15 % Ba, für die im Vacuum getrocknete = 27,51 % Ba ergiebt. Die Verbindung $(C_6H_{11}O_6)_2$ Ba + H_2O enthält 26,70 % Ba; die Formel $(C_6H_{11}O_6)_2$ Ba verlangt 27,67 % Ba.

Von Fraction II gaben 0,238 Grm. nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,126 Grm. $BaSO_4$ = 31,76 % Ba.

Betrachtet man die Metallverbindungen der Glycosen, so treten hauptsächlich zwei Typen hervor, nämlich:

$$(C_6H_{11}O_6)_2 \,.\, M \,.\text{ und } C_6H_{10}O_6 \,.\, M \,.$$

wenn M ein zweiwerthiges Metall bezeichnet. Zwischen diesen beiden liegen intermediäre Verbindungen oder Gemenge. Je nach den Mengeverhältnissen der Substanzen wird sich bald die eine, bald die andere Verbindung bilden. Die Verbindung $C_6H_{10}O_6\,Ba + H_2O = C_6H_{12}O_6 \,.\, BaO$ enthält 41,14 % Ba.

Die Bleiverbindung wurde mit ammoniakalischem Bleiessig, Waschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure dargestellt.

0,3888 Grm. gaben 0,3123 $PbSO_4$ = 62,97 % Pb, also fast dieselbe Zahl, wie die entsprechende Formoseverbindung.

Die Phenylhydrazinverbindung scheidet sich sehr rasch in bald krystallinisch erstarrenden Oeltropfen aus und kann — aus stark mit Wasser verdünntem Weingeist umkrystallisirt — in schönen gelben Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 123°, ist also derselbe, wie bei der Formoseverbindung. Und doch kann kaum vollständige Identität zwischen diesem Zucker und der Formose daraus abgeleitet werden.[1]) In vier Punkten nämlich treten deutliche Unterschiede hervor:

1. Die Phenylhydrazinverbindung bildet sich unter den von Emil Fischer für Dextrose angegebenen Verhältnissen bei dem neuen Zucker sehr rasch und scheidet sich nach einigen Minuten vollständig aus, während bei Formose ceteris paribus sich nichts ausscheidet und bis zum Syrup eingedampft werden muss, wie früher beschrieben.

2. Löst man Resorcin in Alkohol und fügt etwas concentrirte Salzsäure zu, so giebt die erwärmte Mischung mit dem neuen Zucker eine gelbrothe, mit Formose aber eine violettrothe Färbung. Beim Kochen wird jene braun, diese tief rubinroth.

3. Wird zu einer concentrirten Lösung von Diphenyl-

[1]) Das Phenyldextrosazon und Phenyllevulosazon haben den gleichen Schmelzpunkt (204°: (E. Fischer), können aber doch kaum identisch sein.

amin in Alkohol etwas concentrirte Salzsäure gesetzt, dann in zwei Theile getheilt, zu einem der neue Zucker, zum andern Formose gesetzt und erwärmt, so wird dort eine gelbbraune, hier eine violettbraune Färbung erhalten.

4. Das Reductionsvermögen für Fehling's Lösung ist noch etwas grösser, als das der Formose. 10 Ccm. jener Lösung (auf 40 Ccm. verdünnt) bedurften 0,052 Grm. des neuen Zuckers — also eine Zahl, die fast mit der für Dextrose zusammen fällt.[1])

Es dürften die angegebenen Unterschiede vielleicht nur dadurch bedingt sein, dass eine verschiedene Anzahl gleich constituirter Gruppen $C_6H_{12}O_6$ zu einem grösseren Complex vereinigt sind. Wissen wir ja z. B., dass frisch gelöste Dextrose die Erscheinung der Birotation zeigt, was auf der gleichen Ursache beruhen dürfte.

Ich möchte daher, bis die Ursache jener Unterschiede aufgeklärt ist, den Namen Pseudoformose vorschlagen.

Zur Charakteristik des Formaldehyds mögen noch einige Versuche erwähnt werden. Weder Dikaliumcarbonat noch Dikaliumphosphat zeigen selbst nach dreimonatlichem Stehen eine condensirende Wirkung auf eine zweiprocentige Formaldehydlösung. (Ich wandte 10 Grm. der Salze auf 200 Ccm. der Lösung an). Doch wirken diese Salze bei 100° condensirend ein, wobei indess der gebildete Zucker rapid gelb gefärbt wird, und das bitter schmeckende Methylenitan entsteht. Nur bei sehr grosser Verdünnung des Formaldehyds und des Kaliumcarbonats (von jedem 0,1 %) gelingt es nach mehrstündigem gelinden Erwärmen, Neutralisiren mit Schwefelsäure, Eindampfen zum Syrup und Trennung des K_2SO_4 mit Alkohol den Zucker unversehrt zu gewinnen. Bis jetzt habe ich keinen Unterschied zwischen diesem Produkt und der Formose bemerken können.

Meine Versuche, durch Säuren bei grosser Verdünnung des Formaldehyds eine Zuckerbildung herbeizuführen, schlugen wie die von Wurtz sämmtlich fehl. — Auch gelang es nicht, durch Zusatz von Glycerin zu einer Condensationsmischung, den Formaldehyd zu veranlassen, sich an das Glycerin anzucondensiren — es entstand lediglich Formose.

Was nun die Condensation durch den Contact mit Zinn betrifft, so liegt hier eine katalytische Wirkung[2]) vor.

---

[1]) Die Bestimmung geschah wie bei Formose angegeben. Von dieser waren im günstigsten Falle 0,053 Grm. nöthig für 10 Ccm. Fehling's Lösung.

[2]) Wir müssen unterscheiden zwischen wahren und scheinbaren katalytischen Processen; zu den letzteren kann man z. B. die

Die Menge des Zinns muss zum Gelingen eine bedeutende sein, was für die Flächenwirkung des Metalles spricht. Kupfer kann das Zinn nicht ersetzen, ebensowenig Quecksilber. Offenbar hat dieser Process die meiste Aehnlichkeit mit solchen, die in Pflanzen vor sich gehen; auch hier handelt es sich sehr oft lediglich um Uebertragung von Bewegungszuständen (aus dem lebenden Protoplasma) auf das zu Synthesen oder Spaltungen bestimmte Material[1]) und der grosse Physiologe C. Ludwig hatte vollkommen Recht, wenn er einmal aussprach: „Es kann leicht dahin kommen, dass ein grosser Theil der physiologischen Chemie ein Theil der katalytischen würde."

Pflanzenphysiologisches Institut zu München, Mai 1886.

Replik an Herrn F. Stohmann;

von

Julius Thomsen.

In einer „Entgegnung" meiner Kritik über die Verbrennungsversuche des Herrn Stohmann (dies. Journ. 33, 568) ist Derselbe fortwährend der Meinung, dass in meinen Versuchen mit Benzol eine Ueberführung von Wärme vom Brenner zum Calorimeter die Verbrennungswärme beträchtlich erhöht haben muss, und schliesst mit den Worten: „Diese von mir (Stohmann) ausgesprochene Annahme widerlegt Herr Thomsen nicht, bestätigt sie daher durch sein Stillschweigen".

Herr Stohmann irrt sich aber völlig in dieser Beziehung; denn ich habe auf seine Aeusserung über diesen Punkt so wenig Gewicht gelegt, dass ich es nicht für nothwendig erachtet habe, auf dieselbe zu erwiedern; ich hielt sie nicht einmal für recht ernsthaft gemeint. Sollte nämlich eine Uebertragung von Wärme bei der Benutzung eines so flüchtigen Körpers wie Benzol, dessen mit Luft verdünnter

---

Synthesen durch Aluminiumchlorid rechnen; zu den ersteren die Bildung von Aldol durch Zink, die Bildung von Aether aus Alkohol durch HgJ_2 bei 240°, die Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff durch fein vertheiltes Rhodium u. a. m.

[1]) Die Gährwirkung der niederen Pilze ist lediglich ein ganz specieller Fall davon, dessen wahre Natur von C. v. Nägeli aufgeklärt wurde. Siehe dessen „Theorie der Gährung" München 1879.

Dampf nur eine Temperatur von etwa 33° hatte, einen wahrnehmbaren Einfluss auf das Resultat ausüben können, wie wäre es dann bei fast allen anderen Versuchen meiner Arbeit? Die ganze Arbeit würde alsdann völlig werthlos werden; aber so leichtsinnig bin ich doch nicht, dass ich jahrelang auf so losem Boden hätte arbeiten können.

Die besprochene Aeusserung von Hrn. Stohmann nöthigt mich aber hier bestimmt auszusprechen, dass ein Stillschweigen meinerseits, betreffend Einwürfe gegen meine Arbeiten, in keinem Falle als eine Bestätigung oder Beistimmung aufgefasst werden darf. Im entgegengesetzten Falle hätte ich mehreres der „Entgegnung" Stohmann's beizufügen; aber es werden doch zuletzt die experimentellen Untersuchungen der Zukunft Streitfragen dieser Art, die auf dem Papiere nicht gelöst werden können, entscheiden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1886.

Schlusswort zur Polemik mit Herrn Thomsen;

von

F. Stohmann.

Da nach dem Inhalt der vorstehenden Replik eine sachliche Discussion mit Herrn Thomsen nicht zu führen ist, so verzichte ich gegenwärtig auf eine Entgegnung, es dem Urtheile der Männer der Wissenschaft überlassend, darüber zu entscheiden, ob sein Angriff gerechtfertigt und ob meine Widerlegung begründet war. Dabei behalte ich mir jedoch vor, bei jeder sich mir darbietenden Gelegenheit den Werth der Thomsen'schen Zahlen und den Werth seiner Theorien in das ihnen gebührende Licht zu stellen. Wenn ich dabei nicht mehr die schonende Form, wie in dem letzten Absatz meiner Arbeit über Benzol[1]), beibehalten werde, so hat Herr Thomsen sich dieses selbst zuzuschreiben.

Leipzig, Juni 1886.

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 260.

Ueber die Einwirkung des Orthotoluidins auf Hydrochinon und Resorcin;

von

Max Philip.

Werden Resorcin und Hydrochinon mit Anilin[1]) oder Paratoluidin[2]), am besten in Gegenwart einer wasserentziehenden Substanz erhitzt, so tauschen sie successive ihre beiden Hydroxylgruppen gegen einwerthige Reste der obigen Basen aus und gehen nach einander in hydroxylirte secundäre Monamine und secundäre Diamine über.

Behufs Ergänzung und Abrundung dieser Resultate habe ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. Merz, die Reactionsverhältnisse auch eines orthosubstituirten Amins, des Orthotoluidins, zunächst mit Hydrochinon untersucht.

p-Oxyphenyl-o-tolylamin, $C_{13}H_{13}NO = N\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_7H_7 \\ H \end{cases}$

Hydrochinon, Orthotoluidin und Chlorcalcium wurden zu gleichen Gewichtstheilen (nahezu gleiche Moleküle) ca. 10 Stunden auf 240°—250° erhitzt. Das erkaltete Versuchsrohr, in dem kein Druck war, enthielt ausser einzelnen Wassertröpfchen auf compactem röthlichen Chlorcalcium gelagert, ein zähes, rothes Oel mit stellenweise vorhandener körnig krystallinischer Substanz. Beim Erwärmen wurde die ganze obere Schicht dünnflüssig; ich habe sie abgegossen, dann im Wasserstoffstrom destillirt, wobei zunächst noch unverändertes Orthotoluidin und Hydrochinon, später etwa von 350° an in beträchtlicher Menge ein hellbraunes Oel überging; oberhalb 370°—420° destillirte nur wenig (secundäres Reactionsprodukt); im Siedekolben aber hinterblieb ziemlich viel harzartig aussehende Substanz.

---

[1]) Calm, Ber. 16, 2786.

[2]) Hatschek u. Zega, dies. Journ. (2) 33, 209.

Durch erneute Fractionirung der von 350°—370° aufgefangenen Theile erhielt ich einen zwischen 350°—360° kochenden hellgelben, öligen Körper, welcher langsam zu weissen, knolligen Krystallaggregaten erstarrte.

Die noch bräunliche Lösung dieser Substanz in warmem Benzol liess auf Zusatz von Petroläther dunkle Flocken sowie ölige Theile fallen und schied, von diesen abgegossen, beim freiwilligen Eindunsten nur wenig gefärbte Krystalle aus. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus Benzol-Petroläther ganz weiss erhalten. Ihre Analyse stimmte auf das erwartete Oxyphenyl-o-tolylamin:

0,1500 Grm. Substanz gaben 0,4310 Grm. CO_2 u. 0,090 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,39	78,36 %
H	6,53	6,67 „

Das p-Oxyphenyl-o-tolylamin krystallisirt aus einer Mischung von Benzol oder Aether mit Petroläther in weissen Blättchen, aus verdünntem Alkohol in flachen, weissen Nädelchen, schmilzt bei 90° und siedet im Wasserstoffstrom unzersetzt bei 366°—368° (corr. Correctur betrug nahezu +16°, da Quecksilber c. p. bei 344°—345° destillirte). In Wasser löst sich die Base in der Kälte fast gar nicht und auch in der Wärme nur wenig, dagegen leicht schon in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, ferner in warmem Benzol, aber nur sehr wenig in Petroläther.

Von verdünnter Kali- und Natronlauge wird das Oxyamin leicht aufgenommen; in heisser verdünnter Salzsäure ist es mässig, in der kalten oder concentrirten Säure nur wenig löslich. Die alkalischen Lösungen dunkeln bald, sie zersetzen sich beim längeren Stehen, rascher beim Erwärmen unter Entwicklung eines isonitrilartigen Geruches und Bildung harziger Körper. Durch concentrirte Schwefelsäure geht die Oxyphenyltolylverbindung farblos in Lösung, ein zugesetzter Salpetersäuretropfen bewirkt eine braune bis braunrothe Färbung.

Ich erhielt auf je 20 Grm. Hydrochinon und Orthotoluidin mit 20 Grm. Chlorcalcium, unter den früher erwähnten Bedingungen, ca. 15 Grm. so gut wie reines p-Oxyphenyl-

o-tolylamin, das sind 40% der theoretischen Menge. — Versuche mit derselben Mischung, aber bei niedrigerer Temperatur (220°—230°) ergaben viel weniger Oxybase; beim anhaltenden Erhitzen auf höhere Temperatur und mit überschüssigem o-Toluidin überwog die oberhalb 370° siedende Substanz.

Hydrochinon und Orthotoluidin wirken auch direkt auf einander ein. — Ich erhitzte Hydrochinon mit überschüssiger Base (3—4 faches Gewicht an o-Toluidin) gegen 14 Stunden auf 250°—260°. Das erhaltene rothbraune Oel destillirte nach Verjagung des unveränderten o-Toluidins und Hydrochinons zum grössten Theile von 350°—370°; auch hier hinterblieben übrigens um vieles höher siedende Theile. Die wie früher gereinigte Oxybase bildete wiederum weisse, bei 90° schmelzende Blätter. Ausbeute an dieser Base über 30% der möglichen Menge.

Das p-Oxyphenyl-o-tolylamin entsteht übrigens schon durch Kochen des Hydrochinons mit o-Toluidin am Rückflusskühler, wie weiterhin ausführlicher erwähnt werden soll.

Salzsaures p-Oxyphenyl-o-tolylamin, $C_{13}H_{13}NO.HCl$.

Leitet man in eine ätherische Lösung des p-Oxyphenyl-o-tolylamins trocknen Chlorwasserstoff, so scheiden sich verfilzte, feine, schwach bläulichweisse Krystallnädelchen aus, deren Chlorgehalt auf die obige Formel stimmte:

0,1595 Grm. Substanz lieferten 0,0965 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	15,07	14,92%.

Durch feuchte Luft wird das Salz unter Bildung von Chlorwasserstoff rasch zersetzt.

Dimethyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin,

$$C_{15}H_{17}NO = N\begin{cases} C_6H_4OCH_3 \\ C_7H_7 \\ CH_3 \end{cases}$$

p-Oxyphenyl-o-tolylamin wurde mit der doppelt molekularen Menge an Jodmethyl und an Aetzkali und mit etwas Holzgeist 3 Stunden auf 130°—140° erhitzt. Das Versuchs-

rohr enthielt über weissem Jodkalium ein dunkles Oel, welches, mit verdünnter Lauge zur Beseitigung unveränderter Oxyverbindung geschüttelt, mittelst Aether gesondert, hierauf in benzolischer Lösung durch Petroläther von dunklen Theilen befreit und schliesslich im Wasserstoffstrom destillirt wurde, wobei es von 335°—336° (gefunden 325°; Correctur +10° bis +11°, da Diphenylamin c. p. bei 299°—300° siedete) nur noch wenig gefärbt überging.

Analyse:

0,1715 Grm. Substanz gaben 0,5015 Grm. CO_2 und 0,122 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	79,29	79,70 %
H	7,49	7,87 „

Die dimethylirte Verbindung bildet ein zähes, schwach gelbliches, an der Luft rasch sich bräunendes Oel, welches von Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte leicht gelöst wird. — Mit Benzotrichlorid und Chlorzink liefert das Oel beim gelinden Erwärmen einen grünen, in Alkohol löslichen Farbstoff.

Formyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin,

$$C_{14}H_{13}NO_2 = N\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_7H_7 \\ CHO \end{cases}$$

Wird p-Oxyphenyl-o-tolylamin mit überschüssiger Ameisensäure und etwas Natriumformiat einige Zeit gekocht, und die erhaltene braune Lösung in viel Wasser gegossen, so scheidet sich ein dunkles, bald erstarrendes Oel aus. Ich habe diese Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem warmen Weingeist weiss und rein erhalten.

Analyse:

0,215 Grm. Substanz gaben 0,587 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,01	74,45 %
H	5,73	5,81 „

Das Formyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin bildet weisse, prismatische Nädelchen vom Schmelzpunkt 136,5°, löst sich auch in heissem Wasser nur wenig, mässig in kaltem Benzol, aber

leicht schon in kaltem Alkohol und Eisessig, sowie in warmem Benzol und Aether.

Diacetyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin,

$$C_{17}H_{17}NO_3 = N\begin{cases} C_6H_3OC_2H_3O \\ C_7H_7 \\ C_2H_3O \end{cases}$$

Beim rückfliessenden Kochen des Oxyamins mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat entsteht eine braune, in der Kälte zähflüssige Masse, welche ich nach Beseitigung der überschüssigen Säure in warmem Benzol aufgenommen und so lange mit Petroläther versetzt habe, als sich noch dunkel gefärbte Flocken ausschieden. Die von diesen getrennte, nur wenig gefärbte Lösung setzte gelbe Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol-Petroläther vollständig gereinigt wurden.

Analyse:

0,1420 Grm. Substanz lieferten 0,3775 Grm. CO_2 u. 0,0795 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,08	72,48 %
H	6,00	6,24 „

Das Diacetyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin krystallisirt in dicken weissen Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 106°. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich; von Petroläther wird es nur wenig gelöst.

Dibenzoyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin,

$$C_{27}H_{21}NO_3 = N\begin{cases} C_6H_4OC_7H_5O \\ C_7H_7 \\ C_7H_5O \end{cases}$$

p-Oxyphenol-o-tolylamin und Benzoylchlorid reagiren beim Erwärmen unter lebhafter Entbindung von Chlorwasserstoff. Nach etwa zweistündigem Erhitzen auf 150° hörte alle Gasentwicklung auf. Aus der dunkelbraunen, öligen Masse, welche beim Erkalten erstarrte, liess sich in ganz der gleichen Weise wie beim diacetylirten Produkt weisse, reine Substanz erhalten.

Analyse:

0,1750 Grm. Substanz lieferten 0,5085 Grm. CO_2 u. 0,0870 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	79,61	79,20 %
H	5,16	5,49 „

Das Dibenzoyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen, aus Benzol-Petroläther in wenig deutlichen Blättchen, übrigens mit demselben Schmelzpunkt 171°. In kaltem Alkohol und Aether löst es sich nur wenig, etwas mehr in den warmen Flüssigkeiten, leicht in kochendem Benzol und Eisessig, aber fast gar nicht in Petroläther.

Spaltung des p-Oxyphenyl-o-tolylamins durch concentrirte Salzsäure.

Wie Friedländer[1]) gefunden hat, werden das Phenyl-, das p- und o-Tolyl-β-naphtylamin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure so zersetzt, dass einerseits überall β-Naphtol und andererseits Anilin, beziehungsweise p- und o-Toluidin entsteht.

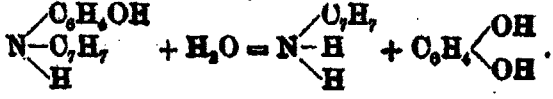
Ganz analog verhält sich auch das p-Oxyphenyl-o-tolylamin. Ich erhitzte diese Verbindung mit ihrem dreifachen Gewicht an concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf 240°. Das Rohr enthielt ausser saurer gelber Lösung eine undeutlich krystallinische, zweischichtige, unten schwarzbraune, oben gelbe Masse. Ich habe den gesammten Röhreninhalt nach Zusatz von überschüssiger Lauge mit Wasserdampf behandelt. Das milchige, auch gelbe Oeltropfen zeigende Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser verjagt und der ölige Rückstand für sich destillirt. Derselbe ging bei 196°—198° fast vollständig sowie beinahe farblos über und erwies sich nach allen Eigenschaften und Reactionen als Orthotoluidin.

Die bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene alkalische Lösung schied mit überschüssiger Salzsäure dunkle Flocken ab, welche unter Anwendung von Aether isolirt und beim Umkrystallisiren aus warmem Benzol in nahezu

[1]) Ber. 16, 2088.

farblosen Nädelchen erhalten wurden. Dieselben schmolzen wie das Hydrochinon bei 168°—169°, gaben mit Eisenchlorid die Chinonreaction und konnten somit nur Hydrochinon sein.

Also wird p-Oxyphenyl-o-tolylamin beim Erkitzen mit Salzsäure in Orthotoluidin und Hydrochinon gespalten, offenbar im Sinne der Gleichung:



Reduction des p-Oxyphenyl-o-tolylamins durch Zinkstaub.

Die Oxyverbindung wurde, mit überschüssigem Zinkstaub innig gemischt, im Glasrohr über vorgelegten Zinkstaub und zudem in einer Wasserstoffatmosphäre destillirt. Zunächst machte sich ein an Methylamin erinnernder Geruch bemerkbar, auch bildete das austretende Gas mit Salzsäure Nebel; später bei schwacher Rothgluth ging ein braunes, zum Theil krystallinisch erstarrendes Oel über, schliesslich traten schwere, gelbe, acridinartig riechende Dämpfe auf. Ich digerirte das Destillat mit Lauge, um noch unveränderte Oxybase zu entfernen, und dann mit verdünnter Salzsäure, in welcher es sich, bis auf eine kleine Fraction, mit grüner Fluorescenz löste. Aus dieser Lösung fällte überschüssige Natronlauge graue Flocken, welche mit Wasserdampf übergingen und sich aus dem milchigen Destillat in gelblichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 107° abschieden. Die von Salzsäure nicht gelöste Substanz habe ich wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in gelblichen, constant bei 168°—169° schmelzenden Nädelchen erhalten.

Ohne Zweifel war keiner der obigen Körper das zunächst zu erwartende Phenyl-o-tolylamin, da letzteres schon bei 41° schmelzen soll und überhaupt ganz andere Eigenschaften besitzt.[1]) Gräbe hat nun vor nicht langer Zeit[2]) mitgetheilt, dass Phenyl-o-tolylamin unter dem Einfluss

[1]) Girard, Willm, Bull. 25, 248.
[2]) Ber. 17, 1870.

höherer Temperatur in Acridin übergeht. Das Acridin schmilzt in der That wie die in Salzsäure lösliche Verbindung bei 107°, auch sonst liess sich eine Verschiedenheit nicht erkennen und zudem bestätigte eine Verbrennung, dass Acridin entstanden war:

0,169 Grm. Substanz lieferten 0,542 Grm. CO_2 und 0,080 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	87,15	87,46 %
H	5,05	5,26 „

Das von Salzsäure nicht gelöste Produkt (welches ich nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten habe) konnte nach dem schon mitgetheilten Schmelzpunkt (168°—169°) und dem übrigen Verhalten, namentlich dem Uebergang in Acridin durch Oxydationsmittel, offenbar nur Hydroacridin sein, dessen Bildung aus Phenyl-o-tolylamin Gräbe allerdings nicht erwähnt.

Destillirt man das p-Oxyphenyl-o-tolylamin über schwach glühenden Zinkstaub, so entsteht zweifelsohne zunächst Phenyl-o-tolylamin, aus diesem aber Hydroacridin, welches, wie schon bekannt, leicht in Acridin übergeht.

Reactionsgleichungen:

I. $NH\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4CH_3\end{matrix} + H_2 = H_2O + NH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4CH_3\end{matrix}$

II. $NH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4\end{matrix}CH_2 = H_2 + NH\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}CH_2.$

III. $NH\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}CH_2 = H_2 + N\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}CH.$

Die Metamorphose der p-Oxybase verlief nahezu gleich, als ich dasselbe zusammen mit Zinkstaub in einem Fractionirkolben im langsamen Wasserstoffstrom erhitzte, nur wurde so in Folge weniger hoher Temperatur etwas mehr Hydroacridin erhalten.

Di-o-tolyl-p-phenylendiamin,

$$C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_4\left(N\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right)_2.$$

Anlässlich der Darstellung des p-Oxyphenyl-o-tolylamins habe ich eines über 370° siedenden Nebenproduktes erwähnt.

Dieser Körper bildete das Hauptprodukt, als ich 1 Mol. Hydrochinon mit etwas mehr als 2 Mol. o-Toluidin und 2 Mol. Chlorcalcium ca. 11 Stunden auf 280°—290° erhitzte. Der organische, über der Chlorcalciumschicht befindliche Theil des Rohrinhalts bestand aus einem dunkelrothbraunen, blättrig krystallinischen Körper, welcher ausgeschmolzen und nach dem Abdestilliren des überschüssigen o-Toluidins aus kochendem Eisessig umkrystallisirt wurde. In der Mutterlauge der Ausscheidung fand sich primäres Reactionsprodukt, also p-Oxyphenyl-o-tolylamin. Die noch braun gefärbten Krystalle wurden durch erneute Krystallisation aus Eisessig (zuerst schön blaue Lösung) und Waschen damit rein weiss erhalten.

Analysen:

I. 0,1960 Grm. Subst. liefert. 0,6025 Grm. CO_2 u. 0,1280 Grm. H_2O.
II. 0,1930 Grm. Subst. liefert. 0,5935 Grm. CO_2 u. 0,1225 Grm. H_2O.
III. 0,1665 Grm. Subst. liefert. 14 Ccm. Stickstoff bei 4,3° u. 782 Mm. Bar.

	Berechnet:		Gefunden:	
C	83,85	83,88	83,86%	—
H	6,94	7,25	7,05 „	—
N	9,71	—	—	9,93%

Das Di-o-tolyl-p-phenylendiamin bildet weisse, glänzende Blättchen, schmilzt bei 135° und siedet im Wasserstoffstrom unzersetzt gegen 420°. In kaltem Eisessig ist es wenig, in kaltem Alkohol und Aether etwas mehr, in den warmen Flüssigkeiten sowie in Benzol leicht löslich. Von Alkalien wird das Diamin gar nicht, von verdünnten Säuren nur spurweise aufgenommen. Die so gut wie farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von etwas Salpeter oder Salpetersäure eine intensiv und schön violettblaue Farbe an, welche bald in Roth übergeht und durch Wasser zerstört wird.

Ich erhielt auf 20 Grm. Hydrochinon und 50 Grm. o-Toluidin mit 40 Grm. Chlorcalcium unter den Eingangs erwähnten Umständen 40 Grm. Di-o-tolyl-p-phenylendiamin, das sind nahezu 80% der theoretischen Menge.

Als bei einem Versuch ein Ueberschuss an o-Toluidin vermieden wurde (Verhältniss des Hydrochinons zum Chlor-

calcium wie oben), auch nicht ganz so hoch (270°) und ein paar Stunden weniger lang erhitzt wurde, entstand bedeutend weniger Diamin, dagegen reichlich Oxyphenyltolylamin. Das Diamin ist übrigens in etwas anderer Weise gereinigt, nämlich zunächst abdestillirt und dann erst umkrystallisirt worden. Eigenschaften wie oben.

Auch ohne Mitwirkung von Chlorcalcium erhielt ich aus dem Hydrochinon und o-Toluidin doch reichliche Mengen von Di-o-tolyl-p-phenylendiamin, so auf 10 Grm. jenes Phenols beim 20stündigen Erhitzen mit 40 Grm. o-Toluidin auf 300°—310° und durch Fractioniren des Produktes im Wasserstoffstrom ca. 10 Grm. Diamin und ausserdem 6 Grm. Oxyamin.

Das Di-o-tolyl-p-phenylendiamin entsteht übrigens neben der Oxybase schon beim rückfliessenden Kochen von Hydrochinon und o-Toluidin. Ich operirte in einem Kolben mit Steigröhre von solcher Höhe, dass nur das sich bildende, Prasseln bewirkende Wasser abdestilliren konnte. — Auf 5 Grm. Hydrochinon und 5 Grm. o-Toluidin wurden bei 8stündigem Sieden 1,5 Grm. Oxyphenyl-o-tolylamin und nur 1 Grm. Di-o-tolyl-p-phenylendiamin erhalten; dagegen lieferte die gleiche Hydrochinonmenge mit der doppelten Menge o-Toluidin selbst bei 12stündigem Erhitzen wohl 2 Grm. Oxybase, aber nur 0,45 Grm. Diamin. Durch das reichlicher genommene Toluidin wird der Siedepunkt der Mischung erniedrigt, und ohne Zweifel dadurch der Bildung des secundären Reactionsproduktes entgegengewirkt.

Salzsaures Di-o-tolyl-p-phenylendiamin, $C_{20}H_{20}N_2 . 2HCl$.

Dieses Salz wird aus einer Benzol-Aetherlösung des Diamins durch eingeleiteten trocknen Chlorwasserstoff rasch, theils in feinen Nädelchen, theils als schwach röthliches Krystallpulver gefällt

0,2060 Grm. vacuumtrockne Substanz lieferten 0,1640 Grm. AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	19.67	19,76 %

An feuchter Luft färbt sich das Chlorhydrat rasch blau und giebt Chlorwasserstoff aus. Durch Wasser wird es sofort in diesen Körper und das Diamin zerlegt.

Dimethyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin,

$$C_{22}H_{24}N_2 = C_6H_4\left(N\begin{matrix}CH_3\\C_7H_7\end{matrix}\right)_2.$$

Di-o-tolyl-p-phenylendiamin wurde mit der berechneten Menge Jodmethyl und Aetzkali sowie mit etwas Methylalkohol ein paar Stunden bis über 150° erhitzt. Im Versuchsrohr fand sich (neben weissem Jodkalium) ein dickes, braunes Oel, welches ich mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und schliesslich im Wasserstoffstrom destillirt habe, wobei es nur wenig gefärbt überging.

Analyse:

0,2110 Grm. Subst. lieferten 0,6435 Grm. CO_2 u. 0,1472 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	83,54	83,18%
H	7,59	7,72 „

Die dimethylirte Base bildet ein schwach gelbliches, an der Luft bald sich bräunendes Oel, welches im Wasserstoffstrom bei 385°—390° unzersetzt siedet (corrigirt nach dem Siedepunkt des Quecksilbers) und sich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, ebenso in Mineralsäuren auch in der Kälte leicht löst.

Diformyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin,

$$C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4\left(N\begin{matrix}C_7H_7\\CHO\end{matrix}\right)_2$$

Kochende Ameisensäure wirkt auf das Ditolylphenylendiamin leicht ein. Ich habe die rothe Lösung, nach ca. einstündigem Erhitzen, mit überschüssigem Wasser versetzt, dann den hierbei gebildeten, zunächst öligen, bald aber erstarrenden Niederschlag aus verdünntem siedenden Weingeist umkrystallisirt und so feine, weisse, constant bei 165° schmelzende Nädelchen erhalten.

0,1730 Grm. Subst. lieferten 0,4880 Grm. CO_2 u. 0,0980 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,74	76,99%
H	5,81	5,94 „

Die Diformylverbindung wird von Alkohol in der Kälte nur wenig, von Benzol etwas mehr, aber beim Erhitzen von beiden Flüssigkeiten und ebenso von Eisessig leicht gelöst.

Diacetyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin,

$$C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4\left(N\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right)_2$$

Die Diacetylverbindung wurde durch Erhitzen des Diamins mit Essigsäureanhydrid dargestellt, hierauf in benzolischer Lösung durch Ausfällen dunkler Substanz mit Petroläther gereinigt und schliesslich aus verdünntem warmen Weingeist umkrystallisirt.

Analyse:

0,1800 Grm. Subst. lieferten 0,5185 Grm. CO_2 u. 0,1100 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,44	77,77 %
H	6,44	6,77 „

Das Diacetyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin bildet feine weisse Nädelchen, welche bei 186° zusammenschrumpfen und bei 189° schmelzen, sich nur schwer in kaltem Aether, Alkohol und Benzol, leicht dagegen in den warmen Flüssigkeiten lösen.

Dibenzoyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin,

$$C_{34}H_{28}N_2O_2 = C_6H_4\left(N\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_5O\end{matrix}\right)_2$$

Di-o-tolyl-p-phenylendiamin wurde mit schwach überschüssigem Benzoylchlorid allmählich bis auf 160° und so lange erhitzt, als noch Chlorwasserstoff entwich. Das bräunliche, beim Erkalten krystallinisch erstarrte Produkt ist vom intacten Säurechlorid durch Sodalösung befreit und schliesslich aus heissem Eisessig rein krystallisirt worden.

Analyse:

0,2020 Grm. Subst. lieferten 0,6095 Grm. CO_2 u. 0,1040 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,26	82,28 %
H	5,65	5,69 „

Das Dibenzoyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin bildet feine weisse Nädelchen, schmilzt bei 235°, löst sich auch in warmem Alkohol und Aether nur schwer, in Benzol mässig, aber reichlich in heissem Eisessig.

Dinitrosodi-o-tolyl-p-phenylendiamin,

$$C_{20}H_{18}N_4O_2 = C_6H_4\left(N\langle\begin{matrix}C_7H_7\\NO\end{matrix}\right)_2.$$

Vermischt man das Di-o-tolyl-p-phenylendiamin in gut gekühlter Eisessiglösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit (in conc. wässriger Lösung) so tritt Braunroth-, dann Gelbfärbung ein; auf Zusatz von Wasser entsteht ein hellgelber, flockiger Niederschlag, welcher aus warmem Alkohol in braunen und nach wiederholtem Umkrystallisiren in bräunlichgelben, oft sternförmig gruppirten, verflachten Nadeln anschiesst.

0,1195 Grm. Subst. lieferten 17 Ccm. Stickstoff bei 7° und 724 Mm. Bar.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoffgehalt	16,18	16,48 %

Das Dinitrosodi-o-tolyl-p-phenylendiamin schmilzt bei 140° und ist in Alkohol und Eisessig in der Kälte wenig, beim Erhitzen aber, sowie in Aether mit Leichtigkeit löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Nitrosokörper mit schön violetter Farbe, welche bald in Roth übergeht.

Versuch zur Darstellung des Phenyl-o-tolyl-p-phenylendiamins.

Obigen Körper hoffte ich durch Einwirkung von Anilin auf das p-Oxyphenyl-o-tolylamin zu erhalten. Ich erhitzte 1 Mol. des Oxyamins mit 2 Mol. Anilin, 2 Mol. Chlorcalcium und $^1/_9$ Mol. Chlorzink 16 Stunden lang auf 210°.

Das Rohr enthielt eine schwarzgraue, nadelig krystallinische, von Chlorcalcium durchsetzte Masse. Diese ist, um allenfalls noch vorhandene Oxybase zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure und Lauge ausgekocht, hierauf durch verdünnten, warmen Weingeist (in dem sie sich nur wenig löst) vom grössten Theil der färbenden Stoffe befreit und schliesslich aus kochendem Eisessig umkrystallisirt worden.

Die hierbei erhaltenen, fast farblosen Krystallblätter schmolzen bei 151°, wie das Diphenyl-p-phenylendiamin, gaben auch mit conc. Schwefelsäure und etwas Salpetersäure die

für dasselbe charakteristische kirsch- bis fuchsinrothe Färbung und waren ohne Zweifel dieser Körper. — Ein anderes krystallisirendes Produkt habe ich nicht isoliren können.

Anhangsweise möchte ich noch einige Versuche über die Einwirkung von o-Toluidin auf Resorcin anführen, welche aber noch nicht zum Abschluss gelangt sind.

m-Oxyphenyl-o-tolylamin, $C_{13}H_{13}NO = N\begin{<}C_6H_4OH \\ C_7H_7 \\ H\end{>}$

Resorcin wurde mit je 2 Mol. Toluidin und Chlorcalcium 9 Stunden auf 260°—280° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt ausser röthlich gefärbtem Chlorcalcium ein dunkelrothes Oel, welches auch beim längeren Stehen nicht erstarrte. Dasselbe ist durch Erwärmen dünnflüssig gemacht, dann abgegossen und im Wasserstoffstrom destillirt worden. Nach einander gingen etwas Wasser, sehr viel o-Toluidin und wenig Resorcin über; hierauf, von 355°—365°, folgte eine grosse Menge rothbraunes Oel; der nur noch geringe Rückstand begann oberhalb 380° sich zu zersetzen. Das Destillat von 355°—365° siedete bei erneuter Fractionirung in der Hauptsache von 355°—360°. Ich habe diese Fraction, nach verschiedenen fruchtlosen Reinigungsversuchen, in ihr gut krystallisirendes Formylderivat verwandelt, letzteres sorgfältig gereinigt, dann bei 120°—130° durch Salzsäure zerlegt.

Im Versuchsrohr, welches starken Druck zeigte, fanden sich ausser saurer Lösung und rothbraunem Oel gelbe körnige Ausscheidungen; dieselben wurden durch kochendes Wasser gleichfalls ölig und waren wohl die Salzsäureverbindung der Oxybase. Letztere habe ich nach reichlichem Wasserzusatz mittelst Aether gesondert und schliesslich im Wasserstoffstrom destillirt.

Ihre Analyse ergab die erwarteten Werthe.

0,888 Grm. Subst. lieferten 1,110 Grm. CO_2 u. 0,235 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,89	78,02 %
H	6,58	6,73 „

Das m-Oxyphenyl-o-tolylamin bildet ein zwischen 370° und 375° (Correctur nach dem Siedepunkt des Quecksilbers) siedendes, bräunliches Oel, ganz farblos wurde es nie erhalten. Dasselbe löst sich schon in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht auf. — In verdünnten Säuren ist der Oxykörper in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch löslich; auch von verdünnter Lauge wird er leicht aufgenommen, hinzugefügte conc. Lauge scheidet gelbe, glänzende Blätter ab. An der Luft zersetzen sich die alkalischen Lösungen ähnlich wie diejenigen des p-Oxyphenyl-o-tolylamins, nur nicht ganz so rasch. — Die Ausbeute an m-Oxyphenyl-o-tolylamin betrug gegen 70% der möglichen Menge.

Formyl-m-oxyphenyl-o-tolylamin,

$$C_{14}H_{13}NO_2 = N\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_7H_7 \\ CHO \end{cases}$$

Wird eine Lösung von m-Oyyphenyltolylamin in überschüssiger Ameisensäure nach 2—3 stündigem Kochen in viel Wasser gegossen, so scheidet sich ein dunkles Oel aus, später folgen weisse Nädelchen. Dieses Produkt krystallisirte aus warmem Alkohol zunächst in bräunlichen, nach wiederholtem Umkrystallisiren in so gut wie farblosen, kurzen, zusammengewachsenen Tafeln.

0,1545 Grm. Subst. gaben 0,4190 Grm. CO_2 u. 0,0825 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,01	73,98%
H	5,73	5,95 „

Die Formylverbindung schmilzt bei 169°. Sie wird von Eisessig in der Kälte nur spärlich, von Alkohol, Aether und Benzol etwas mehr, aber von allen diesen Flüssigkeiten in der Wärme leicht gelöst.

Die Darstellung einer festen, krystallisirten Acetyl- und Benzoylverbindung ist mir nicht gelungen.

m-Oxyphenyl-o-tolylamin und Zinkstaub.

Diese Körper reagiren ganz ebenso wie der Zinkstaub und das p-Oxyphenyl-o-tolylamin. Beim Erhitzen tritt

wiederum methylaminartiger, dann scharfer, acridinähnlicher Geruch auf, und es wird ein öliges, bald erstarrendes Destillat, eine Mischung von viel Acridin (Schmelzp. 107°) mit wenig Hydroacridin (Schmelzp. 169°) erhalten.

Versuche, das Di-o-tolyl-m-phenylendiamin durch anhaltendes Erhitzen einer Mischung von Resorcin und überschüssigem o-Toluidin mit Chlorcalcium und etwas Chlorzink darzustellen, gaben kein ausreichendes Resultat. Ich erhielt wohl einen in Säuren und Lauge nicht löslichen, dabei rothen, amorphen Körper, welcher sich aber in keiner Weise krystallisiren liess und aus Lösungsmitteln nur als glasige Kruste zurückblieb.

Zusammenfassung.

Wird Hydrochinon mit o-Toluidin und Chlorcalcium oder mit o-Toluidin allein erhitzt, so entsteht eine je nach den Umständen variirende Mischung von p-Oxyphenyl-o-tolylamin, $C_6H_4.(OH).NH.C_7H_7$, und Di-o-tolyl-p-phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_7H_7)_2$.

Die Oxybase bildet weisse Blättchen, schmilzt bei 90°, siedet (im Wasserstoffstrom) unzersetzt bei 366°—368° (corr.) und ist in den meisten Lösungsmitteln und in Lauge leicht löslich. Durch Destillation mit Zinkstaub wird sie in Hydroacridin und Acridin übergeführt, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Hydrochinon und o-Toluidin gespalten. Die Ausbeute an p-Oxybase variirte nach der Darstellungsweise zwischen 30% und 50% der theoretischen Menge.

Dargestellte Derivate:

Hydrochlorat, $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Krystallinisches Pulver.

Dimethyläther, $C_{13}H_{11}(CH_3)_2NO$. Helles Oel. Siedepunkt (corr.) 335°—336°.

Formylverbindung, $C_{13}H_{12}(CHO)NO$. Weisse, kurze Nadeln. Schmelzpunkt 136,5°.

Diacetylverbindung, $C_{13}H_{11}(C_2H_3O)_2NO$. Weisse, prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 106°.

Dibenzoylverbindung, $C_{13}H_{11}(C_7H_5O)_2NO$. Feine weisse Nädelchen bis Blättchen. Schmelzpunkt 171°.

Das Di-o-tolyl-p-phenylendiamin bildet weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 135° und destillirt

(im Wasserstoffstrom) unzersetzt gegen 420°. Seine schwefelsaure Lösung wird durch Salpetersäure charakteristisch blauviolett gefärbt.

Ausbeute an Diamin nahezu 80% des möglichen Betrages.

Derivate:

Hydrochlorat, $C_{20}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$. Krystallinisches, zartrothes Pulver.

Dimethylverbindung, $C_{20}H_{18}(CH_3)_2N_2$. Bräunlich gefärbtes Oel. Siedepunkt 385°—386°.

Diformylverbindung, $C_{20}H_{18}(CHO)_2N_2$. Weisse Nädelchen. Schmelzpunkt 165°.

Diacetylverbindung, $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)_2N_2$. Weisse, warzenförmig vereinigte Nädelchen. Schmelzpunkt 189°.

Dibenzoylverbindung, $C_{20}H_{18}(C_7H_5O)_2N_2$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 285°.

Dinitrosoverbindung, $C_{20}H_{18}(NO)_2N_2$. Gelbbraune Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°. Conc. Schwefelsäure bewirkt Violettfärbung.

Von Abkömmlingen des Resorcins gelang es, nur das m-Oxyphenyl-o-tolylamin annähernd rein zu erhalten, als ein bräunliches, bei 370°—375° siedendes Oel, welches durch erhitzten Zinkstaub in Hydroacridin und Acridin übergeht.

Ausbeute an m-Oxybase 70% der berechneten Menge. Das Formylderivat der Base bildet dicke, schwach gefärbte Täfelchen vom Schmelzpunkt 169°, dagegen liessen sich die Acetyl- und Benzoylverbindung nicht krystallisirt erhalten.

Beim Erhitzen von p-Oxyphenyl-o-tolylamin mit Anilin, Chlorcalcium und Chlorzink konnte ich nur die Bildung von Diphenyl-p-phenylendiamin nachweisen.

Zum Schluss sei mir gestattet, Herrn Prof. V. Merz für seine mir in Rath und That gewordene Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Universität Zürich, Laborat. des Hrn. Prof. V. Merz.

Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen;

von

Th. Thomsen.

II. Ueber die Existenz der sauren Salze und der Doppelsalze in wässriger Lösung.

In einer Untersuchung über das optische Drehungsvermögen der Weinsäure in gemischten Lösungen[1]) habe ich gezeigt, dass dasselbe, wo keine chemische Affinität auftritt, sich im voraus berechnen lässt. Freilich ist das specifische Drehungsvermögen dieser Säure in höherem Grade, als es für die meisten übrigen Substanzen der Fall ist, von der Concentration der Lösung abhängig, allein die Versuche mit Gemischen aus Weinsäure und resp. Citronensäure, Essigsäure und Schwefelsäure haben gezeigt, dass die beiden gleichzeitig gelösten Substanzen gleich starke Lösungen bilden, so dass sich die Stärke der hier wirksamen Weinsäurelösung leicht ermitteln lässt. Unter der Annahme, dass dieses einfache Gesetz allgemein gültig ist, wird man auf diesem Wege die Existenz oder Nichtexistenz chemischer Affinität zwischen zwei in derselben Lösung befindlichen Substanzen darlegen können; im ersten Fall, wo sich in grösserem oder geringerem Umfang eine neue Verbindung bildet, wird nämlich der Theil der activen Substanz, welcher auf diese Weise verändert wird, ein neues Drehungsvermögen annehmen und dann auch von den Versuchsbedingungen (Wärme, Concentration u. s. w.) nach einem andern Gesetze beeinflusst werden, so dass jetzt Versuch und Berechnung nicht mehr zu demselben Resultat führen werden. In dem zweiten Fall dagegen, bei rein mechanischer Mischung, wird das Resultat sich voraus berechnen lassen, wenn man das Drehungsvermögen der einzelnen Substanzen und ihre Zu-

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 211.

sammensetzung in wässriger Lösung (die Menge des chemisch gebundenen Wassers) kennt. Im Folgenden habe ich, von dieser Annahme ausgehend, die Frage nach der Existenz der sauren Salze und Doppelsalze in wässriger Lösung zu beleuchten gesucht, indem ich das optische Drehungsvermögen solcher Verbindungen bei verschiedener Concentration und Temperatur genauer untersucht habe.

A. Saure Salze.

Im Jahre 1878 hat **Landolt**[1]) eine Reihe Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen wässriger Lösungen der Weinsäure und der Alkalitartrate (sowohl der normalen und sauren Salze als auch der Doppelsalze) veröffentlicht und dadurch einige interessante Gesetzmässigkeiten dargelegt. Um die gefundenen Grössen vergleichen zu können hat **Landolt** das Drehungsvermögen nicht nur, wie es gewöhnlich geschieht, für die Einheit der activen Substanz, sondern auch pr. Mol. oder richtiger pr. $^1/_{100}$ Mol. berechnet, indem sämmtliche Grössen aus praktischen Gründen durch 100 dividirt wurden. Das so gefundene „molekulare Drehungsvermögen" („die **Molekularrotation**"):

$$(m)_D = \frac{m \cdot (\alpha)_D}{100}$$

bezeichnet somit die Ablenkung für Natriumlicht von einem Decimeter einer Lösung, welche im Cubikcentimeter $^1/_{100}$ Mol. (in Grammen) der activen Substanz enthält. Auf diese Weise fand **Landolt** u. a. bei 20°:

Saures weinsaures Natron, $NaH.C_4H_4O_6$ ... $(m)_D$	=	41,19
Norm. weinsaures Natron, $Na_2.C_4H_4O_6$	= 59,85	Mittel 41,22
Weinsäure, $H_2.C_4H_4O_6$	= 22,59	
Norm. weinsaures Ammon, $(NH_4)_2.C_4H_4O_6$	= 63,04	„ 42,81
Saures weinsaures Ammon, $NH_4H.C_4H_4O_6$	=	42,84

Für die beiden genannten sauren Salze war somit die Molekularrotation gleich dem Mittelwerth der Molekularrotationen der Säure und des normalen Salzes, ein Resultat, welches mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf deutet, dass 1 Mol. des sauren Salzes in wässriger Lösung in der That als ein Gemisch aus $^1/_2$ Mol. der Säure und $^1/_2$ Mol. des

[1]) Ber. 6, 1076.

normalen Salzes zugegen ist. Es ist aber hier zu erinnern, dass das Drehungsvermögen der Säure und dasjenige des normalen Salzes von den Versuchsbedingungen nicht in derselben Weise beeinflusst werden, weshalb eine Uebereinstimmung, welche für eine gewisse Temperatur und eine gewisse Concentration stattfindet, für andere Versuchsbedingungen nicht mit derselben Genauigkeit eintreffen wird — und ferner, dass eine ganz genaue Berechnung gleich starke Lösungen voraussetzen müsste; denn sonst würden die beiden Lösungen durch die Mischung ihre Zusammensetzung ändern um eine mittlere Concentration anzunehmen. Die besprochenen Versuche waren aber mit Lösungen angestellt worden, welche 1 Mol. der Säure oder des Salzes gegen 100 Mol. Wasser enthielten; die Salzlösungen waren also in der That stärker als die Lösungen der freien Säure und angenommen dass sich keine neue Verbindung bei dem Vermischen der Lösungen bilde, muss die Säurelösung hierdurch stärker, die Salzlösung schwächer werden, und da diese Aenderung das Drehungsvermögen der beiden Verbindungen in verschiedener Weise beeinflusst, so wird ein Resultat, welches die oben besprochene grosse Uebereinstimmung zeigt, grössere Abweichungen darbieten, wenn die Lösungen mit ihrer wirklichen Wassermenge berechnet werden.

Wegen des Interesses, welches die Frage nach der Existenz saurer Salze in wässriger Lösung darbietet, habe ich das Drehungsvermögen des sauren weinsauren Natrons bei schiedener Concentration und Temperatur genauer untersucht, nachdem das normale Salz einer ähnlichen Prüfung unterworfen und die in der Lösung chemisch gebundene Wassermenge annähernd bestimmt worden war.

Das optische Drehungsvermögen des weinsauren Natron.

Ueber das Drehungsvermögen des weinsauren Natron für Natriumlicht liegen, so weit mir bekannt, nur die folgenden Angaben vor[1]):

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen 1879. S. 220. Ber. 6, 1076. (1873.)

1. Landolt findet für einen Gehalt von 9,95 Grm. wasserfreiem Salz in 100 Ccm. ($c = 9{,}95$) bei 20° die Molekularrotation $(m)_D = 59{,}85$ und giebt an, dass die Concentration für dieses Salz wie auch für die übrigen hier besprochenen Tartrate auf das Drehungsvermögen nur einen sehr geringen Einfluss ausübe.

2. Krecke hat das Drehungsvermögen für eine Lösung mit 20 Grm. krystallisirtem Tartrat in 100 Ccm. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und findet, dass die Temperatur fast ohne Einfluss ist. Bei 25° war $(m)_D = 59{,}82$.

3. Hesse giebt für 15° und Lösungen von einem Gehalt von 5—15 Grm. krystallisirtem Tartrat in 100 Ccm. die Formel:

$$(a)_D = 27{,}85 + 0{,}17\,c,$$

also eine bedeutende Abnahme des Drehungsvermögens mit wachsender Concentration. Für eine Lösung von derselben Concentration, wie die von Landolt benutzte, berechnet sich hieraus $(m)_D = 59{,}34$.

Die hier angegebenen Grössen sind also zwar ungefähr gleich gross, sind aber doch für die vorliegende Aufgabe ganz ungenügend, u. a. weil die Angaben über den Einfluss der Concentration einander widersprechen, und der Einfluss der Temperatur auch nicht genau untersucht worden ist; denn die von Krecke verwendete Methode gestattet nur beiläufige Bestimmungen. Ich habe deshalb das Drehungsvermögen des weinsauren Natrons in wässriger Lösung von neuem untersucht und für diesen Zweck das krystallisirte Salz, dessen Zusammensetzung bekanntlich der Formel $Na_2C_4H_4O_6, 2H_2O$ entspricht, dargestellt.

Aus Weinsäure und Natronlauge wurde eine Lösung dargestellt, welche 15%—16% an wasserfreiem Tartrat enthielt; durch Zusatz von 2 Gewichtstheilen Alkohol schied die Flüssigkeit eine grosse Menge feiner Krystalle aus, welche, grösstentheils von der Flüssigkeit durch Absaugen befreit, mit 90procentigem Alkohol gewaschen und nach wiederholtem Absaugen zum Trocknen an der Luft hingestellt wurden. Nach ein Paar Tagen war das Gewicht constant, und eine Bestimmung der Natriummenge durch Ein-

dampfen mit Schwefelsäure und Glühen zeigte genau die Zusammensetzung $Na_2C_4H_4O_6$, $2H_2O$, indem 2,300 Grm. = 0,01 Mol. 1,420 Grm. schwefelsaures Natron ergaben. Nach dieser Darstellungsweise ist das Salz sehr rein und so locker, dass es sich nicht nur sehr leicht an der Luft trocknen lässt, sondern sich auch sehr schnell in kaltem Wasser löst. Die Krystalle ändern ihr Gewicht nicht an gewöhnlicher Luft; im Exsiccator über Schwefelsäure gaben sie in 28 Stunden nur $1^1/_2$—2 pro Mille Wasser ab, welches sehr bald wieder aus der Luft aufgenommen wurde. Bei 100° verlor das Salz in 4 Stunden 3,4% oder weniger als $^1/_2$ Mol. Wasser, und dieses wurde wieder aus der Luft aufgenommen, so dass das Salz bei einer neuen Wägung am folgenden Tage das frühere Gewicht zeigte. Die zwei Wassermoleküle werden also mit grosser Kraft festgehalten, allein hier scheint auch die Wasseranziehung ihre Grenze erreicht zu haben.

Die Molekularrotation einer Lösung, welche 12,0% Weinsäure = 18,4% krystallisirtes Salz enthielt, war bei

	15°	20°	25°
$(m)_D$ =	58,62	58,81	59,11

Das so untersuchte Salz wurde durch neue Fällung mit Alkohol u. s. w., wie oben angegeben, umkrystallisirt. Zwei Bestimmungen der Natriummenge ergaben dasselbe Resultat wie oben gefunden, indem 2,300 Grm. resp. 1,421 und 1,419 Grm. Na_2SO_4 gaben. Die Molekularrotation war

	15°	20°	25°
$(m)_D$ =	58,74	58,95	59,25

Das Drehungsvermögen war somit ein wenig grösser als oben, und ein Theil des Salzes wurde deshalb wieder umkrystallisirt; die Molekularrotation war jetzt:

	15°	20°	25°
$(m)_D$ =	58,70	59,01	59,22

d. h. unverändert, und in den meisten unten besprochenen Versuchen ist deshalb weinsaures Natron verwendet, welches nur einmal umkrystallisirt wurde.

Das Drehungsvermögen wurde in derselben Weise wie bei den früheren Versuchen mit Weinsäure bestimmt, und es wird deshalb, was den allgemeinen Vorgang betrifft, genügen,

auf meine erste Mittheilung zu verweisen. Es wurden sieben Lösungen verwendet, deren Procentgehalt an krystallisirtem weinsauren Natron nebst den hieraus berechneten Mengen von wasserfreiem Salz und von Weinsäure aus der folgenden Tabelle, welche auch die Wassermenge $q = 100 - P$ angiebt, ersichtlich ist.

Lös.-Nr.	P $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$	P_0 $Na_2C_4H_4O_6$	p $C_4H_6O_6$	q Wasser
1	36,77	31,02	23,93	63,23
2	32,25	27,19	21,03	67,75
3	22,69	19,14	14,80	77,31
4	16,40	15,53	12,00	81,60
5	13,60	11,47	8,87	86,40
6	9,20	7,76	6,00	90,80
7	3,07	2,59	2,00	96,93

Vier Lösungen wurden bei 15°, 20° und 25°, die übrigen nur bei 20° untersucht. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo d das spec. Gewicht der Lösung gegen Wasser von 4° angiebt, $C = P.d$ die „Concentration" für krystallisirtes Salz, d. h. die Anzahl von Grammen in 100 Com. der Flüssigkeit, α_D die abgelesene Drehung (für die Röhrenlänge 200 Mm.), $(\alpha)_D$ das spec. Drehungsvermögen für das krystallisirte Salz $= \frac{\alpha_D . 100}{2C} = \frac{\alpha_D . 100}{2P.d}$ und $(m)_D$ die Molekularrotation $= \frac{(\alpha)_D . m}{100}$.

Weinsaures Natron, $Na_2C_4H_4O_6$, $2H_2O$.

	Nr.	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ ber.	Diff.
15°	1	1,2395	45,59	22,10°	24,25°	55,77°	—	—
	4	1,1135	20,50	10,47°	25,54°	58,74°	—	—
	6	1,0550	9,71	5,05°	26,01°	59,83°	—	—
	7	1,0170	3,11	1,68°	26,19°	60,23°	—	—
20°	1	1,2375	45,51	22,10°	24,28°	55,84°	55,85°	+0,01°
	2	1,2065	38,90	19,18°	24,66°	56,71°	56,76°	+0,05°
	3	1,1400	25,87	12,11°	25,84°	58,29°	58,37°	+0,08°
	4	1,1115	20,46	10,49°	25,63°	58,95°	58,95°	0
	5	1,0805	14,69	7,58°	25,82°	59,39°	59,52°	+0,13°
	6	1,0535	9,69	5,05°	26,06°	59,94°	59,94°	0
	7	1,0160	3,11	1,64°	26,35°	60,60°	60,40°	+0,20°
25°	1	1,2355	45,48	22,15°	24,38°	56,07°	—	—
	4	1,1095	20,42	10,52°	25,76°	59,25°	—	—
	6	1,0520	9,68	5,09°	26,28°	60,44°	—	—
	7	1,0150	3,11	1,64°	26,31°	60,52°	—	—

Die Lösung Nr. 7, welche der Uebersicht wegen mitgenommen wurde, aber bei der kleinen Ablenkung nur beiläufige Werthe giebt, wurde nicht zur Formelberechnung verwendet. Die Versuche mit den Lösungen Nr. 1, 4 und 6 führen zu den folgenden Formeln, welche also für einen Gehalt von 9%—37% krystallisirtem Tartrat gültig sind:

$$15^\circ \quad (m)_D = 60{,}75 + 0{,}08314\,P + 0{,}001418\,P^2$$
$$20^\circ \quad (m)_D = 60{,}56 + 0{,}04647\,P + 0{,}002216\,P^2$$
$$25^\circ \quad (m)_D = 61{,}35 + 0{,}08478\,P + 0{,}001594\,P^2$$

Die Uebereinstimmung zwischen den übrigen Versuchen bei 20° und den aus diesen Formeln berechneten Werthen ist aus den zwei letzten Vertikalreihen der Tabelle ersichtlich.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Drehungsvermögen des Natriumtartrats mit der Verdünnung so stark wachsend ist, dass eine Verdünnung von der stärksten bis zu der schwächsten der in den Versuchen benutzten Lösungen eine Steigerung des Drehungsvermögens von 8% bewirkt. Gegen die Angabe Landolt's ist also hervorzuheben, dass die Concentration von bedeutendem Einfluss auf das Drehungsvermögen dieses Salzes ist, obgleich die Variation nicht so gross ist, wie von Hesse angegeben. Die von diesem Forscher aufgestellte Formel führt nämlich zum Grenzwerth $(m)_D = 64{,}06^\circ$, welcher um 5% höher als der von mir gefundene, 60,75°, ist.

Auch mit wachsender Temperatur wurde eine Zunahme des specifischen Drehungsvermögens beobachtet, allein die Aenderung betrug hier höchstens 1%, und es liess sich kein allgemeines Gesetz für die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Temperatur aus den Versuchen ableiten. Werthe für höhere Temperaturen liessen sich somit nicht im voraus berechnen; da es aber bei der Untersuchung des Drehungsvermögens des sauren weinsauren Natrons erwünscht war, die Werthe für das normale Salz auch bei 30° zu kennen, habe ich in einer neuen Versuchsreihe diese für Lösungen mittlerer Concentration bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Weinsaures Natron, $Na_2C_4H_4O_6$, $2H_2O$ bei 30°.

P	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
18,40	1,1075	20,37	10,55°	25,90°	59,56°
13,80	1,0785	14,88	7,77	26,11	60,05
9,20	1,0500	9,66	5,07	26,22	60,32

Es berechnet sich hieraus die folgende Formel, welche für einen Gehalt von 9 %—18 % krystallisirtem Tartrat gültig ist:

$$30° \quad (m)_D = 60{,}20 + 0{,}06087\,P + 0{,}005198\,P^2.$$

Eine Lösung von weinsaurem Natron, direkt aus Weinsäure und der äquivalenten Menge Natronlauge dargestellt, ergab Werthe, welche etwas niedriger als die oben angegebenen ausfielen, und erst bei einem gewissen Ueberschuss an Alkali wurde das normale Drehungsvermögen erreicht. So wurde bei einem Gehalt von 12,0 % Weinsäure bei 20° gefunden:

Mit Anwendung von 2,00 NaOH $(m)_D = 58{,}65°$
„ „ „ 2,02 „ „ $= 58{,}83°$
„ „ „ 2,06 „ „ $= 59{,}01°$

Für eine Lösung von krystallisirtem Tartrat mit einem entsprechenden Ueberschuss des Alkali erhielt man aber:

2,06 NaOH $(m)_D = 58{,}87°$,

d. h. es tritt eine Verminderung des Drehungsvermögens bei Ueberschuss von Alkali ein.[1]) Mit freier Weinsäure wurde somit dasselbe Maximum des Drehungsvermögens erreicht, wie mit dem krystallisirten Tartrat, und die Differenz war also nicht einer Unreinheit der verwendeten freien Weinsäure (einem Gehalt an inactiver Säure zuzuschreiben. Hiervon habe ich mich auch auf eine andere Weise überzeugt, indem ich reine Weinsäure aus dreimal umkrystallisirtem Tartrat dargestellt habe. Die Molekularrotation des verwendeten Tartrats war bei einem Gehalt von 12 % Weinsäure $(m)_D = 59{,}01$ für 20°; aus diesem Salze wurde die freie Säure auf gewöhnliche Weise durch Fällung mit Bleizuckerlösung und Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasser-

[1]) Vergl. eine später folgende Abhandlung.

stoff dargestellt. In seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst, ergab diese Weinsäure denselben Werth von $(\alpha)_D$, welcher für die ursprünglich verwendete Säure gefunden wurde.[1]) Man fand nämlich:

	20°	25°	30°
$(\alpha)_D =$	7,34°	8,00°	8,68°

Früher wurde gefunden:

	7,36°	8,00°	8,68°.

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 211 ff. — Es ist interessant, dass das Drehungsvermögen der Weinsäure in einer 50 procentigen Lösung sich fast unabhängig von einem gewissen Gehalt an Feuchtigkeit bestimmen lässt. Für diese Zusammensetzung der Lösung bleibt nämlich der Drehungs**winkel** bei einer geringen Verdünnung constant, weil das Drehungs**vermögen** hier fast genau im umgekehrten Verhältniss des Procentgehalts der Lösung wächst. Wenn man z. B. annehmen würde, dass die hier verwendete reine Weinsäure 1% Wasser enthält, dann würde der Procentgehalt 49,5 statt 50,0 sein, und $(\alpha)_D$ wäre 1% höher zu berechnen, also:

	20°	25°	30°
$p = 49{,}5$ $(\alpha)_D =$	7,41°	8,08°	8,72°,

allein durch Interpolation berechnet man hieraus für eine 50procentige Lösung:

$p = 50{,}0$ $(\alpha)_D =$	7,33°	8,00°	8,65°,

d. h. fast genau dieselben Grössen, wovon wir ausgegangen sind.

Das oben erwähnte Verhalten der Weinsäure bei der Neutralisation ist möglicher Weise zu einer Erscheinung hinzuführen, welche anderswo beobachtet wurde, dass nämlich in gemischten Lösungen gleicher Zusammensetzung Gleichgewichtsverhältnisse eintreten können, welche mit der Darstellung der Lösung variiren; die Neutralisation ist nämlich nicht die einzige chemische Wirkung, welche die Natronlauge auf die Weinsäure in wässriger Lösung ausüben kann.[1]) Ein ähnliches Verhalten zeigt die Weinsäure gegen die Lackmusfarbe. Mohr erwähnt[2]), dass zum Titriren der Weinsäure ein Ueberschuss an Natron erforderlich ist; ohne dass er die Ursache dieser Erscheinung angeben kann, und das angeführte Beispiel zeigt einen Ueberschuss von 0,32%. In zwei Versuchen mit sehr verdünnter Weinsäurelösung habe ich bei Anwendung von empfindlicher Lackmustinktur 2,02 Mol. Natron benutzt oder 1% höher als die berechnete Menge; bei Titrirung einer starken Lösung sogar einen Ueberschuss von 1,8%, während eine wässrige Lösung des krystallisirten Tartrats die blaue Lackmusfarbe nicht änderte und, nachdem sie durch Lackmus und Kohlensäure roth gefärbt worden, durch Kochen wieder blau wurde.

[1]) Vergl. die später folgende Abhandlung.

[2]) Titrirmethode, 2. Aufl. S. 155.

Weinsaures Natron und salpetersaures Natron.

Das Drehungsvermögen des weinsauren Natrons ändert sich zufolge der oben stehenden Untersuchung so stark mit der Concentration, dass dieses Salz in ähnlicher Weise wie die freie Weinsäure bei Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen sich verwenden lässt, obgleich das Resultat hier mit geringerer Schärfe hervortritt. So habe ich denn durch Bestimmung des Drehungsvermögens des Tartrats in Lösungen, welche ausser diesem Salze noch salpetersaures Natron enthielten (eins der wenigen Natriumsalze, welche wasserfrei krystallisiren) untersucht, wiefern es anzunehmen ist, dass das Tartrat, welches das Krystallwasser sehr fest bindet, auch in wässriger Lösung chemisch gebundenes Wasser enthält. Das specifische Drehungsvermögen wurde bei 20° für vier verschiedene Lösungen bestimmt, und das Resultat ist aus der folgenden Tabelle, wo das Krystallwasser nicht zur Wassermenge q der dritten Verticalreihe gerechnet ist, ersichtlich.

Weinsaures Natron und salpetersaures Natron. 20°.

P $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$	P' $NaNO_3$	q Wasser	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	q' ber.	$q' + q$
19,83	17,31	62,86	1,2685	25,05	12,06°	24,07°	55,36°	60,92	+1,94
15,62	13,63	70,75	1,2010	18,75	9,33	24,89	57,24	70,36	+0,39
10,27	8,97	80,76	1,1270	11,58	5,93	25,60	58,87	80,95	+0,19
7,23	6,31	86,46	1,0855	7,85	4,07	25,92	59,61	87,26	+0,80

Die vorletzte Verticalreihe giebt die Wassermenge q' für die in der gemischten Lösung enthaltene Tartratlösung, durch Anwendung der Interpolationsformel S. 80 berechnet. Diese Werthe von q' stimmen mit der bekannten Wassermenge gut überein, und das Tartrat lässt sich somit auch in wässriger Lösung als $Na_2C_4H_4O_6$, $2H_2O$ berechnen.

Saures weinsaures Natron.

Unter den sauren Alkalisalzen der Weinsäure ist das Natriumsalz für polarimetrische Untersuchungen am besten geeignet, weil es leichter löslich ist als resp. das Kalium-

und das Ammoniumsalz. Doch gehört es nicht zu den sehr leicht löslichen Verbindungen und wird deshalb auch theilweise ausgeschieden, wenn Natron und Weinsäure zu gleichen Molekülen in Lösungen mittlerer Concentration vermischt werden; da ferner dieses Salz in der Wärme weit löslicher ist als bei gewöhnlicher Temperatur, lässt es sich leicht aus Wasser umkrystallisiren. Für die Versuche wurde eine 13%—14% Hydrotartrat enthaltende Lösung aus Natronlauge und Weinsäurelösung direkt dargestellt. Aus dem Gemisch schieden sich in der Kälte ungefähr die Hälfte des gelösten Salzes in feinen Krystallen aus, welche durch Absaugen vom grössten Theil der Mutterlauge befreit, dann mit Alkohol hingesetzt, durch neues Absaugen so weit möglich von der Flüssigkeit befreit und endlich an der Luft getrocknet wurden. Das Gewicht war bald constant, und die Zusammensetzung entsprach dann genau der Formel $NaH.C_4H_4O_6$, H_2O. Es verloren nämlich die Krystalle bei 100° 9,50% Wasser (Berechn. 9,47), und die Lösung in Natronlauge zeigte das für das normale Salz berechnete Drehungsvermögen. — Ein Theil des so dargestellten sauren Salzes wurde in fünf Theilen warmen Wassers gelöst und die nach Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle auf die oben angegebene Weise behandelt. Bei 100° getrocknet, verloren sie 9,58% Wasser, und das Drehungsvermögen des neutralisirten Salzes war auch dasselbe wie vorher; das Hydrotartrat war also nach dem Umkrystallisiren unverändert, und eine Umkrystallisation des direkt dargestellten Salzes somit unnöthig.

Unter der Annahme, dass das saure weinsaure Natron in wässriger Lösung ein Gemisch aus dem normalen Salze und der freien Säure ist, wird die Menge gelöster Substanz eben der Menge des gelösten krystallisirten Hydrotartrats gleich sein, indem:

$$C_4H_6O_6 + Na_2C_4H_4O_6,\ 2H_2O = 2(NaH.C_4H_4O_6,\ H_2O),$$

und die Molekularrotation gleich der halben Summe der Molekularrotation der Weinsäure und derjenigen des normalen Salzes in Lösungen, deren Procentgehalte dem Gehalt an krystallisirtem Hydrotartrat gleich sind. Die folgende

Tabelle zeigt aber beim ersten Anblick, dass eine derartige vollständige Zersetzung des sauren Salzes nicht stattfindet; während nämlich das spec. Drehungsvermögen sowohl für die Säure, als für das normale Salz mit wachsender Temperatur und Verdünnung zunimmt, zeigen die Werthe für das saure Salz eher eine kleine Abnahme des Drehungsvermögens mit steigender Verdünnung.

Da das Hydrotartrat in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, habe ich die Versuche bis auf 80° ausgedehnt und somit Lösungen bis zu einem Gehalt von ca. 13% des krystallisirten Salzes untersuchen können.

Saures weinsaures Natron, $NaH.C_4H_4O_6, H_2O$.

	P	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m')_D$ mol. Rot. f. P Proc. Weinsäure	$(m'')_D$ mol. Rot. f. P Proc. kryst. Tartrat	$\frac{(m')_D + (m'')_D}{2}$
15°	7,62	1,0400	7,93	3,46°	21,85°	41,52°	20,11°	60,03°	40,07°
	6,35	1,0325	6,55	2,82	21,56	40,96	20,41	60,16	40,28
20°	8,89	1,0450	9,28	4,06°	21,84°	41,51°	20,58°	59,97°	40,25°
	7,62	1,0390	7,92	3,46	21,88	41,57	20,82	60,08	40,45
	6,35	1,0310	6,55	2,86	21,84	41,51	21,13	60,18	40,65
25°	10,16	1,0510	10,68	4,73°	22,12°	42,03°	20,89°	60,33°	40,61°
	8,89	1,0435	9,27	4,05	21,85	41,52	21,17	60,47	40,82
	7,62	1,0375	7,90	3,49	22,10	41,98	21,45	60,61	41,03
	6,35	1,0300	6,54	2,85	21,77	41,37	21,73	60,75	41,24
30°	12,70	1,0630	13,50	6,06°	22,47°	42,69°	20,95°	60,13°	40,54°
	10,16	1,0490	10,65	4,73	22,19	42,16	21,50	60,28	40,89
	8,89	1,0420	9,26	4,09	22,07	41,94	21,77	60,33	41,05
	7,62	1,0360	7,89	3,52	22,29	42,34	22,04	60,36	41,20
	6,35	1,0290	6,54	2,86	21,88	41,58	22,32	60,36	41,35

Die drei letzten Verticalreihen enthalten die Berechnung der Molekularrotation unter Annahme der vollständigen Zersetzung des Salzes in wässriger Lösung. Die Werthe für das normale Salz sind aus den oben stehenden Untersuchungen (S. 80—81) berechnet, und die Molekularrotation der Weinsäure ist aus den für das specifische Drehungsvermögen dieser Säure früher gefundenen Formeln[1]) durch Extrapolation ermittelt. (Da diese Formeln alle linear sind, ist eine Berech-

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 216—218.

nung der angegebenen Art für den vorliegenden Zweck hinlänglich genau.) Die berechneten Werthe (letzte Verticalreihe) sind alle kleiner als die gefundenen, allein die Differenz ist verschiedener Grösse und variirt mit Concentration und Temperatur ziemlich regelmässig, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

$(m)_D + \frac{1}{2}[(m')_D + (m'')_D]$.

P	15°	20°	25°	30°
12,70	—	—	—	2,15°
10,16	—	—	1,42°	1,27
8,89	—	1,26°	0,70	0,89
7,62	1,45°	1,12	0,95	1,14
6,35	0,68	0,86	0,13	0,28

Die Abweichungen sind für dieselbe Temperatur bei der concentrirtesten Lösung am grössten (bis 2,15° oder mehr als 5% des Drehungsvermögens), convergiren aber gegen 0 mit steigender Verdünnung, oder mit anderen Worten: Das saure weinsaure Natron ist nur bei unendlicher Verdünnung in normales Salz und freie Säure völlig zersetzt, während die Lösung mit steigender Concentration immer grössere Mengen des sauren Salzes enthält, welchem ein eigenes Drehungsvermögen entspricht. Ferner zeigen die Versuche, obgleich weniger ausgeprägt, dass Erwärmung und Verdünnung das Drehungsvermögen in derselben Richtung ändern.

Die Aepfelsäure, deren saure Alkalisalze leicht löslich sind, zeigt das oben besprochene Verhalten noch deutlicher. Es erhellt dieses aus den Werthen, welche G. H. Schneider[1]) zu einem anderen Zweck für die Molekularrotation der Aepfelsäure und deren Alkalisalze bei den Grenzen $p = 100$ und $p = 0$ (d. h. für die wasserfreie Substanz und für die unendlich verdünnte Lösung), sowie für eine mittelstarke Lösung ($p = 20$) berechnet hat. Alle diese Zahlen gelten für 20°; die Werthe für die Aepfelsäure und ihre normalen Salze waren:

[1]) Ann. Chem. 207, 257.

$(m)_D$ bei 20°. (Schneider.)

p	H_2	K_2	Na_2	Li_2	$(NH_4)_2$
100	+7,89	+ 6,34	+27,06	+39,01	+ 5,58
20	+1,71	+12,87	+10,93	+13,77	+11,74
0	+4,11	+15,85	+17,52	+18,56	+15,00

In der folgenden Tabelle sind die hieraus berechneten Werthe für das saure Salz mit den aus den Schneider'schen Versuchen direct hervorgehenden Werthen zusammengestellt.

p	$KH.C_4H_4O_6$		$NaH.C_4H_4O_6$		$LiH.C_4H_4O_6$		$NH_4H.C_4H_4O_6$	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
100	+ 1,08	+7,11	+14,62	+17,47	+12,00	+23,45	+ 5,98	+1,15
20	+ 8,74	+7,29	+ 8,72	+ 6,82	+11,28	+ 7,74	+ 9,45	+6,72
0	+10,65	+9,78	+10,95	+10,82	+11,87	+11,38	+10,38	+9,56

Wie die Abweichungen, welche alle in dieselbe Richtung gehen, mit der Concentration der Lösung variiren, ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

p	KH	NaH	LiH	$NH_4.H$
100	8,19°	2,85°	11,45°	7,13°
20	1,45	2,40	3,54	2,78
0	0,92	0,18	0,54	0,77

Die Abweichungen wachsen so schnell mit der Concentration, und die Analogie mit dem oben dargelegten Verhalten des sauren weinsauren Natrons ist hier so augenfällig, dass eine genauere Berechnung der Versuche unnöthig ist. Es geht nämlich auch ohne eine solche deutlich hervor, dass die sauren Alkalimalate zwar vom Wasser zersetzt werden, allein nur theilweise, indem eine vollständige Zersetzung erst bei unendlicher Verdünnung stattfindet.

B. Doppelsalze.

In seinen Versuchen über das Drehungsvermögen der Tartrate hat Landolt auch die Molekularrotation für drei Doppelsalze bestimmt und in allen drei Fällen Werthe ge-

funden, welche der halben Summe der Molekularrotation der einzelnen Salze gleich sind:

$(m)_D$ bei 20°. (Landolt.)

		Mittelwerth	Doppelsalz
Weinsaures Kali . . .	64,42	62,13	62,84
„ Natron . .	59,85	61,45	61,71
„ Ammon .	63,04	63,73	63,81
„ Kali . . .	64,42		

Unter diesen Doppelsalzen schien es mir vom grössten Interesse zu sein, das weinsaure Kali-Natron zu untersuchen, weil Kalium- und Natriumtartrat beide eine Molekularrotation besitzen, welche mit der Concentration der Lösung stark variirt, doch in entgegengesetzten Richtungen, so dass sich die Werthe für die beiden Salze mit wachsender Concentration immer mehr von einander entfernen. Für diesen Zweck war aber eine genauere Untersuchung des Drehungsvermögens des normalen Kaliumtartrats nothwendig.

Das optische Drehungsvermögen des weinsauren Kalis.

So weit mir bekannt, existirt keine Untersuchung über den Einfluss der Concentration auf das Drehungsvermögen des Kaliumtartrats, und ich habe deshalb dieses für Lösungen mit 9%—54% Tartrat bestimmt. Da dieses Salz sich in verdünntem Alkohol verhältnissmässig leicht löst, liess es sich ähnlicher Weise wie das Natriumsalz nicht darstellen, und ich habe mich deshalb darauf beschränkt, Weinsäure in der berechneten Menge reiner Kalilauge[1]) zu lösen und die Salzlösung nach und nach für die Versuche zu verdünnen.

Wie die folgende Tabelle zeigt, ist die Molekularrotation

[1]) Ebenso wenig wie in den Versuchen mit Natron (S. 81) habe ich hier eine vollständige Neutralisation erreicht. Es schied sich, auch nach langem Kochen, ein feines Krystallpulver aus, welches im Polarimeter untersucht sich als saures weinsaures Kali erwies und als solches berechnet wurde. (Es schieden 75 Grm. Weinsäure auf diese Weise 1,08 Grm. aus, was 0,87 Grm. Weinsäure entspricht.) Die Lösung war nach Ausscheidung der Krystalle sehr schwach alkalisch.

hier durchgängig grösser als für das Natriumsalz. Der Einfluss der Temperatur ist nur gering, und das Drehungsvermögen nimmt für stärkere Lösungen mit steigender Temperatur ab, für verdünntere Lösungen aber steigt es mit der Temperatur. Die Concentration übt einen ähnlichen Einfluss wie bei dem Natriumsalz aus, aber in entgegengesetzter Richtung, indem das Drehungsvermögen mit steigender Verdünnung abnimmt, um gegen einen Werth, welcher in der Nähe des Grenzwerthes der Natriumverbindung befindlich ist, zu convergiren.

Weinsaures Kali, $K_2C_4H_4O_6$.

	Lös.-Nr.	P $K_2C_4H_4O_6$	p $C_4H_6O_6$	d	$C = Pd$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
15°	1	54,54	36,20	1,4530	79,24	48,65°	30,70°	69,37°
	2	36,39	24,16	1,2790	46,55	27,99	30,07	67,95
	3	18,09	12,00	1,1270	20,38	11,88	29,02	65,58
	4	9,07	6,02	1,0605	9,62	5,45	28,34	64,05
20°	1	—	—	1,4500	79,08	48,51°	30,67°	69,31°
	2	—	—	1,2780	46,51	27,96	30,06	67,93
	3	—	—	1,1255	20,36	11,98	29,19	65,97
	4	—	—	1,0595	9,61	5,48	28,49	64,40
25°	1	—	—	1,4480	78,97	48,29°	30,57°	69,09°
	2	—	—	1,2770	46,47	27,90	30,01	67,83
	3	—	—	1,1235	20,32	11,89	29,26	66,13
	4	—	—	1,0580	9,59	5,50	28,65	64,74

Aus den drei letzten Lösungen berechnen sich die Formeln:

$$15°\quad (m)_D = 62{,}28 + 0{,}2091\ P + 0{,}001\,467\ P^2$$
$$20°\quad (m)_D = 62{,}42 + 0{,}2405\ P + 0{,}002\,449\ P^2$$
$$25°\quad (m)_D = 62{,}97 + 0{,}2149\ P + 0{,}002\,240\ P^2.$$

Weinsaures Kali-Natron.

Bei den Versuchen über das Drehungsvermögen des weinsauren Kali-Natron verwendete ich eine Lösung des sauren Natriumsalzes in der äquivalenten Menge reiner Kalilauge mit Zusatz von $^1/_{100}$ Mol. freiem Natron. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle, wo das specifische Drehungsvermögen für Weinsäure $C_4H_6O_6$ berechnet ist, enthalten.

Weinsäure + KOH + NaOH.

	p $C_4H_6O_6$	d	$c = pd$	α_D	$(\alpha)_D$ für $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
15°	24,06	1,2575	30,25	24,83°	41,04°	61,56°
	18,05	1,1870	21,42	17,67	41,25	61,87
	12,03	1,1200	13,47	11,16	41,42	62,13
	6,01	1,0585	6,35	5,24	41,26	61,89
20°	24,06	1,2555	30,21	24,81°	41,06°	61,59°
	18,05	1,1855	21,39	17,68	41,32	61,98
	12,03	1,1180	13,45	11,21	41,68	62,52
	6,01	1,0560	6,35	5,25	41,33	61,99
25°	24,06	1,2535	30,16	24,83°	41,17°	61,76°
	18,05	1,1830	21,35	17,66	41,37	62,05
	12,03	1,1165	13,43	11,21	41,72	62,58
	6,01	1,0545	6,34	5,23	41,25	61,87

Die Versuche zeigen eine sehr geringe Variation mit Temperatur und Concentration, doch mit einem deutlichen Maximum für 12% Weinsäure, welches letzte Verhalten darauf deutet, dass die Ablenkung von einem Gemisch zweier activen Substanzen herrührt.

Die Untersuchung über die Dissociation des Seignettesalzes in wässriger Lösung erfordert eigentlich, dass man die Wassermenge des gelösten Kaliumsalzes kennt; allein der Krystallwassergehalt des Kaliumtartrats ist so gering ($^1/_2$ Mol. Wasser für 1 Mol. des Salzes, d. h. ca. 3,8%), dass man hier ein hinlänglich genaues Resultat erhält, wenn man das Molekül des Salzes gleich dem Mittel der Zahlen 226 und 235, oder mit anderen Worten gleich dem Molekül des krystallisirten weinsauren Natrons 230 setzt. Gleich viele Moleküle der Salze werden dann gleich starke Lösungen bilden, und die Molekularrotation eines Gemisches beider Salze in äquivalenten Verhältnissen würde somit für einen gegebenen Weinsäuregehalt der halben Summe der Werthe der einzelnen Salze bei demselben Weinsäuregehalt gleich sein. In den folgenden Tabellen sind die auf diese Weise berechneten Zahlen mit den beobachteten Werthen für resp. 24, 18, 12 und 6% Weinsäure zusammengestellt.

	p $C_4H_6O_6$	Na_2 $(m)_D$	K_2 $(m)_D$	Mittelwerth	NaK $(m)_D$	Differ.
15°	24,00	55,77	67,92	61,84	61,56	0,28
	18,05	57,86	66,38	62,12	61,87	0,25
	12,00	58,74	65,58	62,16	62,13	0,03
	6,00	59,83	64,05	61,94	61,89	0,05
20°	24,00	55,84	67,90	61,87	61,59	0,28
	18,05	57,58	67,15	62,37	61,98	0,39
	12,00	58,95	65,97	62,46	62,52	+0,06
	6,00	59,94	64,40	62,17	61,99	0,18
25°	24,00	56,07	67,80	61,93	61,76	0,17
	18,05	57,78	67,16	62,47	62,05	0,42
	12,00	59,25	66,13	62,69	62,58	0,11
	6,00	60,44	64,74	62,59	61,87	0,72

Das Resultat der Versuche stimmt mit der Berechnung so genau (indem die mittlere Abweichung nur 0,4% der Molekularrotation beträgt), dass trotz der hier verwendeten grossen Concentration eine neue Verbindung mit eigenem Drehungsvermögen nur sehr schwach angedeutet wird. Es ist somit wahrscheinlich, dass das weinsaure Kali-Natron auch in starken wässrigen Lösungen in die beiden einzelnen Salze vollständig zerlegt ist.

Ueber die Synthese und Constitution der beiden Säuren (1,4) $C_6H_4\langle^{COOH}_{C_3H_7}$;

von

Richard Meyer.

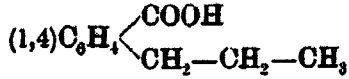
Die interessanten, kürzlich erschienenen Arbeiten von O. Widmann[1]) haben die Aufmerksamkeit wieder auf einen Gegenstand gerichtet, mit welchem ich vor mehreren Jahren beschäftigt war, nämlich auf die, in den Körpern der Cymol- und Cuminreihe enthaltenen Propylgruppen und die Umlagerungen, welchen dieselben unterliegen. Widmann wird, indem er das gesammte vorliegende experimentelle Material überblickt, zu dem Schlusse geführt, dass diese

[1]) Ber. 19, 245, 251, 255, 269, 273, 412, 588.

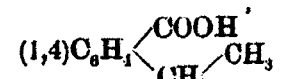
Umwandlungen nur unter dem Einfluss einer, noch neben dem Propyl vorhandenen, kohlenstoffhaltigen Seitenkette erfolgen, und dass die Anwesenheit einer Methylgruppe zur Bildung von Propyl, diejenige einer Carboxylgruppe zur Entstehung von Isopropyl Veranlassung giebt. Eine wesentliche Stütze für diesen Satz findet Widmann in der Thatsache, dass bei der alkalischen Oxydation von normaler Cymolsulfonsäure eine Umwandlung des Propyls in Isopropyl erfolgt, welche aber bei der, bis auf das Fehlen der Methylgruppe analog constituirten Propylbenzolsulfonsäure nicht beobachtet worden ist.[1])

Derartige Erwägungen sind erst möglich geworden, nachdem auf exactem Wege die Natur der im Cymol und in der Cuminsäure vorhandenen Propylgruppen sicher ermittelt war. Für das Cymol war diese Aufgabe schon vor längerer Zeit gelöst, und zwar durch die Synthese des Cymols selbst[2]) und diejenige des Isocymols.[3]) Um die Constitution der Cuminsäure ebenso sicher festzustellen, erschien es am geeignetsten, auch diese Säure, sowie die ihr isomere p-Propylbenzoësäure (welche durch Oxydation des p-Dipropylbenzols[4]) und des p-Propyl-i-Propylbenzols[5]) erhalten ist) synthetisch darzustellen, und zwar womöglich beide durch die gleiche Reaction.

Ich habe diese Synthesen vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Erwin Müller ausgeführt[6]) und dabei diejenige Ansicht bestätigt gefunden, welche mir immer als die wahrscheinlichste erschien[7]), und welche in den folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



p-Propylbenzoësäure. Fp. 140°.



p-Isopropylbenzoësäure = Cuminsäure. Fp. 116°—117°.

[1]) Richard Meyer, Ann. Chem. 219, 299; 220, 6, 25.

[2]) Fittig, König u. Schäffer, das. 149, 324; Fittica, das. 172, 320; O. Jacobsen, Ber. 11, 2049.

[3]) O. Jacobsen, das. 12, 429. [4]) H. Körner, Ber. 11, 1863.

[5]) Paternò u. Spica, JB. 1876, S. 415; 1877, S. 378.

[6]) Kurze vorläufige Mittheilungen: Ber. 15, 496, 698, 1903.

[7]) Ann. Chem. 220, 63.

Da indessen über die Ausführung dieser beiden Synthesen bisher nähere Angaben noch nicht veröffentlicht worden sind, so möge es erlaubt sein, dies noch nachträglich zu thun.

Nach der, von Kekulé aufgefundenen Methode zur Einführung von Carboxyl in den Benzolkern wurde einerseits Propylbenzol, andrerseits Cumol zunächst in die p-Bromverbindung, und diese darauf durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und feuchter Kohlensäure in die entsprechende Carbonsäure übergeführt. So wurde aus dem normalen Propylbenzol p-Propylbenzoësäure, aus Cumol aber Cuminsäure erhalten.

Synthese der Cuminsäure.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Cuminsäure wurde zunächst Cumol verwendet, welches zu diesem Zwecke durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk bereitet worden war. Die hierfür erforderliche Cuminsäure wurde nach der von mir ausgearbeiteten Methode[1]) durch Oxydation von Cuminol mit Kaliumpermanganat bereitet. — Die Bromirung des Cumols geschah nach der Angabe von O. Jacobsen[2]) durch die Einwirkung von Brom auf den mit Jod versetzten und durch Eis gekühlten Kohlenwasserstoff.

Das rohe Bromcumol, im Gewichte von 34 Gramm, ging bei der Destillation zwischen 208°—215° (uncorr.) über, wobei sich sehr merklich HBr, oder HJ entwickelte. Es wurde zur Reinigung 2 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, mit Wasser gefällt, darauf im Wasserdampfstrome destillirt und schliesslich rectificirt. So wurden 29 Grm. gereinigtes Bromcumol erhalten, welches zwischen 208° bis 210° (uncorr.) überging. Der corrigirte Siedepunkt berechnete sich, unter Berücksichtigung des Barometerstandes und des freien Quecksilberfadens zu 216°. Meusel[3]) giebt den Siedepunkt des p-Bromcumols zu 218°—220° an.

[1]) Speciellere, die Ausführung der Methode betreffende Erfahrungen habe ich in Ann. Chem. 219, 243 ff. mitgetheilt. — Ueber die Darstellung des Cumols s. das. 220, 27.

[2]) Ber. 12, 430.

[3]) JB. 1867, S. 698.

Um einen näheren Anhalt zur Beurtheilung des Reinheitsgrades meines Bromcumols zu gewinnen, wurden 5 Grm. des zwischen 208°—210° siedenden Produktes zu einem Oxydationsversuch benutzt. Nachdem sich gezeigt hatte, dass Kaliumpermanganat auch nach 12stündigem Kochen kaum eingewirkt hatte, wurde die Oxydation durch Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. herbeigeführt. Die Operation wurde in einem Kolben mit angeblasener Kühlröhre vorgenommen und so lange fortgesetzt, als noch Oeltropfen bemerbar waren. Das Oxydationsprodukt hatte sich nach dem Erkalten zum grössten Theile abgeschieden. Dieser Theil wurde abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die verschiedenen Fractionen zeigten den Schmelzpunkt der p-Brombenzoësäure 251°; nur die allerletzte schmolz bei 238°. — Die saure, von der Hauptmasse abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda der grösste Theil der Salpetersäure neutralisirt, und dann mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb eine kleine Menge einer, zwischen 190°—200° unter Bräunung schmelzenden Säure zurück, wahrscheinlich unreine p-Brombenzoësäure. Eine Beimengung von o- oder m-Brombenzoësäure (Fp. 147°, resp. 155°) konnte nicht constatirt werden. — Es lag daher, soweit es sich feststellen liess, reines p-Bromcumol vor.

Die noch vorhandenen 24 Grm. desselben wurden nun mit dem doppelten Volumen Benzol vermischt, und darauf 8 Grm. — etwa das $1^1/_2$fache der theoretischen Menge — in Scheiben geschnittenes Natrium hineingebracht. Da aber im Verlauf der Reaction die Masse sich verdickte, so wurde nachträglich noch ein bedeutender Ueberschuss von Benzol hinzugefügt. — Während nun die Mischung in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurde, liess man 48 Stunden lang einen Strom feuchter Kohlensäure hindurchgehen. Es hatte sich ein fester Körper in reichlicher Menge gebildet, während das metallische Natrium fast vollständig verschwunden war. Unter Zusatz von Benzol wurde die Reactionsmasse von einer kleinen Menge noch vorhandenen Metalles abgeschlämmt,

und darauf mit Wasser behandelt.[1]) Letzteres nahm viel kohlensaures Natrium auf, daneben aber das Natriumsalz einer aromatischen Säure. Die Lösung wurde mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure gefällt. Die so erhaltene Säure zeigte die Schwerlöslichkeit der Cuminsäure. Sie wurde mittelst kohlensauren Bariums in das Bariumsalz verwandelt, welches ganz das Aussehen und die Schwerlöslichkeit des cuminsauren Bariums erkennen liess. Es wurde durch Krystallisation in zwei Fractionen zerlegt und beide gesondert analysirt.

I. Fraction. 0,2553 Grm. Bariumsalz, bei 120° getrocknet, mit Schwefelsäure abgeraucht und geglüht, ergaben 0,1278 Grm. $BaSO_4$.
II. Fraction. 0,3476 Grm. Bariumsalz gaben 0,1746 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba$	I.	II.
Ba	29,59	29,48	29,53

Die Elementaranalyse der aus dem krystallisirten Bariumsalz wieder abgeschiedenen Säure lieferte folgende Zahlen:

0,2180 Grm. der Säure gaben 0,5832 Grm. CO_2 und 0,1442 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	73,17	72,96
H	7,32	7,35

Zusammensetzung und äussere Eigenschaften der Säure und ihres Bariumsalzes stimmten also vollkommen mit denen der Cuminsäure. Im Schmelzpunkte dagegen zeigte sich eine auffallende Abweichung: er wurde bei 110° gefunden, während reine Cuminsäure bei 116°—117° schmilzt. In der Meinung, dass diese Abweichung die Folge einer geringfügigen, durch die Analyse nicht nachweisbaren Verunreinigung sei, wurde die Säure den mannigfachsten Reinigungsoperationen unterworfen, ohne aber eine merkliche Aenderung des Schmelzpunktes dadurch zu erreichen. Nach der Sublimation schmolz sie, ebenso wie vorher, bei 110°. Darauf wurde sie mit Wasserdampf destillirt, und das Destillat in 6 einzelnen Fractionen aufgefangen. Die erste und sechste schmolzen gleichzeitig bei 110°. — Umkrystallisation aus verdünntem

[1]) Bleibt ein wenig Natrium in der Masse, so entzündet sich dies leicht mit dem Wasser und kann so das Benzol in Brand setzen (s. S. 100.)

Alkohol liess sich nicht ganz leicht ausführen; einmal wurde dabei eine bei 112° schmelzende Fraction erhalten. Sehr gut gelang dagegen die Umkrystallisation, indem man die Säure in absolutem Alkohol löste und dann Wasser bis zur eben bleibenden Trübung hinzufügte. Nun wurde die Trübung durch Zusatz von ein wenig Alkohol eben wieder entfernt, und darauf die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Schon nach wenigen Stunden hatten sich lange, glänzende Nadeln ausgeschieden. Sie wurden aus der Mutterlauge entfernt, diese dann weiter verdunstet, und durch Wiederholung des Verfahrens 5 verschiedene Krystallfractionen erhalten. Zuletzt blieb nur ganz wenig Mutterlauge, welche beim Verdunsten einen sehr geringen Rückstand hinterliess. Die Fractionen I—IV zeigten nun völlig übereinstimmend den Fp. 110°; V schmolz bei 108°; bei dem Verdampfungsrückstand der Mutterlauge liess sich ein Schmelzpunkt überhaupt nicht mehr beobachten; beim Verbrennen hinterliess er eine ganz merkliche Menge kohlensaures Natrium.

Da somit eine Verunreinigung als Ursache des abnormen Schmelzpunktes nicht nachweisbar war, so entstand der Gedanke an eine physikalische Isomerie. Allein auch die Versuche, die bei 110° schmelzende Säure in die gewöhnliche Modification überzuführen, blieben ohne Erfolg. Eine etwas grössere Menge der Säure wurde in einem Schwefelsäurebade geschmolzen und die Temperatur längere Zeit auf 113° erhalten. In die geschmolzene Säure wurde dann ein Krystallsplitter gewöhnlicher, aus wässerigem Alkohol umkrystallisirter, bei 116° schmelzender Cuminsäure geworfen und nun die Masse erstarren gelassen. Der Schmelzpunkt war jetzt 111° bis 112°; aber auch durch mehrmaliges Umschmelzen und Wiedererstarren wurde er nicht erheblich geändert.

Es wurden nun Versuche im entgegengesetzten Sinne ausgeführt: Gewöhnliche, bei 117° schmelzende Cuminsäure wurde geschmolzen, und mehrere Splitter der synthetischen bei 110° schmelzenden Säure hineingeworfen. Nach dem Erkalten schmolz die Säure aber unverändert, und fast genau gleichzeitig mit der ursprünglichen Cuminsäure bei 117°.

Ebenso erfolglos waren Versuche, durch Umkrystallisationen Ueberführung der einen Modification in die andere zu bewirken. Gewöhnliche Cuminsäure wurde in wenig Alkohol gelöst, mit kaltem Wasser gefällt und durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Während des Erkaltens wurde dann ein Splitter der bei 110° schmelzenden Säure in die Lösung geworfen, welcher noch vorhanden war, als die Krystallisation begann. Aber die nun sich ausscheidenden Krystalle schmolzen unverändert bei 117°.

Blieb somit die Abweichung im Schmelzpunkte bestehen, so konnte doch auf keine Weise sonst ein Unterschied zwischen der synthetischen Säure und natürlicher Cuminsäure constatirt werden. Auch in chemischer Hinsicht zeigte sich völlige Identität. Die synthetische Säure wurde einem Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung unterworfen, genau wie früher die natürliche Cuminsäure[1]). Sie verhielt sich dieser dabei durchaus gleich: neben kleinen Mengen von Terephtalsäure lieferte sie die, durch ihre sehr charakteristische Krystallform und den Schmelzpunkt 155° identificirte Oxypropylbenzoësäure

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\C.OH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\end{cases}.$$

An der Identität beider Säuren war daher, trotz des abweichenden Schmelzpunktes kaum zu zweifeln. Aber es schien mir doch wichtig, die Synthese zu wiederholen, und zwar in grösserem Massstabe, um, wenn irgend möglich, auch die eine noch bleibende Unklarheit zu beseitigen. Das Cumol wurde aber diesmal nicht aus Cuminsäure, sondern nach der, von Gustavson[2]) aufgefundenen Methode, durch Einwirkung von secundärem Propylbromid auf Benzol in Gegenwart von Al_2Br_6 bereitet. Die Anwendung von normalem Propylbromid, welches unter denselben Umständen gleichfalls Cumol liefert, verbot sich in diesem Falle, wo es

[1]) Richard Meyer, Ber. 11. 1284 Ann. Chem. 219, 248.
[2]) Ber. 11, 1951.

sich gerade um die unzweifelhafte Einführung der Isopropylgruppe handelte.

Darstellung des Isopropylbromids.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung des Isopropylbromids diente das, nach Markownikow[1]) aus Glycerin bereitete Isopropyljodid. Es wurde die, von Markownikow gegebene Vorschrift befolgt, mit der Abänderung, dass das mit Wasser, Jod und Phosphor versetzte Glycerin in einem Kolben zunächst während zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, und dann einfach destillirt wurde. Das Destillat wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, sodann rectificirt. Schon beim ersten Mal ging fast die ganze Menge zwischen 88°—90° über, der grösste Theil bei 88,5°. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als das angewandte Glycerin; beispielsweise wurden aus 650 Grm. Glycerin 700 Grm. Isopropyljodid erhalten.

Um von dem Jodide zum Bromid zu gelangen, wurde zunächst versucht, ersteres nach der, von Niederist[2]) angegebenen Methode durch Erhitzen mit Wasser in Isopropylalkohol zu verwandeln. Dabei wurden die Erfahrungen von Niederist bestätigt. Bald aber fand ich einen weit bequemeren Weg, welcher ohne Zwischenglied gleich direct zum Isopropylbromid führt. Er besteht in der Verdrängung des Jods durch freies Brom. Die Einwirkung ist eine heftige, lässt sich aber so leiten, dass sie zu einer guten Darstellungsmethode verwerthbar ist; die Ausbeute ist eine ziemlich gute, und das Product leicht in reinem Zustande zu gewinnen. Die Einzelnheiten der von mir angestellten Versuche finden sich in der folgenden Abhandlung.

Synthese des Cumols.

Das für die Synthese des Cumols nach Gustavson erforderliche Aluminiumbromid wurde unmittelbar vor dem Versuche in dem, für diesen bestimmten Reactionsgefässe

[1]) Ann. Chem. 138, 364.
[2]) Ann. Chem. 186, 391.

BIBLIOTHÈQUE DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ ORSAY

selbst bereitet. 3 Grm. Aluminiumblech wurde in kleine Stücke zerschnitten, in einen geräumigen Kolben gebracht und nun allmählich die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Die Vereinigung findet unter Feuererscheinung statt. Nach beendigter Reaction wurde ein wenig freies Brom durch einen kräftigen Luftstrom abgeblasen, und darauf die Synthese direct in demselben Kolben ausgeführt. Der letztere war mit aufrechtstehendem Kühler und einem Tropftrichter versehen; die Kühlröhre mit einer Absorptionsflasche für die entweichende Bromwasserstoffsäure verbunden, zwischen beide aber ein Trockenapparat und eine Sicherheitsvorrichtung zur Vermeidung des Zurücksteigens eingeschaltet.

Durch den Tropftrichter liess man nach und nach eine Mischung von 180 Grm. Benzol und 240 Grm. Isopropylbromid[1]) in dünnem Strahle auf das Aluminiumbromid fliessen. Es findet eine heftige Einwirkung statt: Ströme von Bromwasserstoff entwickeln sich, jedoch ohne erhebliche Wärmeentbindung. Sobald die Reaction nachlässt, erwärmt man schwach, aber sehr vorsichtig, da sonst gleich wieder sehr heftige Bromwasserstoffentwickelung beginnt. — Obwohl nach einigen Stunden die Reaction fast vorüber war, wurde schliesslich noch 24—30 Stunden lang erwärmt, darauf das Product mit Wasser zerlegt, das abgeschiedene Oel mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Nach mehrmaligen Destillationen wurde so schliesslich 75 Grm., bei 147°—151° (uncorr.) siedendes Cumol erhalten. Höher siedende Producte, vermuthlich Dipropylbenzol etc., waren in nicht unerheblicher Menge vorhanden.

Um das synthetische Cumol noch näher als solches zu charakterisiren, wurden 5 Grm. desselben in die Sulfosäure übergeführt und deren Bariumsalz fractionirt krystallisirt. Die erste und letzte Fraction wurden getrennt analysirt.

I. Erste Fraction. 0,2506 Grm. Bariumsalz gaben 0,1056 Grm. $BaSO_4$.

II. Letzte Fraction. 0,2238 Grm. Bariumsalz gaben 0,0944 Grm. $BaSO_4$.

[1]) Siedep. 58°—60° (uncorr.)

	Berechnet für: $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$.	Gefunden: I.	II.
Ba	24,77	24,76	24,80

Darstellung der Cuminsäure mittelst synthetischen Cumols.

Das synthetische Cumol wurde nun, genau wie früher das aus Cuminsäure dargestellte, bromirt. Die Rectification des Bromcumols wurde mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt; das zur Synthese verwendete Product ging vollständig innerhalb zweier Grade über.

In zwei auf einander folgenden Operationen wurden je 20 Grm. reines Bromcumol mit Benzol und dem $1^1/_2$fachen der theoretischen Menge Natrium wie früher einem Strome feuchter Kohlensäure ausgesetzt, und auch im übrigen verfahren wie oben angegeben; nur dass vor der Behandlung mit Wasser das Benzol abgedampft wurde, wodurch die Gefahr des Anbrennens ausgeschlossen ist. — Die erhaltene Säure wurde sogleich mit Wasserdampf destillirt, und darauf aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. Sie wurde so in den, für die Cuminsäure charakteristischen Nädelchen erhalten. — Beide Operationen lieferten eine Säure, welche ohne Weiteres den normalen Schmelzpunkt der Cuminsäure, 116°—117° zeigte, und auch sonst in Nichts von natürlicher Cuminsäure zu unterscheiden war. — Aus 40 Grm. Bromcumol waren 4,5 Grm. reine Cuminsäure erhalten worden. Bei der Analyse wurden erhalten:

aus 0,1883 Grm. Säure: 0,5035 Grm. CO_2 und 0,1256 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	73,17	72,92
H	7,32	7,41

Ein Theil der Säure wurde in das Silbersalz übergeführt, und auch dieses analysirt.

0,2070 Grm. Silbersalz gaben 0,0824 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}AgO_2$:	Gefunden:
Ag	39,85	39,81

Synthese der p-Propylbenzoësäure.

Das für die Synthese der normalen p-Propylbenzoësäure erforderliche Propylbenzol wurde nach der Fittig'schen Methode dargestellt. Aus 90 Grm. Brombenzol und der entsprechenden Menge normalem Propylbromid wurden 35 Grm. zwischen 152°—157° siedendes Propylbenzol erhalten. Diese wurden nach dem, bei der Bromirung des Cumols befolgten, für diese von O. Jacobsen angegebenen Verfahren bromirt. Es wurden nach der Reinigung 35 Grm. Bromverbindung erhalten.

Das, bis dahin noch nicht bekannte p-Brompropylbenzol ist eine, dem p-Bromcumol sehr ähnliche Flüssigkeit. Der corrigirte Siedepunkt lag bei 220°. — Da, wie oben angegeben, der Siedepunkt des p-Bromcumols bei 216° gefunden wurde, so zeigt sich bei beiden die, auch sonst beobachtete Differenz der Siedepunkte analoger Propyl- und Isopropylverbindungen.

Um festzustellen, ob auch bei der Bromirung des Propylbenzols im Wesentlichen nur die Parastellung besetzt wird, wurde auch das Brompropylbenzol einem Oxydationsversuche unterworfen. Permanganat wirkte, wie auf Bromcumol, nur schwierig ein, weshalb die Oxydation genau in der beim Bromcumol angegebenen Weise, mittelst Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) bewirkt wurde. Die Untersuchung des Oxydationsproductes geschah wie früher. Die Hauptmenge war auch diesmal p-Brombenzoësäure vom Fp. 250°—253°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen von der Krystallisation derselben, sowie aus der salpetersauren, vom Hauptprodukte abfiltrirten Lösung, konnte aber ein wenig einer bei 138° schmelzenden Säure erhalten werden. Diese Beimischung ist wahrscheinlich o-Brombenzoësäure, deren Schmelzpunkt nach den Angaben bei etwa 150° liegt. Doch liess sich durch Umkrystallisation der Schmelzpunkt jenes Nebenproduktes nicht weiter erhöhen, und zu einer weiteren Untersuchung reichte ihre Menge nicht hin.

Es scheint hiernach, dass bei der Bromirung des Propylbenzols, neben $p\text{-}C_6H_4Br.C_3H_7$ auch eine kleine Menge

der Orthoverbindung entsteht, während bei der Bromirung des Cumols die Bildung einer solchen nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Synthese der p-Propylbenzoësäure mittelst Brompropylbenzol, Natrium und Kohlensäure wurde nun genau auf dieselbe Art wie die der Cuminsäure ausgeführt. Aus 28 Grm. Brompropylbenzol wurden so 1,5 Grm. einer Säure erhalten, welche nach einmaliger Destillation mit Wasserdampf sofort den, für die p-Propylbenzoësäure angegebenen Schmelzpunkt 140° zeigte. Aus wässerigem Alkohol krystallisirte sie in glänzenden Nadeln.

Bei der Verbrennung gaben 0,2105 Grm. Säure 0,5642 Grm CO_2 und 0,1446 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	73,17	73,10
H	7,32	7,63

Aus einem Theil der Säure wurde das Silbersalz dargestellt, und auch dieses analysirt.

0,1573 Grm. Silbersalz gaben 0,0629 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}AgO_2$:	Gefunden:
Ag	39,85	39,98

Es schien von Interesse, die synthetische Propylbenzoësäure einem Oxydationsversuche mit alkalischer Permanganatlösung zu unterwerfen, um ihr Verhalten mit demjenigen der Cuminsäure zu vergleichen. Das Permanganat wurde ziemlich schnell reducirt, aber nicht so energisch wie durch Cuminsäure. Eine bestimmte Grenze der Oxydation, welche bei der Cuminsäure so scharf eintritt, war anscheinend nicht zu erreichen. Als etwa das Fünffache der für die Bildung einer Säure $C_{10}H_{12}O_2$ erforderlichen Menge des Oxydationsmittels hinzugefügt und entfärbt worden war, wurde die Operation unterbrochen. Als Oxydationsprodukt wurde erhalten: 1) eine, in Wasser schwer lösliche Substanz, welche beim Ansäuern der vom Braunstein abfiltrirten, alkalischen Flüssigkeit direct ausfiel. Sie wurde mit Wasserdampf behandelt; es ging eine gewisse Menge unangegriffener p-Propylbenzoësäure vom Fp. 140° über; im Destillirgefässe zurück blieb Terephtalsäure. — 2) eine, in Wasser ziemlich leicht

lösliche Säure, welche dem Filtrat von 1) durch Schütteln mit Aether entzogen wurde. Es war ihr noch eine Spur Terephtalsäure, und anscheinend auch etwas unangegriffener Propylbenzoësäure beigemengt. Der Haupttheil war aber zu leicht löslich, um ihn aus Wasser umzukrystallisiren. In Ammoniak gelöst, fiel er beim Ansäuern nicht wieder aus. Die saure Lösung wurde daher abermals mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten eine undeutlich krystallinische Säure hinterblieb, welche oberhalb 200° unter Zersetzung schmolz. Zur näheren Untersuchung reichte ihre Menge nicht hin. — Die leicht erkennbare Oxypropylbenzoësäure konnte nicht aufgefunden werden.

Da die Ausbeute bei den beiden, im vorstehenden beschriebenen Synthesen viel zu wünschen liess, so wurde auch ein Versuch gemacht, die Propylbenzoësäure nach der Methode von Wurtz durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von p-Brompropylbenzol und Chlorkohlensäureäther zu erhalten. Es bildeten sich aber nur kleine Mengen einer Säure, deren Schmelzpunkt auf p-Propylbenzoësäure hinwies; als Hauptprodukt hatte sich eine aromatische Quecksilberverbindung gebildet, welche das, bis dahin noch unbekannte Homologe des Phenylquecksilbers in der Propylbenzolreihe

$$Hg\begin{cases}C_6H_4-C_3H_7\\C_6H_4-C_3H_7\end{cases}$$

darstellt. Indessen entsteht auch dieser Körper, an dessen Bildung der Chlorkohlensäureäther unbetheiligt ist, nicht in bedeutender Menge. Er wurde deshalb auch noch direct dargestellt, unter Einhaltung der von Dreher und Otto[1]) für diese Klasse von Verbindungen gegebenen Vorschrift, durch Einwirkung von 1procentigem Natriumamalgam auf p-Brompropylbenzol. Allein, obwohl 30 Gramm des letzteren verwendet wurden, war auch in diesem Falle die Ausbeute keine günstige. — Der Körper wurde zweimal aus Benzol, darauf aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

[1]) Ann. Chem. 154, 93.

Bei der Analyse gaben 0,2867 Grm. der Quecksilberverbindung 0,4258 Grm. CO_2 und 0,1142 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_5H_{11})_2Hg$:	Gefunden:
C	49,81	49,06
H	5,02	5,36

Nach ihrer Bildungsweise enthält die Verbindung das Quecksilber in Parastellung zu der normalen Propylgruppe. Sie besitzt ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und wurde in langen, weissen, glänzenden Nadeln erhalten. Fp. 109—110°.

Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf organische Bromide und Jodide;

von

Demselben.

Wie in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilt, wurde das, für die Synthese des Cumols erforderliche Isopropylbromid nach einer neuen Methode, nämlich durch die Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid bereitet. Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Ersatz von Jod durch das kräftiger wirkende Halogen erfolgt, wurde Veranlassung zu einigen weiteren Versuchen über die Einwirkung von Chlor und Brom auf verschiedene organische Halogenverbindungen. Nachstehend will ich die gemachten Beobachtungen, nebst einigen, sich daran knüpfenden Bemerkungen mittheilen.[1])

---

[1]) Es liegt über derartige Vertretungen eine Anzahl von Angaben vor z. B.: Dumas u. Stas, Ann. Chem. 35, 162; Butlerow, das. 111, 251; Linnemann, das. 161, 37. 162, 34; Gustavson, das. 172, 176; Simpson, JB. 1857, S. 461; Henry, Ann. Chem. 156, 14; Serullas, Bouchardat, Gmelin's Handbuch 1, 270 etc. — Eine ganz andere Reaction ist die gegenseitige Umsetzung von Alkyl- und Metallverbindungen mit verschiedenen Halogenen, z. B. $2C_2H_5J + PbCl_2 = 2C_2H_5Cl + PbJ_2$, sowie auch Umsetzungen nach dem Schema: $RCl + HJ = RJ + HCl$.

Darstellung von Isopropylbromid aus Isopropyljodid.

Brom wirkt auf Isopropyljodid sehr heftig ein. Unter zischendem Geräusch wird jeder Tropfen augenblicklich aufgenommen, während sich massenhaft Jod abscheidet. Eine geringe Entwickelung von HBr zeigt, dass neben der Hauptreaction in untergeordnetem Grade auch Substitution von Wasserstoff erfolgt. Diese wird möglichst eingeschränkt, wenn man das Brom nur langsam zutropfen lässt und für niedere Temperatur sorgt. Es ist nothwendig, einen Ueberschuss an Brom anzuwenden, da sonst die Zersetzung nicht vollständig ist; das $1^1/_2$fache der theoretischen Menge erwies sich als genügend. — Ein Versuch, die Reaction dadurch zu mässigen, dass man die beiden Körper unter Wasser auf einander einwirken liess, führte nur zu partieller Umsetzung.

Man führt die Operation zweckmässig in einem geräumigen, durch Wasser gekühlten Kolben aus, welcher mit Rückflusskühler und Tropftrichter verbunden ist; letzterer enthält das einzuführende Brom. Die Masse wird gegen Ende durch Jodausscheidung fest. Nachdem alles Brom hinzugetropft, überlässt man das Gemenge noch eine Zeit lang sich selbst, wäscht dann mit Natronlauge und Wasser, trocknet und rectificirt. Der grösste Theil geht sofort zwischen 58°—63° über, während der Siedepunkt des Isopropylbromids zu ca. 60° angegeben wird.[1]) — Die Ausbeuten fallen sehr gleichmässig aus. In einer Operation wurden aus 100 Grm. C_3H_7J und 65 Grm. Brom 45 Grm. C_3H_7Br erhalten; in einer zweiten aus 200 Gr. C_3H_7J und 125 Gr. Brom 90 Gramm, und in einer dritten aus der gleichen Menge wieder 90 Gramm C_3H_7Br. Die, bei der Rectification oberhalb 63° siedenden Antheile wurden noch einmal destillirt, wobei noch einmal 60 Grm. richtig siedendes Isopropylbromid erhalten wurden. Im Ganzen betrug also die Ausbeute aus 500 Grm. i-C_3H_7J: 285 Grm.

[1]) Normales C_3H_7Br siedet bei 70°—71°.

$i\text{-}C_3H_7Br$ vom Siedepunkt 58°—63°; das ist 78,8% der Theorie. — Bei nochmaliger Rectification wurden hieraus schliesslich 260 Gramm eines Bromides erhalten, welches vollständig zwischen 58—60°, zum grössten Theil von 58—59° (uncorr.) überging, und auch nach längerem Aufbewahren farblos blieb.

Auf CH_3J und C_2H_5J wirkt Brom ganz ähnlich wie auf $i\text{-}C_3H_7J$.

Auch Chlor verdrängt, wie nicht anders zu erwarten, und auch von anderen Beobachtern schon festgestellt wurde, das Jod aus seinen Alkylverbindungen. In 5 Gr. $i\text{-}C_3H_7J$, welche sich in einem, mit Kühlröhre versehenen Kölbchen befanden, wurde die, der Gleichung

$$C_3H_7J + Cl = C_3H_7Cl + J$$

entsprechende Menge Chlor eingeleitet, welche mittelst einer abgewogenen Menge $K_2Cr_2O_7$ aus concentrirter Salzsäure entwickelt wurde. Das Chlor war nicht gewaschen und nicht getrocknet. Die Flüssigkeit färbte sich durch Ausscheidung von Jod sehr bald dunkel braun, kleine Mengen von Joddämpfen wurden sichtbar. Da sich die Flüssigkeit ein wenig erwärmte, so wurde während des Versuchs mit Wasser gekühlt. Das Chlor wurde ganz vollständig zurückgehalten; am Ende des Kühlrohrs war mittelst Indigopapiers keine Spur davon nachzuweisen. Nach Beendigung der Chlorentwickelung hatte sich viel Jod krystallinisch abgeschieden; ein erheblicher Theil war noch in der Flüssigkeit gelöst und konnte ihr durch Natronlauge entzogen werden. Er fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung nieder, wobei wiederum keine Chlorentwickelung wahrnehmbar war. — Im Zuleitungsrohr hatte sich während der Operation eine kleine Menge einer gelben Substanz, vielleicht Chlorjod, abgesetzt. — Bei der Untersuchung des Reactionsproduktes zeigte sich, dass es theils sehr leicht flüchtige, theils höher siedende Körper enthielt; das Thermometer stieg schliesslich auf 80°. Wahrscheinlich war eine gewisse Menge $i\text{-}C_3H_7Cl$ [Sdp. 37°] gebildet, daneben aber vermuthlich noch Substitutionsprodukte, vielleicht $C_3H_6Cl_2$, oder auch $C_3H_5Cl_3$ (das höher siedende war schwach röthlich gefärbt).[1])

Während also $i\text{-}C_3H_7J$ das Chlor vollständig fixirt, erwies sich letzteres gegenüber dem $i\text{-}C_3H_7Br$ zu meiner Ueber-

[1]) Linnemann, (Ann. Chem. 136, 48) erhielt bei Einwirkung von überschüssigem Chlor auf i-Propyljodid Trichlorhydrin; Berthelot (Ann. Chem. 155, 107) ein Tetrachlorpropan, $C_3H_4Cl_4$.

raschung ohne alle Wirkung. Der Versuch wurde ganz in der eben beschriebenen Weise ausgeführt. Es trat keine merkliche Erwärmung ein, Chlor entwich, und eine irgend nennenswerthe Abscheidung von Brom war nicht zu constatiren. Nachdem alles $K_2Cr_2O_7$ zersetzt, wurde das Produkt mit Natronlauge gewaschen. Die alkalische Lösung entwickelte beim Ansäuern stark Chlor, aber Brom wurde nicht abgeschieden. — Bei der Destillation stieg das Thermometer sofort auf 60°, und zwischen 60°—68° ging alles über. Es wurde also nur unverändertes $i\text{-}C_3H_7Br$ zurückgewonnen; das Chlor hatte keine Umsetzung bewirkt, obwohl es sich, wie aus dem obigen hervorgeht, erheblich im $i\text{-}C_3H_7Br$ gelöst hatte.

Das Verhalten von Chlor zum $i\text{-}C_3H_7Br$ erscheint sehr auffallend, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit die Metallverbindungen des Broms durch freies Chlor zerlegt werden. Die relativen Affinitätsverhältnisse der Halogene scheinen hiernach gegenüber dem Kohlenstoff sich anders zu gestalten, als gegenüber den Metallen. Während aus den Verbindungen der letzteren Jod durch die beiden andern Halogene, Brom durch Chlor verdrängt wird, wird aus der Verbindung mit Kohlenstoff, soweit die obigen Erfahrungen reichen, nur Jod durch Chlor oder Brom verdrängt, nicht aber Brom durch Chlor.[1])

Es ist von einigem Interesse, die, auf die fraglichen Reactionen bezüglichen thermochemischen Daten in Betracht zu ziehen. Für die Vereinigung der Halogene mit Kalium

---

[1]) Ich habe in der Literatur nur eine Angabe finden können, nach welcher eine solche Verdrängung von Brom durch Chlor beobachtet worden ist: Bourgoin (Bull. 28, 4) erhielt bei der Einwirkung von Chlor auf das symmetrische $C_2H_2Br_4$ den Körper CCl_4Br_2. Besonders merkwürdig ist aber die Beobachtung von Lescoeur (Bull. 29, 483), welcher beim Einleiten von Chlor in Aethylbromid zwei isomere Körper C_2H_4ClBr und drei von der Formel $C_2H_3Cl_2Br$ erhielt. Hier wurde also Wasserstoff durch Chlor ersetzt, nicht aber Brom; auch in dem von Bourgoin beobachteten Falle blieb ja noch ein Theil des Broms in der Verbindung zurück, während schon der ganze, noch vorhandene Wasserstoff durch Chlor ersetzt war. — Um so bemerkenswerther ist es, dass die beiden locker gebundenen Chloratome des $SbCl_5$ das Brom verhältnissmässig leicht aus seiner Verbindung mit Kohlenstoff verdrängen, wie neuerdings Henry in einer ganzen Reihe von Fällen constatirt hat (Bull. 42, 262; s. auch Lössner, diss. Journ. [2] 18, 421.) Aber auch auf diese Weise wurde stets nur ein Theil der Bromatome durch Chlor ersetzt; z. B. aus $CH_2Br-CHBr_2$ der Körper $CH_2Br-CHCl_2$ erhalten. — PCl_5 wirkt nicht in derselben Weise (doch wird Jodoform durch dieses Reagens in Chloroform übergeführt). Eine Bemerkung verdient noch die Angabe Paternò's (JB. 1871, S. 259) welcher aus Pentachloräthan durch Einwirkung von

und Natrium in wässriger Lösung sind die folgenden Wärmetönungen gemessen worden.[1])

K, Cl: + 101 170^c	Na, Cl: + 96510^c
K, Br: + 90 280^c	Na, Br: + 85580^c
K, J: + 75 020^c	Na, J: + 70300^c

Die Substitutionen der Halogene in ihren Metallverbindungen sind hiernach leicht verständlich, da die thatsächlich stattfindenden Reactionen dieser Art stets von positiven Wärmetönungen begleitet sind. Für die folgenden Umsetzungen:

1. KBr + Cl = KCl + Br
2. KJ + Cl = KCl + J
3. KJ + Br = KBr + J

berechnen sich die folgenden Wärmetönungen:

1. 101 170 — 90280 = + 10940^c
2. 101 170 — 75020 = + 26150^c
3. 90 280 — 75020 = + 15210^c

Für die Kohlenwasserstoffverbindungen der Halogene liegen in der i-Propylreihe, soviel mir bekannt, noch keine numerischen Daten vor. Für die Bildung der entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen aber hat Jul. Thomsen[2]) die Wärmetönungen ermittelt und desgleichen auch für das normale Propylchlorid und -bromid. — Thomsen giebt für die betreffenden Körper die folgenden Bildungswärmen an:

CH_3Cl: + 21970^c	C_2H_5Cl: + 29550^c	C_3H_7Cl : + 36020^c
CH_3Br: + 14210^c	C_2H_5Br: + 21840^c	C_3H_7Br: + 29110^c
CH_3J : + 2840^c	C_2H_5J : + 9930^c	

In der Methylreihe ergeben sich hieraus die folgenden Verhältnisse:

Umsetzung:	Wärmetönung:
$CH_3Br + Cl = CH_3Cl + Br$	21970 — 14210 = + 7760^c
$CH_3J + Cl = CH_3Cl + J$	21970 — 2840 = + 19130^c
$CH_3J + Br = CH_3Br + J$	14210 — 2840 = + 11370^c

In der Aethylreihe:

Umsetzung:	Wärmetönung:
$C_2H_5Br + Cl = C_2H_5Cl + Br$	29550 — 21840 = + 7710^c
$C_2H_5J + Cl = C_2H_5Cl + J$	29550 — 9930 = + 19620^c
$C_2H_5J + Br = C_2H_5Br + J$	21840 — 9930 = + 11910^c

Brom einen Körper $C_2Cl_4Br_2$ erhielt. Dies sieht auf den ersten Blick wie eine Verdrängung von Chlor durch Brom aus. Offenbar substituirt aber zunächst das Brom den Wasserstoff und die hierbei entstehende Bromwasserstoffsäure wirkt dann weiter nach der Gleichung:

$$CCl_3Br + HBr = CCl_4Br_2 + HCl.$$

[1]) Jul. Thomsen, Thermochem. Untersuch. 3, 232, 235.
[2]) Thermochem. Untersuch. 4.

In der Propylreihe:

Umsetzung:	Wärmetönung:
$C_3H_7Br + Cl = C_3H_7Cl + Br$	$36020 - 29110 = + 6910^{*}$.

Dass die Isopropylverbindungen analoge Verhältnisse darbieten müssen, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Es berechnen sich also für alle, hier gedachten Umsetzungen sehr beträchtliche positive Wärmetönungen, und man sollte demgemäss erwarten, dass auch das an Kohlenstoff gebundene Brom durch freies Chlor ersetzt werden müsste. Zudem wurde bei meinem Versuche das Chlor gasförmig angewandt und löste sich im Verlaufe der Operation zum grossen Theil in der Flüssigkeit auf. Die hierdurch freiwerdende Wärme hätte der zu erwartenden Umsetzung noch zu gute kommen können.

Wenn trotzdem das i-Propylbromid unangegriffen blieb, so möchte man geneigt sein, in diesem Ausbleiben der Umsetzung ein neues Argument gegen die Correktheit des Berthelot'schen Satzes zu erblicken, nach welchem ein jedes System von chemisch differenten Körpern stets zur Bildung derjenigen Combination hinstrebt, welche den geringsten Energieinhalt besitzt, durch deren Bildung also die grösste Wärmemenge entwickelt wird. Ausgeschlossen ist freilich nicht, dass die, bei gewöhnlicher Temperatur ausgebliebene Reaction sich bei Anwendung eines höheren Temperaturgrades dennoch vollziehen würde. Wie dem aber auch sei: in jedem Falle bestätigt die im vorstehenden mitgetheilte Erfahrung von neuem den Schluss, dass die Thermochemie noch weit davon entfernt ist, sichere Anhaltspunkte für die Vorausbestimmung des Eintritts oder Ausbleibens chemischer Reactionen zu gewähren.

Die Inversion des Rohrzuckers durch Benzoësäure und die Oxybenzoësäuren;

von

M. Koral.

In der Abhandlung von Prof. Dr. Ostwald, „Ueber den Einfluss der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre electrische Leitfähigkeit“ [1]), kam dieser

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 300. (1885.)

Forscher zu einer interessanten Thatsache, dass nämlich die Para-Oxybenzoësäure trotz des Hydroxyls, das sie enthält, doch schwächer als die Benzoësäure selbst ist. Diese Thatsache schien dem Autor von grosser theoretischer Bedeutung, und er veranlasste mich deshalb, die Affinität dieser Säuren auf einem anderen Wege, und zwar vermittelst der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers, zu bestimmen.

Die Versuche wurden bei 45° und 25° ausgeführt. Bei der Temperatur von 45° kam es hauptsächlich darauf an, die Verhältnisse der Stärke der Säuren untereinander in kürzester Frist festzustellen, während aus den Versuchen bei 25° am Thermostat, wo die Temperatur keinen grossen Schwankungen unterworfen ist, die Inversionsconstanten berechnet werden sollten. Die Versuchsanstellung bei 25° war dieselbe, wie Prof. Ostwald sie in seiner III. Abhandlung der Studien zur chemischen Dynamik beschrieben, mit dem einzigen Unterschied, dass infolge der Schwerlöslichkeit der Säuren $^1/_{20}$ normale Lösungen derselben in einer wässrigen Acetonlösung von 25 proc. Gehalt benutzt wurden, und die untersuchten Lösungen auf 15 Ccm. Säure 5 Ccm. Zuckerlösung enthielten.

Die Versuche bei 45° wurden auf folgende Weise ausgeführt: In einem mit Wasser gefülltem Cylindergefässe, welches mit einem Thermometer versehen war und durch Regulierung der Flamme auf 45° gehalten werden konnte, wurden die Lösungen in 25 Ccm.-Flaschen, deren Korke, um ein Lossspringen durch den gebildeten Acetondampf zu verhindern, mit Draht versehen waren, eingestellt, eine bestimmte Zeit erwärmt, auf die Zimmertemperatur abkühlen gelassen, und die Messungen ausgeführt. — Ein derartiges Verfahren mit wechselnder Temperatur gestattet zwar nicht, die Inversionsconstanten selbst zu messen, wohl aber, wenn man verschiedene Säuren gleichzeitig denselben Temperatureinflüssen aussetzt, das Verhältniss der Inversionsconstanten der Säuren zu bestimmen. Denn da das Verhältniss der Inversionsgeschwindigkeiten verschiedener Säuren von der Temperatur fast unabhängig ist, wie noch neuerdings von J. Spohr nachgewiesen wurde, so werden die Werthe des Ausdrucks $\log \frac{b}{b-x}$ stets in dem Verhältniss der Inversionsgeschwindigkeiten stehen, welches auch die Temperaturänderungen gewesen sein mögen, welche die Lösungen durchgemacht haben, wenn nur alle in jedem Augenblick übereinstimmende Temperaturen gehabt haben.

Die Resultate der Beobachtungen ergeben sich aus folgender Berechnung, wo t die Zeit, nach welcher beobachtet wurde, w die beobachtete Drehung, f die Function $\log b - \log(b-x)$ (wo b die gesammte Zuckermenge, x die zur Zeit t invertirte Zuckermenge), ca die Inversionsconstante für $^1/_{30}$ normale Säure angiebt. Bei 45° ist v das Verhältniss der Säuren zur Benzoësäure, die als Einheit angenommen wurde.

Untersuchungen bei 25°.

Benzoësäure C_6H_5COOH.

t	w	$\log b - \log(b-x)$	ca
0	13,21	—	—
21776	11,88	488	0,02245
32992	10,43	765	0,02315
37589	10,20	881	0,02216
41919	9,79	962	0,02204
47669	9,39	1090	0,02266
60624	8,57	1364	0,02283
72142	7,89	1606	0,02226
80752	7,88	1815	0,02246
			0,02264

Salicylsäure $C_6H_4OHCOOH$.

t	w	$\log b - \log(b-x)$	ca
0	13,04	—	—
21816	5,84	2611	0,1196
33019	2,88	3938	0,1192
38096	2,80	4390	0,1213
40454	1,51	4903	0,1211
46265	0,77	5529	0,1195
80788	−2,06	9481	0,1176
			0,1176

Meta-Oxybenzoësäure $C_6H_4OHCOOH$.

t	w	$\log b - \log(b-x)$	ca
0	13,30	—	—
21888	10,89	651	0,02963
33045	9,74	969	0,02982
36176	9,48	1088	0,02992
40582	9,21	1171	0,02889
46540	8,66	1356	0,02918
60685	7,65	1717	0,02831
			0,02920

Para-Oxybenzoësäure $C_6H_4OHCOOH$.

t	w	$\log b - \log(b-x)$	ca
0	13,26	—	—
33082	11,80	383	0,01159
37648	11,61	422	0,01129
41957	11,38	500	0,01191
47711	11,21	549	0,01151
60616	10,76	679	0,01120
72187	10,40	817	0,01131
80650	10,05	998	0,01105
			0,01140

Untersuchungen bei 45°.

Benzoësäure C_6H_5COOH.

w			$\log b - \log(b-x)$
I	II	Mittel	
12,57	12,52	12,54	—
12,02	11,96	11,98	151
11,52	11,52	11,52	280
10,69	10,59	10,64	538

w			$\log b - \log(b-x)$
I	II	Mittel	
10,0	10,0	10,0	736
8,28	8,34	8,31	1302
7,41	7,52	7,46	1623
6,47	6,37	6,42	2046

Salicylsäure $C_6H_4OHCOOH$.

x				
I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	v
11,01	10,91	10,95	—	—
8,48	8,46	8,44	813	5,817
6,65	6,66	6,65	1502	5,864
3,48	3,44	3,46	3093	5,748
1,74	1,67	1,70	4209	5,720
−1,0	−1,0	−1,0	7279	5,590
−1,89	−1,87	−1,88	8854	5,517
−2,56	−2,51	−2,53	10809	5,280
				5,808
	Meta-Oxybenzoësäure		$C_6H_4OHCOOH$.	
12,50	12,40	12,45	—	—
11,78	11,77	11,77	186	1,231
11,15	11,17	11,16	360	1,280
9,98	9,98	9,98	718	1,330
9,17	9,18	9,17	982	1,334
7,26	7,25	7,25	1681	1,201
6,26	6,31	6,28	2082	1,282
5,06	5,23	5,14	2606	1,273
				1,294
	Para-Oxybenzoësäure		$C_6H_4OHCOOH$.	
12,78	12,72	12,75	—	—
12,48	12,44	12,46	76	0,509
12,18	12,19	12,18	152	0,543
11,68	11,71	11,69	288	0,535
11,26	11,22	11,24	376	0,502
10,26	10,25	10,25	713	0,547
9,71	9,79	9,75	871	0,542
8,99	9,00	8,99	1129	0,548
				0,532

In der nächst stehenden Tabelle ist das Mittel der Verhältnisse der Stärke der Säuren zur Benzoësäure, die als Einheit angenommen wurde, bei den Temperaturen von 25° und 45° zum Vergleich angegeben.

Untersuchte Säuren:	Mittel bei 25°:	Mittel bei 45°:
Salicylsäure	5,308	5,505
Meta-Oxybenzoësäure	1,269	1,294
Para-Oxybenzoësäure	0,503	0,532

Aus dieser Untersuchung ist ersichtlich, dass die von Prof. Ostwald vermittelst der elektrischen Leitungsfähigkeit der Säuren ermittelten Resultate betreffend die Affinität der vier Säuren mit den durch die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers erhaltene Resultaten übereinstimmen und infolge dessen auch auf diese Weise bestätigt wurden.

Ich schliesse meine kurze Mittheilung, indem ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ostwald, für seine liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank ausdrücke.

Riga, Polytechnicum, Januar 1886.

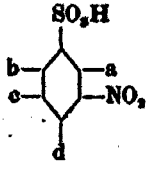
Ueber o-p-Dinitrobenzolsulfosäure und ihre Derivate;

von

C. Willgerodt und P. Mohr.

In einer vorläufigen Mittheilung brachten wir auf der Naturforscherversammlung zu Magdeburg[1]) zur Kenntniss, dass es uns gelungen sei, die unsymmetrische Metadinitrobenzolsulfosäure darzustellen. Bei der weiteren Besprechung dieser Verbindung und ihrer Derivate wollen wir sie auch mit dem Namen o-p-Dinitrobenzolsulfosäure belegen, indem wir die Stellung der Nitrogruppen auf das Sulfoxyl SO_3H beziehen.

Bei dem Studium der auf unseren Gegenstand bezüglichen Literatur fanden wir, dass von den sechs möglichen Dinitrobenzolsulfosäuren drei von Limpricht[2]) und Sachse[3]) erhalten worden sind. Beide Forscher nitrirten reine Metanitrobenzolsulfosäure und konnten also, wie aus der Figur,



zu ersehen ist, je nachdem die einzuführende Nitrogruppe die Orthostellungen a und b, die Metastellung c oder auch die Parastellung d zum Sulfoxyl einnimmt, eine oder mehrere der vier durch das Ausgangsmaterial bestimmten Dinitrobenzolsulfosäuren erwarten. Durch die Untersuchung des Nitrirungsgemisches wurde festgestellt, dass zwei von einander verschiedene isomere Dinitrobenzolsulfosäuren entstanden waren, die mit einer dritten Dinitrosäure, die Limpricht[4])

[1]) Tageblatt d. 57. Vers. d. Naturforscher u. Aerzte in Magdeburg. S. 303.

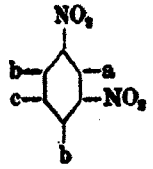
[2]) Ber. 9, 554.

[3]) Ann. Chem. 188, 143.

[4]) A. a. O.

durch Sulfonirung von Metadinitrobenzol gewonnen hatte, nicht übereinstimmten.

Das m-Dinitrobenzol kann als die Grundlage dreier isomerer Dinitrobenzolsulfosäuren aufgefasst werden, deren Verschiedenheit durch die Lagerung des Sulfoxyls: a, b und c zu den Nitrogruppen bedingt wird:



Wäre nun eine der beiden Säuren, die durch Nitrirung der m-Nitrobenzolsulfosäure gewonnen worden sind, völlig übereinstimmend mit der aus dem m-Dinitrobenzol gewonnenen Säure gewesen, so hätte man daraus auf die gegenseitige Stellung der Substituenten in diesen Verbindungen einen Schluss ziehen können: diese Säuren hätten die symmetrische Metadinitrobenzolsulfosäure (m-m-Dinitrobenzolsulfosäure) repräsentirt, da beide Ausgangsprodukte nur eine identische Dinitrobenzolsulfosäure, und zwar die eben genannte, zu liefern im Stande sind.

Aus der ersten vorläufigen Mittheilung von Limpricht[1]) schien die Gleichheit zweier Säuren annehmbar; bei der Durcharbeitung dieses Gegenstandes im Greifswalder Laboratorium wurde indessen von U. Sachse festgestellt, dass der einen der Dinitrosäuren, die aus m-Nitrobenzolsulfosäure gewonnen wird, und deren Baryumsalz mit dem aus dem Dinitrobenzol gewonnenen Säure Aehnlichkeit hat, die symmetrische Stellung der Substituenten nicht zukommt, dass sie vielmehr die v-o-Dinitrobenzolsulfosäure (v-o-m-Dinitrobenzolsulfosäure) ist. Nach dieser Beweisführung konnte mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass die Baryumsalze der beiden in Rede stehenden Säuren nicht übereinstimmen konnten, was von Sachse, wenngleich keine Krystallmessungen vorgenommen werden konnten, constatirt wurde.

[1]) A. a. O.

Da nun auch die von Limpricht aus den Mutterlaugen jenes Salzes gewonnene zweite Säure mit der aus dem Dinitrobenzol hervorgehenden nicht übereinstimmt, so ist damit der Beweis geliefert, dass aus m-Nitrobenzolsulfosäure und m-Dinitrobenzol drei isomere Dinitrobenzolsulfosäuren dargestellt worden sind und weiter, dass höchstens in einer der beiden letzt erwähnten Säuren die drei Substituenten symmetrisch zu einander gelagert sein können.

Nach den soeben klargelegten Forschungen war es nicht ausgeschlossen, dass unsere o-p-Dinitrobenzolsulfosäure dieselbe sein konnte, welche Limpricht aus dem Metadinitrobenzol durch Behandeln mit Schwefelsäure gewonnen hatte. Dass dies indessen nicht der Fall ist, lässt sich leicht beweisen.

In der von uns aus dem o-p-Dinitrophenyldisulfid gewonnenen Sulfosäure ist die Sulfogruppe fast ebenso beweglich wie in dem damit correspondirenden α-Dinitrochlor- und -brombenzol. Behandelt man a-m-Dinitrobenzolsulfosäure mit überschüssigen Lösungen fixer Alkalien, von Kalk oder Baryt, so wird dieselbe unter Abspaltung des Sulfoxyls in ein Salz des α-Dinitrophenols verwandelt. — Da es nun Sachse gelang, das Ammoniumsalz der in Frage stehenden Säure in Gegenwart von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff zur Diamidosäure zu reduciren, ohne die Sulfogruppe zu eliminiren, so ist daraus ersichtlich, dass unsere o-p-Dinitrobenzolsulfosäure mit keiner der drei bis jetzt bekannt gewordenen Dinitrobenzolsäuren übereinstimmt, und dass von den sechs Dinitrobenzolsulfosäuren vier dargestellt wurden, von denen zwei noch auf die Stellung der Substituenten näher zu untersuchen sind. Es ist indessen höchst wahrscheinlich, dass die Lagerung derselben in einer der Säuren die symmetrische sein wird, da ja schon bei Sulfonirung von Mononitrobenzol Metanitrobenzolsulfosäure als Hauptprodukt entsteht.

Ueberraschend und interessant war es für uns, dass Sachse in den Mutterlaugen der aus der m-Nitrobenzolsulfosäure gewonnenen Dinitrosäuren o-p-Dinitrophenol vom Schmelzpunkt 113° auffand; die Anwesenheit dieses Körpers

findet durch die Annahme der Präexistenz unserer o-p-Dinitrobenzolsulfosäure eine einfache Erklärung. Wir vermuthen also, dass die von Sachse zur Nitrirung angewandte m-Nitrobenzolsulfosäure nicht frei von o- oder p-Nitrobenzolsulfosäure war, und dass die Trennung der drei Mononitrosäuren, die aus der Benzolsulfosäure hervorgehen, mit Hülfe der Calcium- und Bariumsalze keine quantitative ist. Weiter nehmen wir an, dass bei der nun folgenden Nitrirung der Mononitrosäuren die o- und p-Verbindung die o-p-Dinitrobenzolsulfosäure liefern, und dass diese bei der Behandlung mit überschüssigem Kalkhydrat in das Calciumsalz des α-Dinitrophenols übergeführt wird. Dass das bei 113° schmelzende Dinitrophenol aus m-Nitrobenzolsulfosäure hervorgehen sollte, will uns nicht plausibel erscheinen, da man die Entstehung desselben alsdann ohne Umlagerung der Substituenten nicht zu erklären vermag.

Zur Gewinnung der o-p-Dinitrosäure lassen sich einige der allgemeinen Darstellungsweise für Sulfosäuren in Anwendung bringen: man kann das entsprechende Mercaptan oder Disulfid als Ausgangsmaterial wählen und mit Salpetersäure oxydiren.

Die Bildung der Sulfosäuren aus den Mercaptanen wird gewöhnlich in der Weise gedeutet, dass letztere direct durch Aufnahme dreier Sauerstoffatome nach der Gleichung

$$X - SH + O_3 = X - SO_3H$$

in jene Säuren übergehen. Nach den von uns gemachten Erfahrungen ist dies aber mit dem α-Dinitrophenylmercaptan nicht der Fall; sobald man dasselbe mit rauchender Salpetersäure in der Kälte übergiesst, tritt schon nach kurzer Zeit eine heftige, rasch vorübergehende Reaction ein, die dadurch veranlasst wird, dass zwei Moleküle des Ausgangsmaterials zum Disulfid oxydirt werden:

$$C_6H_3(NO_2)_2(SH) + O + (HS)(NO_2)_2H_3C_6 = C_6H_3(NO_2)_2S - S(NO_2)_2H_3C_6 + H_2O.$$

Die Sulfosäure entsteht, wie diese Beobachtung lehrt, durch eine weitere Oxydation des Disulfides, indem sich ein

Molekül desselben durch Sauerstoff- und Wasseraufnahme in zwei Moleküle Sulfosäure spaltet:

$$X-S-S-X + O_6 + H_2O = 2X-SO_3H.$$

Nach dieser Kenntnissnahme gingen wir bei der Darstellung der a-m-Dinitrobenzolsulfosäure nicht von dem schwieriger zu beschaffenden Mercaptan, sondern von dem leicht daraus zu gewinnenden Disulfid aus. Die Darstellungsweisen und die Eigenschaften des letzteren sind von dem einen von uns[1]) bekannt gegeben. — Sobald wir das *α*-Dinitrophenyldisulfid durch Auskochen mit Alkohol und weiter mit Eisessig von dem anhängenden Monosulfid befreit hatten, wurde dasselbe getrocknet und vollständig erkalten gelassen, oder besser noch mit Wasser gewaschen und dann sofort zur Verarbeitung verwendet. In einem Kolben versetzten wir darauf den zu oxydirenden Körper nach Gutdünken mit einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt dieselbe gar nicht oder doch nur sehr langsam auf das Disulfid ein. Zur Beschleunigung der Reaction wurde der beschickte Kolben auf einem Sandbade so lange zum Kochen erhitzt, bis das Dinitrophenyldisulfid fast gänzlich gelöst und umgesetzt war. Die Operation kann dann unterbrochen und als beendigt angesehen werden, wenn sich beim Erkalten der salpetersauren Lösung kein Disulfid mehr abscheidet; sobald dies der Fall ist, versetze man dieselbe mit viel Wasser, um die letzten Spuren noch gelösten Ausgangsmaterials auszuscheiden. Das von der Fällung getrennte Filtrat wird darauf zur Vertreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft. Zur völligen Entfernung der flüchtigen anorganischen Säure ist von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser durch Zuguss zu ersetzen; so gelingt es, schliesslich eine vollständig salpetersäurefreie wässrige Lösung der Sulfosäure zu erzielen. Um diese Säure zur Krystallisation zu bringen, hat man dieselbe, nachdem man das Wasser, soweit dies auf dem Wasserbade möglich ist, verjagt hat, eine längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure zu trocknen.

[1]) Ber. der nat. Ges. zu Freiburg i. B. 8, Heft 3, S. 298.

Die beschriebene Oxydation vollzieht sich unter Entwicklung von viel Untersalpetersäure, und das dabei gewonnene Säuregemisch ist von dunkelbrauner Farbe.

Versuche, die o-p-Dinitrobenzolsulfosäure durch Oxydation des Disulfides mit übermangansaurem Kali, mit Chromsäure in Eisessiglösung und mit Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen, lieferten negative Resultate. — Es ist uns auch bis jetzt nicht gelungen, zu derselben mit Hülfe von α-Dinitrobrombenzol und saurem Natriumsulfit zu gelangen, wenngleich sich die Pikrylsulfosäure, wie der eine von uns[1]) nachwies, nach dieser Methode leicht darstellen lässt. Da saures schwefligsaures Natrium auf eine alkoholische α-Dinitrophenylbromidlösung nicht einwirkte beim Kochen am Rückflusskühler, so schlossen wir berechnete Mengen in eine Glasröhre ein und erhitzten dieselben in Gegenwart von etwas Alkohol zunächst auf 100°; da bei dieser Temperatur keine Einwirkung erfolgte, steigerten wir dieselbe bis auf 160°. Der Röhreninhalt nahm dabei eine dunkelbraune Färbung an; als derselbe nach dem Oeffnen der Röhre mit Wasser versetzt wurde, liess er sich dadurch in zwei Theile zerlegen. Der in Wasser unlösliche Theil war, wie die Untersuchung lehrte, bei 75° schmelzendes Dinitrobrombenzol. Das Gewicht desselben stimmte mit dem der zum Versuch gegebenen Substanz fast überein: das nitrirte Bromid war somit nicht zur Umsetzung gelangt. Mit dieser Beobachtung harmonirte die Untersuchung des in Wasser löslichen Röhreninhaltes; in demselben war vorzüglich schwefelsaures Natrium, jedoch kein Salz unserer Sulfosäure aufzufinden. Diese Untersuchung führt uns indessen darauf, da das gegebene Sulfit fast gänzlich durch den in der Röhre befindlichen Sauerstoff der Luft oxydirt ist, den Versuch zu wiederholen und dabei einen sehr grossen Ueberschuss von saurem Natriumsulfit zu verwenden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir es auch versuchen wollen, die o-p-Dinitrobenzolsulfosäure durch Nitrirung von o- und p-Nitrobenzolsulfosäure darzustellen.

---

[1]) Dies Journ. [2] 32, 117.

Eigenschaften der Säure. Die a-m-Dinitrobenzolsulfosäure ist eine sehr hygroskopische, an der Luft zerfliessende Substanz, dieselbe kann, wie bereits bemerkt, nur dadurch zum Krystallisiren gebracht werden, dass man sie längere Zeit im luftverdünnten Raume über conc. Schwefelsäure stehen lässt. Bei dieser Operation krystallisirt sie dann aber in langen hellgelben, durchsichtigen, oft daumenstarken Prismen. Bei längerem Liegen wird sie undurchsichtig und nimmt dabei eine dunklere Farbe an. Die o-p-Dinitrobenzolsulfosäure krystallisirt mit drei Molekülen Krystallwasser. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt zwischen 106°—108° und bleibt auch dann noch flüssig, wenn man sie eine längere Zeit auf eine höhere Temperatur erhitzt. Beim Erkalten ist sie schwierig wieder zum Erstarren zu bringen. Wird die Säure auf 130° erhitzt, so verliert sie nach und nach ihr Krystallwasser.

Gegen Lösungsmittel verhält sich die wasserfreie Säure sehr verschieden; dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Laugen und Alkohol, schwer löslich in Aether und kaltem Eisessig, unlöslich in Benzol und siedendem Petroläther. In Wasser und allen neutralen und sauren organischen Lösungsmitteln löst sie sich mit gelblicher Farbe auf. Beim Versetzen der Säure mit überschüssigen Alkalien tritt sofort schon in der Kälte eine intensiv dunkelgelbe Farbe auf, die auf die Abspaltung der Sulfogruppe und auf die Umsetzung der Sulfosäure in ein Salz des α-Dinitrophenols hinweist; Kalk- und Barythydrat wirken beim Erwärmen in demselben Sinne.

Aus dem auf besagte Weise in langen, gelben Nadeln dargestellten Kaliumsalz gewannen wir sehr reines, zwischen 113°—114° schmelzendes α-Dinitrophenol. Diese Versuche lehren, dass die o-p-Dinitrobenzolsulfosäure hinsichtlich ihrer Umsetzungsfähigkeit mit der Pikrylsulfosäure verwandt ist, und dass in diesen beiden Säuren die Sulfogruppen in ähnlicher Weise durch die Nitrogruppen beweglich geworden sind, wie die Chlor- und Bromatome in den entsprechenden Halogenverbindungen. Zum Beweise hierfür seien noch die folgenden von uns angestellten Versuche erwähnt. Will-

gerodt war es schon früher gelungen, durch Einwirkung einer alkoholischen Pikrylsulfosäurelösung auf Anilin und conc. wässrige Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur Pikrylanilin und Pikramid in sehr reinem Zustande zu erzeugen; aus diesem Grunde unterliessen wir es nicht, mit der Dinitrobenzolsulfosäure die folgende Reihe von Reactionen auszuführen: Zunächst kochten wir die Sulfosäure mit Anilin; unter Entwicklung von schwefliger Säure trat Umsetzung ein; ausser dem rothen, bei 156° schmelzenden Dinitrophenylanilin hatte sich aber auch noch ein weisser Körper von hohem Zersetzungspunkt gebildet, den wir nicht genauer studirt haben. Dieser farblose Körper entstand fast ausschliesslich, als wir die alkoholischen Lösungen von 1 Mol. Säure und 2 Mol. Anilin in zugeschmolzenen Röhren erhitzten. Wir halten diese Verbindung für ein secundäres Produkt, das durch den Ueberschuss der Base, die durch die schweflige Säure nicht gefesselt werden kann, entsteht. Die Ausbeute an Dinitrophenylanilin dürfte sich steigern bei der Behandlung von 1 Mol. Säure mit 1 Mol. Base.

Weiter kochten wir dann die Sulfosäure mit einer wässrigen und alkoholischen Ammoniaklösung, ohne sie umsetzen zu können. Sobald wir aber die alkoholischen Lösungen in Röhren erhitzten, bekamen wir das bei 178° schmelzende, gelbe Dinitroanilin $C_6H_3(\underset{1}{NH_2})(\underset{2}{NO_2})(\underset{4}{NO_2})$. — Schliesslich versuchten wir noch, die Dinitrobenzolsulfosäure in die Ausgangsmaterialien, Dinitrophenylmercaptan und Dinitrophenyldisulfid, woraus wir sie dargestellt haben, zurückzuverwandeln. Es gelingt dies in der That ausserordentlich leicht und rasch auf folgende Weise: Man versetze eine wässrige Lösung der Säure mit einer berechneten oder überschüssigen Menge von Kaliumsulfhydrat, ohne zu erwärmen; momentan erfolgt die Umsetzung, wie das aus dem dunklen Farbenton, den die Flüssigkeit annimmt, zu ersehen ist. Versetzt man das entstandene Mercaptid mit einem Ueberschuss von Salzsäure, so scheidet sich das Dinitrophenylmercaptan aus, das gereinigt, zwischen Fliesspapier gepresst und über Chlorcalcium getrocknet, den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Durch Kochen des gefällten Mercaptans an der Luft wurde es zum Disulfid oxydirt.

Gegen rauchende Salpetersäure ist die o-p-Dinitrobenzolsulfosäure ausserordentlich widerstandsfähig, wie dies schon aus der Darstellung, weiter aber auch daraus erhellt, dass sie mit derselben in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden.

Zur Bestätigung dafür, dass wir die beschriebene Sulfosäure wirklich unter Händen hatten, wurden mit der wasserhaltigen Substanz die folgenden Analysen ausgeführt:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_6H_3(NO_2)_2SO_3H+3H_2O$:
C	23,66%	23,84%
H	2,98 „	3,31 „
N	9,47 „	9,39 „
S	10,98 „	10,59 „
Krystallwasser	17,71 „	17,88 „

Salze der o-p-Dinitrobenzolsulfosäure.

Die Alkalisalze dieser Säure werden in der Weise dargestellt, dass man berechnete Lösungen der Alkalihydrate oder Carbonate in die wässrige Lösung der Säure bis zur vollendeten Neutralisation hineinlaufen lässt. Ein Ueberschuss der alkalisch reagirenden Flüssigkeiten ist zu vermeiden, da ein solcher zur Zerlegung und Verunreinigung der Salze führt. Die gelbliche Färbung der Salze ist diesen nicht eigenthümlich, dieselbe ist auf eine Spur anhängenden Dinitrophenolsalzes zurückzuführen; die reinen Salze sind ungefärbt.

1. Das Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)_2SO_3K$, krystallisirt aus einer wässrigen Lösung, die mit etwas Alkohol versetzt wird, in sehr grossen, hellgelben, durchsichtigen, wasserfreien Platten von verschiedener Dicke. Bei starkem Erhitzen auf dem Blech verpufft es. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und in der Lösung so beständig, dass es beim Kochen und selbst beim Erhitzen in geschlossenen Glasröhren auf 150° nicht umgesetzt wird.

Beim Abglühen von 0,512 Grm. des Salzes mit conc. Schwefelsäure wurden 0,157 Grm. K_2SO_4 = 0,070 Grm. K = 13,67 % Kalium gefunden; berechnet wurden auf das wasserfreie Salz 13,63 % K.

2. Das Natriumsalz, $C_6H_3(NO_2)_2SO_3Na + H_2O$, wurde ausser der gedachten Darstellungsweise dadurch erhalten, dass das Baryumsalz mit Natriumsulfat umgesetzt wurde. Es ist in Wasser leicht löslich und wird aus demselben in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten.

Gefunden wurden bei der Analyse 6,87% H_2O und 7,39 % Na, berechnet sind 6,25 % H_2O und 7,98 % Na.

3. Das Ammoniumsalz lässt sich leicht darstellen, wenn man die freie Säure vorsichtig mit wässriger Ammoniaklösung neutralisirt; es krystallisirt bei der gehörigen Concentration der Lösung in schönen hellgelben, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Blättchen. Das Salz ist nicht analysirt worden.

Die Salze der alkalischen Erden gewannen wir dadurch, dass wir die wässrige Lösung der Säure mit einem Ueberschuss des Carbonates des Metalles erwärmten und die Salzlösung von dem festen Rückstande abfiltrirten.

1. Das Baryumsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2SO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisirt aus der wässrigen, mit wenig Alkohol versetzten Lösung in hellgelben, durchsichtigen Tafeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das erst bei einer Temperatur von 160°—200° ausgetrieben werden kann.

Bei der Analyse wurden für das wasserhaltige Salz

	Gefunden:	Berechnet:
Ba	21,04 %	21,11 %
H_2O	2,79 „	2,77 „

2. Das Strontiumsalz wurde mit Hülfe von Strontiumcarbonat und der Säure gewonnen; es ist in Wasser sehr leicht löslich; dasselbe wurde aus dem Grunde nicht analysirt, weil keine wohl ausgebildete Krystalle erzielt werden konnten.

3. Das Calciumsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$, wird aus seiner wässrigen Lösung in schönen grossen gelben, durchsichtigen Prismen erhalten, die bei längerem Liegen an der Luft dunkler werden.

0,1745 Grm. des Salzes lieferten, bei 145°—170° getrocknet, 0,010 Grm. Wasser; und beim Abglühen mit conc. Schwefelsäure 0,0425 Grm. $CaSO_4$ = 0,0125 Grm. Ca. Es wurden somit für die wasserhaltige Verbindung

	Gefunden:	Berechnet:
Ca	7,1%	7 %
H_2O	5,7 „	6,3 „

Von den Salzen der Schwermetalle wurden nur zwei mit Hülfe der entsprechenden Carbonate dargestellt; dieselben sind, wie die der vorigen Gruppen, in Wasser löslich.

1. Das Zinksalz, $(C_6H_3(NO_2)_2SO_3)_2Zn + 6H_2O$, krystallisirt aus der wässrigen, mit wenig Alkohol versetzten Lösung mit 6 Mol. Krystallwasser in hellgelben Blättchen; dieses Wasser entweicht erst vollständig, wenn das Salz mehrere Stunden auf 200° erhitzt wird.

Bei dieser Temperatur getrocknet, lieferten 0,458 Grm der wasserhaltigen Zinkverbindung 0,0755 Grm. H_2O, entsprechend 16,48% H_2O; das darauf in Wasser gelöste und mit Natriumcarbonat umgesetzte Salz lieferte weiter 0,056 Grm. ZnO = 0,04494 Grm. Zn, entsprechend 9,81 % Zn.

Berechnet und gefunden für $(C_6H_3(NO_2)_2SO_3)_2Zn + 6H_2O$:

H_2O	16,19%	16,48%
Zn	9,74 „	9,81 „

2. Das Bleisalz, $(C_6H_3(NO_2)_2SO_3)_2Pb + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser in grossen durchsichtigen, hellgelb gefärbten Tafeln. Da das Salz, über Schwefelsäure gestellt, schon einen Theil des Wassers verliert, so hat man dasselbe für analytische Zwecke nur zwischen Fliesspapier abzupressen und an der Luft zu trocknen.

Bei der Krystallwasserbestimmung wurde das Salz bis zum constanten Gewicht auf 150° erhitzt und dabei 6,85% statt 7,15% H_2O gefunden; weiter lieferten 0,267 Grm. des wasserfreien Salzes 0,078 Grm. Pb = 29,21% Pb, während sich 29,52% berechnen.

Das o-p-Dinitrobenzolsulfosäurechlorid,

$$C_6H_3(NO_2)_2(SO_2Cl),$$

wurde dargestellt mit Hülfe des Kaliumsalzes, das in vollständig trocknem Zustande mit Phosphorpentachlorid in Röhren eingeschlossen und einige Stunden auf 160° erhitzt werden musste. Aus der ätherischen Lösung wurde dasselbe in

wasserhellen, säulenförmigen Krystallen erhalten, die zu ihrer vollständigen Reinigung nach mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt wurden. — Der Schmelzpunkt des Sulfosäurechlorides liegt bei 102°.

Bei der Chlorbestimmung ergaben sich 13,64% Chlor, berechnet wurden 13,32%.

Das o-p-Dinitrobenzolsulfosäureamid,

$$C_6H_3(NO_2)_2(SO_2NH_2),$$

erhält man auf dem gewöhnlichen Wege der Darstellung dieser Verbindung dadurch, dass man in die ätherische Lösung des Chlorides trockenes Ammoniakgas einleitet. Vom Salmiak abfiltrirt, krystallisirt aus dem Aether ein Theil des Säureamides in langen farblosen, seideglänzenden Nadeln. Ein anderer Theil dieser Substanz liess sich aus dem Salmiak mit absoluten Alkohol ausziehen, der mehr davon zu lösen vermag als Aether. Der Schmelzpunkt des Sulfosäureamides liegt bei 154°. Auf Zusatz von Kalilauge tritt rasch Gelbfärbung des Amides ein, indem sich unter Ammoniakentwicklung Dinitrophenolkalium und schwefligsaures Kalium bildet.

Freiburg i. B., im Juni 1886.

Ueber die Zersetzung des Aethylätherdampfes durch den Inductionsfunkenstrom;

von

Nic. von Klobukow.

(Mittheilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium des Hrn. Prof. W. v. Miller an der kgl. technischen Hochschule zu München).

Unsere Kenntnisse über die Zersetzung des Aethyläthers, resp. seiner Dämpfe durch die thermische Energie sind sehr vollständig.

So fanden J. Reiset und E. Millon[1]), dass beim

[1]) Ann. Chim. [3] 8, 290. Siehe auch Gmelin, Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl. 1, p. 581.

Durchleiten von Aetherdämpfen durch glühende Röhren sich als gasförmige Zersetzungsprodukte: Aethylen, Aldehyd, Wasserstoff und Wasser bilden; dass ferner beim Durchleiten von Aetherdämpfen durch leere, auf 300°—350° erhitzte Röhren keine Zersetzung statt findet.

Liebig[1]) zeigte, dass beim Durchleiten von Aetherdämpfen durch glühende, mit Glasstücken gefüllte Röhren ausser den von Reiset und Millon beobachteten Zersetzungsprodukten Methan und eine Spur von Kohlenstoffabscheidung nachzuweisen sind.

H. Jahn[2]) fand, dass beim Durchleiten von Aetherdämpfen über Zinkstaub durch auf 300°—350° erhitzte Röhren eine Zersetzung unter Bildung von Aethylen und Wasserstoff neben geringen Mengen von Methan und Kohlenoxyd stattfindet.

Spärlich sind dagegen die Angaben, welche wir über die Einwirkung des Inductionsfunkens auf Aetherdämpfe fanden.

Ausser einer Notiz über die Perkin'sche Synthese der Cyanwasserstoffsäure[3]) durch Einwirkung des Inductionsfunkenstromes auf ein Gemisch von Aetherdämpfen und Ammoniakgas, die aber keine diesbezügliche brauchbare Angaben lieferte, findet sich nichts, denn P. Truchot[4]) liess den Inductionsfunkenstrom, wie schon der Titel seiner Abhandlung zeigt, nicht auf Dämpfe, sondern auf flüssige organische Verbindungen einwirken. Seine Resultate sind kurz gesagt, dass die sauerstofffreien Verbindungen in allen Fällen als gasförmige Zersetzungsprodukte: Wasserstoff, Methan, Aethan, Aethylen, Acetylen; die sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie unter anderen der Aethyläther, ausserdem noch Kohlenoxyd, nie aber eine Kohlenstoffabscheidung

---

[1]) Ann. Chem. 14, 134. Siehe auch Gmelin, Handb. (4. Aufl.) 1, p. 532.

[2]) Ber. 13, 270. Wien. Mon. 1, 675.

[3]) Ber. 8, 149.

[4]) P. Truchot: „Ueber die Zersetzung flüssiger organischer Verbindungen durch den elektrischen Funken." Compt. rend. 84, 714; Centr. 1877, S. 354; Ber. 10, 900.

(wie das bei den erstgenannten Verbindungen stets der Fall ist) zeigen.

Es schien mir unter solchen Verhältnissen eine Lücke zu bestehen, welche das Studium der Einwirkung des Inductionsfunkenstromes bei verschiedenen Temperaturen auf Aetherdämpfe (sowie überhaupt auf Dämpfe anderer organischen Verbindungen) verlangte und die Resultate, welche ich bei den deshalb unternommenen Versuchen erhalten habe, schienen mir interessant genug, um sie in Kürze hier mitzutheilen.

I. Setzt man Aetherdämpfe bei gewöhnlicher Temperatur (resp. bei einer dem Siedepunkt des Aethers nahe liegenden Temperatur) der Wirkung des Inductionsfunkenstromes aus, indem man sie durch eine leere Röhre durchströmen lässt, in welcher die Entladungen zwischen zwei Stiften stattfinden, so sind äussere Merkmale einer vor sich gehenden Zersetzung kaum bemerkbar und selbst nach längerer Zeit treten nur geringe Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte auf, von Kohlenstoffabscheidung ist keine Spur zu bemerken. Der Inductionsfunken zeichnet sich in der Aetherdampfatmosphäre durch ausserordentlichen Glanz und durch seine schöne grellviolette Farbe aus.

II. Modificirt man die unter I angeführten Versuchsbedingungen in der Weise, dass man die Röhre, in welcher der Aetherdampf der Wirkung des Inductionsfunkens ausgesetzt wird[1]), auf eine Temperatur von 250°—300° erhitzt und nun den Inductionsfunkenstrom wirken lässt, so tritt geradezu momentane Zersetzung unter starker Kohlenstoffabscheidung und lebhafter stossweisen Gasentwicklung statt; die sich bildenden gasförmigen Zersetzungsprodukte bestehen der Hauptsache nach aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Acetylen und Methan (resp. der Homologen der drei letztgenannten Verbindungen). Ausserdem bilden sich brenzliche Stoffe unbekannter Natur.

Wasser, Kohlendioxyd und aldehydartige Substanzen konnten bei keinem der Versuche nachgewiesen werden.

[1]) In Zukunft als „Funkenröhre" bezeichnet.

Die äusseren, bei der Zersetzung zu beobachtenden Erscheinungen sind ausser der rasch vor sich gehenden Kohlenstoffabscheidung (an den Spitzen und den in der Nähe derselben sich befindlichen Theilen der „Funkenröhre") eine Veränderung im Aussehen des Inductionsfunkens, welcher mit grünlicher Farbe und schwachem Glanz überspringt, sowie leuchtende Punkte an den Spitzen und zeitweise im überspringenden Funken, von glühenden Kohlenstofftheilchen herrührend, zu nennen.

Die

Ausführung der Versuche

ist eine sehr einfache.

Aus einem Entwicklungskolben gelangen die Aetherdämpfe in die „Funkenröhre", von da in eine gekühlte Vorlage, wo die nicht zersetzten Dämpfe sich condensiren können, und welche Vorlage mit den Gasauffang-, resp. Absorptionsapparaten in Verbindung steht. Die „Funkenröhre" besteht aus einer ziemlich langen, starkwandigen Glasröhre (ca. 40 Cm. lang und 1,0—1,5 Cm. lichter Weite), welche beiderseits mittelst Holzkorke verschlossen ist, durch welche die Dampf-Zu- und Ableitungsröhren sowie die Spitzen (stark vergoldete Kupferdrähte) hindurchgehen und also letztere leicht verstellbar sind.

Die „Funkenröhre" ist zum Entwicklungskolben etwas geneigt und an das sie tragende Stativ isolirt aufgehängt; sie wird behufs Erhitzen in ein langes trogförmiges Sandbad eingelegt, welches dann ebenfalls isolirt aufgehängt und von unten durch eine Reihe von Flammen erhitzt wird.

Vor dem Beginn des Versuches wird die Luft aus sämmtlichen Theilen des Apparates durch Kohlensäure vertrieben, weil diese letztere wie gesagt unter den Zersetzungsprodukten nicht auftritt und aus dem erhaltenen Gasgemenge leicht wieder entfernt werden kann.

Der von mir angewandte Aethyläther war rein. Die Bestimmung der gasförmigen Zersetzungsprodukte geschah nach den üblichen Methoden der Gasanalyse. Zur Erzeugung des Inductionsfunkenstromes diente mir eine grosse Ruhmkorff'sche Spirale; der inducirende Strom wurde von einer

Batterie, aus vier Bunsen'schen Elementen bestehend, geliefert; die Spannung des inducirten Stromes war ausreichend, um das Ueberspringen der Funken bei einem Spitzenabstand von 10—12 Cm. zu ermöglichen. Der Spitzenabstand in der „Funkenröhre" betrug bei meinen Versuchen 2,5—4,0 Cm.

Die Mengenverhältnisse der auftretenden gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden wiederholt bestimmt und ergaben für einzelne Versuche annähernde, aber, wie ja auch zu erwarten war, nicht genau übereinstimmende Resultate.

Ich führe hier die Resultate zweier solcher Untersuchungen der gasförmigen Zersetzungsprodukte an, ohne daraus bestimmte Schlüsse über den wahrscheinlichen Zerfall der Aetherdämpfe ziehen zu wollen.

	Gase, feucht aufgefangen, Zahlen in Vol.-Proc.	Gasproben I	Gasproben II
CO	Mit salz. Kupferchlorür	11,2	9,8
C_nH_n	Mit ammoniakal. Silberlösung . .	28,7	33,5
C_nH_{2n}	Mit Brom	6,7	6,1
H	Mit Palladium absorbirt	39,8	40,8
Rest	Nach der vorher angegebenen Behandlung des Gasgemenges .	14,1	10,8
	Summa	100	100

Beim Versuch II wurde der Rest nach der Absorption mit Palladium, welcher gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten konnte, auf dem Wege der Elementaranalyse durch Verbrennung mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohr untersucht, wobei das Gas mittelst conc. Schwefelsäure im Winkler'schen Schlangenapparat vollständig von Feuchtigkeit befreit war. Es zeigte sich dabei, dass ausser dem Methan, dessen Vorhandensein am wahrscheinlichsten war, noch andere Kohlenwasserstoffe mit niedrigerem Wasserstoffgehalt vorhanden waren.

So ergab sich:

Als Gewichtsverhältniss $H:C = 0{,}00695:0{,}0226$.

Also, als Atomverhältniss $H:C = 3{,}66:1$.

Bei einem weiteren Versuch wurden während der ganzen Dauer desselben in den Entwicklungskolben kleine Portionen (0,2—0,3 Ccm.) Luft zugeführt. Dabei blieben die Zersetzungs-

erscheinungen im wesentlichen dieselben wie bei den früheren Versuchen, jedoch konnte ich die Anwesenheit von Kohlensäure (ca. 1,5 %) constatiren; auch war die Kohlenstoffabscheidung scheinbar eine etwas geringere, und das Phänomen des Inductionsfunkens gestaltete sich in einer etwas anderen Weise. Explosionen fanden bei den geringen Luftmengen, welche von mir zugeführt wurden, nie statt.

Das bei der Zersetzung unter Luftzutritt gewonnene Gasgemenge wurde von Kohlensäure befreit und gab nach der Absorption mit Brom eine Volumenverminderung von 23 %.

Eine Analyse des übrigbleibenden Gasgemisches wurde in freundlichster Weise von Hrn. E. Schilling ausgeführt; sie ergab folgende Zusammensetzung in Vol.-Proc. ausgedrückt.

O	Mit pyrogallussaurem Kali	14,6
CO	Mit salzsaurem Kupferchlorür	5,5
H	Mit Palladium absorbirt	12,6
CH_4[1])	Nach Explosion unter Zusatz von Knallgas	6,4
N	Als Rest	60,9
	Summa	100,0

Ein Uebelstand ist zu betonen, welcher bei Anwendung von zu engen „Funkenröhren“ sich in unliebsamer Weise bemerkbar macht. Hat sich nämlich an den Glaswänden einmal Kohlenstoff abgeschieden, so bietet er dem Inductionsfunken Gelegenheit einen Weg mit kleinerem Widerstand zu wählen und es springen dementsprechend von den Spitzen in die Kohlenschicht Funken über. Die Funkenröhre wird an den Stellen, wo das geschieht, alsbald zersplittert und springt oft schon während des Versuches, stets aber nach Beendigung desselben, sogar beim sorgfältigen Abkühlen im Sandbade.

An diese experimentellen Resultate anknüpfend mögen mir einige theoretische Bemerkungen erlaubt sein.

Der Umstand, dass in den meisten Fällen neben der elektrischen Energie auch Wärmeenergie auftritt, resp. dass diese beiden Energien in einander übergeben können, scheint manche Forscher zur falschen Annahme geführt zu haben,

[1]) Resp. die dem Sumpfgas beigemengten Kohlenwasserstoffe + CH_4.

die zersetzende Kraft des Lichtbogens und des Inductionsfunkens lediglich als Resultat der hierbei auftretenden Wärme zu betrachten.

Eine derartige Ansicht spricht z. B. P. Truchot[1]) deutlich genug aus, indem er glaubt, durch seine Versuche einen weiteren Beweis für die Berthelot'sche Theorie der pyrogenen Zersetzung beibringen zu können.

Ebenso glauben die Gebrüder Cowles, denen wir in neuester Zeit die epochemachende Erfindung verdanken, die Reduktion des Aluminiums, Siliciums, Mangans, Bors u. s. w. aus den Oxydverbindungen dieser Metalle mit Anwendung ihres „Elektrischen Schmelzofens" auf trocknem Wege bewerkstelligt zu haben, dass es lediglich die hohe Temperatur ist, welche die sonst nicht erreichbare Reduction der genannten Metalle aus ihren Oxyden ermöglicht.[2])

Auf Grund zahlreicher Erfahrungen müssen wir aber einen Unterschied in den Bewegungszuständen der Wärme und denen der Elektricität annehmen, und sind daher beide Erscheinungen wesentlich verschiedener Natur (was sich am deutlichsten aus der Verschiedenheit der „thermischen" und „elektrochemischen" Aequivalente ersehen lässt).

Halten wir das fest, so erblicken wir in der ausserordentlichen Zersetzungsfähigkeit des Lichtbogens und des Inductionsfunkenstromes das Resultat der vereinigten Wirkungen der thermischen und der elektrischen Energien, welche Energien in den genannten Kraftquellen in besonders günstigen Verhältnissen neben einander auftreten.

Durch Steigerung der einen oder anderen der beiden Energien sind wir also im Stande, das zu einer gewissen Zersetzung nothwendige Verhältniss dieser Energien herzustellen. Für jede Zersetzung ist dieses Verhältniss natürlich eine constante Grösse, welche in zweiter Linie

[1]) A. a. O.

[2]) Näheres über das Verfahren von E. H. Cowles u. A. H. Cowles siehe Patentschriften D.R.P. Classe 40. Nr. 33,672 u. Nr. 84,730, sowie: „Lumiere electrique" 1886. 10, 462—464.

von anderen etwa auftretenden Energiearten abhängig sein kann (Magnetismus, Wirkung des Lichtes u. s. w.), und der Zustand einer chemischen Verbindung, welche einer solchen vereinigten Kraftwirkung ausgesetzt wird, ist ohne weiteres mit dem „kritischen Zustand" bei den Gasen zu vergleichen.

Es genügt z. B. eine kleine Steigerung der Temperatur bei der Zersetzung des Aetherdampfes durch den Inductionsfunkenstrom um eine Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung hervorzubringen, welche Zersetzung durch die im Inductionsfunken selbst vorhandene Quantitäten der thermischen und elektrischen Energie nicht bewerkstelligt werden kann u. s. w.

Zum Schluss möchte ich noch das Resultat eines Versuches über die:

Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch den Inductionsfunkenstrom

anführen, da ich über diesen Gegenstand in der betreffenden Literatur keine Angaben finden konnte, obwohl anzunehmen wäre, dass der Versuch ausgeführt worden ist.

Das Resultat war folgendes: Schwefelkohlenstoffdampf wird schon bei gew. Temperatur (resp. bei einer dem Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs naheliegenden Temperatur) ausserordentlich leicht in seine Elemente zersetzt, also genau in der Weise, wie das bei hohen Temperaturen der Fall ist.

Der Kohlenstoff scheidet sich in der Nähe der Spitzen als schöner, fast metallisch glänzender Spiegel ab; der Schwefel scheidet sich theils neben dem Kohlenstoff als feste Masse, theils in den weiteren Theilen der Funkenröhre als weisser Staub in seiner in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification ab.

Ich beabsichtige, die Einwirkung des Inductionsfunkerstromes auf Dämpfe organischer Verbindungen weiter zu studiren.

München, den 8. Juni 1886. Elektrochemisches Laboratorium an der kgl. techn. Hochschule.

Vermischte Notizen;

von

Dr. Joh. Walter.

1. Einführung von Amid (H_2N) mittelst Natriumamid.

Die von C. Loring Jackson und John F. Wing veröffentlichte Notiz „Ueber die direkte Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in die entsprechenden Amidoverbindungen“ [1]) mittelst Natriumamid veranlasst mich, hier einige Beobachtungen mitzutheilen, die, obgleich sie blos Vorversuche waren, doch auf einen günstigen Erfolg bei einer eigentlichen Untersuchung schliessen liessen. Ich habe mich mit diesem Gegenstande vor mehr als sechs Jahren beschäftigt; mein damals erfolgter Eintritt in die Technik nöthigte mich, dieses und vieles Andere liegen zu lassen.

Schon Beilstein und Geuther hatten im Verlaufe ihrer Arbeit über Natriumamid [2]) versucht, die NH_2-Gruppe im einfachen Austausch gegen Cl in das Chloräthyl einzuführen, aber ohne Erfolg; dieselben erhielten als Zersetzungsprodukte: Aethylen, Ammoniak und Chlornatrium. Dieses negative Resultat hat wohl bewirkt, dass seit einer längeren Reihe von Jahren die Einwirkung des Natriumamids auf andere Substanzen nicht wieder versucht wurde.

Bei meinen Versuchen war ich vom Bromäthyl ausgegangen und hatte dieses zunächst einmal am Rückflusskühler über Natriumamid längere Zeit gekocht. Die Einwirkung war hierbei gering; die im Absorptionsapparat hinter dem Kühler vorgelegte Salzsäure gab beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand, welcher keine Carbylaminreaction zeigte. Bei einem weitern Versuch wurde das Natriumamid im Verbrennungsrohr bis zum beginnenden

[1]) Ber. 19, 902.

[2]) Ann. Chem. 108, 88.

Schmelzen erhitzt, während ein trockner Wasserstoffstrom darüber geleitet wurde, welcher vorher das gelinde erwärmte Bromäthyl passirte. Beim Austritt aus der Röhre gingen die Gase durch einen Waschapparat[1]) mit verdünnter Salzsäure; der Verdampfungsrückstand der letzteren zeigte sehr starke Carbylaminreaction, welche die Bildung eines Amins beweist. Auch als ich bei einem andern, sonst in gleicher Weise ausgeführten Versuche statt Bromäthyl — Brombenzol anwendete, zeigte der, beim Verdampfen der vorgelegten Salzsäure bleibende Rückstand recht deutliche Carbylaminreaction; dieser letztere Versuch war mit nur wenig Natriumamid ausgeführt worden, weshalb ich auch die nähere Prüfung auf Anilin nicht ausführen konnte.

Amine bilden sich also bei diesen Reactionen mit Natriumamid; doch sind vielleicht diese Amine nicht einmal durch direkte Umsetzung, sondern blos secundär entstanden, indem das, bei sonst stattfindender Zersetzung gebildete Ammoniak auf das Bromäthyl einwirkt, was bei der angewandten Temperatur leicht möglich wäre. Wie schon gesagt waren dies blos Vorprüfungen, und es war mir nicht möglich, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

2. Zur Verwendung des Phosphorsäureanhydrids.

Wer im Laboratorium in den Fall kommt, diese Substanz zum Trocknen von Gasen oder sonst anzuwenden, wird wohl öfters durch die sehr voluminöse Form des Anhydrids behindert sein. Durch Zusammenpressen kann das Phosphorsäureanhydrid viel handlicher gemacht werden; man führt dies in der Weise aus, dass man über den Hals des Aufbewahrungsglases eine Kautschukkappe zieht, durch deren mittlere Oeffnung ein Porzellanpistill oder einen unten verbreiterten Glasstab (Fuss eines Reagirkelches, an einem genügend starken Glasstab befestigt) steckt, und mit diesem das P_2O_5 zusammendrückt, bis dasselbe einen genügend festen Kuchen am Boden des Glases bildet. Aus

[1]) Von der Form, welche ich in Dingler's polyt. Journ. 1884, 251, 368 beschrieben habe.

dieser Scheibe sticht man mittelst eines Korkbohrers oder einer diesem ähnlichen, aber etwas längeren, dünnwandigen Metallröhre kurze Stäbchen heraus, die man mit einem entsprechend dicken Glasstabe wieder aus der Röhre stösst, entweder in ein anderes Aufbewahrungsgefäss oder besser gleich in den Trockenapparat, die Einschmelzröhre etc., wo das Anhydrid Verwendung finden soll. Die geringe Menge bei dieser Operation aufgenommener Metallsubstanz schadet für gewöhnlich nichts.

Wenn eine Fabrik chemischer Präparate das Phosphorsäureanhydrid in dieser comprimirten Form in den Handel bringen wollte, könnte diese Pressung durch eine vollkommenere Einrichtung leicht so ausgeführt werden, dass die Substanz überhaupt mit keinem angreifbaren Metall in Berührung kommt. Jeder würde sich dann dieser compakteren Form wohl lieber bedienen, als der Flocken.

3. Ueber ein Vorkommen des Acridins.

Die Chemiker, welche sich in der Technik mit der Fabrikation des Diphenylamins beschäftigen, werden wohl auch das Produkt bemerkt haben, welches beim Destilliren des Roh-Diphenylamins zuletzt übergeht, nicht mehr weiss und fest, sondern gelb und schmierig ist. Da sich dieser Rückstand besonders dadurch charakterisirt, dass er auf weichere Hautstellen sehr reizend einwirkt, so vermuthete ich Acridin in demselben, was sich auch bei einer näheren Prüfung bestätigt hat. Das Destillat wurde zunächst mit concentrirter Salzsäure erwärmt, dann viel kaltes Wasser hinzugefügt, die Lösung von den abgeschiedenen schmierigen Substanzen abgezogen und mit Natronlauge fractionirt gefällt. Diejenigen Abscheidungen, welche beim Stehen über Nacht fest wurden, behandelte ich mit verdünnter Schwefelsäure und versetzte diese Lösung mit einer solchen von Natriumbichromat, wobei Acridin als Chromat ausfällt und verunreinigende Substanzen zum Theil oxydirt werden. Aus dem abfiltrirten, gut gewaschenen und schliesslich mit Ammoniak zersetzten Niederschlage wurde das Acridin mit kochendem Wasser ausgezogen.

Obgleich hierzu grosse Flüssigkeitsmengen erforderlich sind, so war dafür die beim Erkalten in Blättchen sich abscheidende Substanz schon fast reines Acridin. Es genügte die Ueberführung in das schwefligsaure Salz und Zersetzung desselben, um ein ganz reines Präparat mit allen dem Acridin zukommenden Eigenschaften zu erhalten.

Wie entsteht das Acridin bei der Diphenylaminfabrikation? Ich glaube, dass hierbei die von Gräbe[1]) aufgefundene Acridinsynthese aus o-Tolylphenylamin statt findet. Auch das reinste Anilin des Handels enthält sicher geringe Mengen der Toluidine, welche bei der Verarbeitung, wie sie hier geschieht, in die Ditolylamine und Phenyltolylamine übergehen, von welchen das Orthophenyltolylamin unter Abspaltung von 2 At. Wasserstoff Acridin bildet, welches sich schliesslich in den Rückständen concentrirt und dadurch bemerkbar wird.

Basel, im Mai 1886.

Ueber die Elektrolyse der normalen Capronsäure mit Wechselströmen[2]);

von

E. Drechsel.

Vor etwa zwei Jahren theilte ich in einer Abhandlung über Elektrolysen und Elektrosynthesen[3]) mit, dass bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Phenol, schwefelsaurer und doppeltkohlensaurer Magnesia mit Wechselströmen und Platinelektroden neben der erwarteten Phenolätherschwefelsäure auch noch eine Anzahl anderer Substanzen entsteht, nämlich Hydrochinon, Brenzcatechin, γ-Diphenol

[1]) Ber. 17, 1870.

[2]) Aus den Berichten der K. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften (Sitzung am 2. Mai 1886) vom Verf. mitgetheilt. (D. Red.)

[3]) Dies. Journ. [2] 29, 229.

und eine Reihe ein- und zweibasischer Säuren mit abnehmendem Kohlenstoffgehalte. Ich sprach dabei die Vermuthung aus, dass alle diese Säuren aus einer einzigen, aus dem Phenol unmittelbar entstandenen, ein- oder zweibasischen Säure mit 6 At. Kohlenstoff im Molekül ($C_6H_{12}O_2$ oder $C_6H_{10}O_4$) durch stufenweise Verbrennung hervorgehen könnten. War diese Annahme richtig, so stand zu erwarten, dass durch Elektrolyse mit Wechselströmen aus Normalcapronsäure $C_6H_{12}O_2$ oder Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ dieselben Säuren hervorgehen würden, welche ich auch aus dem Phenol erhalten hatte, nämlich Valeriansäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Malonsäure; ich habe deshalb diesen Versuch angestellt und bin dabei von der (normalen) Gährungscapronsäure ausgegangen, einerseits weil diese leichter in grösserer Menge zu beschaffen war als Adipinsäure, und andererseits, weil man voraussetzen konnte, dass sich aus derselben auch Adipinsäure bei dem Versuche bilden werde.

Die zu den unten beschriebenen Versuchen benutzte Säure wurde aus käuflicher Gährungscapronsäure nach dem Verfahren von Lieben abgeschieden, indem die rohe Säure zunächst fractionirt, und der über 170° übergehende Antheil durch oftmals wiederholtes Ausschütteln mit Wasser von Buttersäure befreit wurde. Die gewaschene Säure wurde sodann wiederholt fractionirt und die zwischen 202° und 203° siedende Portion gesondert aufgefangen. Zur Prüfung auf ihre Reinheit wurde ein Theil der Säure in das Kalisalz verwandelt, und dessen Lösung in vier Fractionen mit Silberlösung gefällt, wobei in der Mutterlauge nur eine Spur organischer Säure zurückblieb; die vier Silbersalze zeigten ganz gleiche Beschaffenheit und wurden von Hrn. Dr. F. Hundeshagen auf ihren Silbergehalt untersucht:

I. 1,8642 Grm. Substanz gaben 0,8978 Grm. Ag (kleiner Verlust) = 48,16% Ag.

II. 1,7447 Grm. Substanz gaben 1,1225 Grm. AgCl = 0,84481 Grm. Ag = 48,42% Ag.

III. 1,8594 Grm. Substanz gaben 1,1974 Grm. AgCl = 0,90118 Grm. Ag = 48,47% Ag.

IV. 1,1964 Grm. Substanz gaben 0,7738 Grm. AgCl = 0,58237 Grm Ag = 48,68% Ag.

Der Silbergehalt aller vier Fractionen ist demnach gleich und stimmt mit demjenigen des capronsauren Silbers (48,43%) genügend überein, um die Abwesenheit niederer Fettsäuren zu beweisen. Will man indessen das geringe Plus bei Fraction IV als ausserhalb der Fehlergrenzen liegend betrachten, so würde man allerdings daraus auf die Anwesenheit einer geringen Menge niederer Fettsäuren (z. B. ca. 1% Valeriansäure im Ganzen) schliessen müssen; allein da, wie weiter unten noch gezeigt werden wird, aus der benutzten Capronsäure nach dem Versuche nicht immer niedere Fettsäuren abgeschieden werden konnten, während dies im Hauptversuche leicht gelang, so halte ich die Annahme, dass die zu meinen Versuchen benutzte Capronsäure frei von niederen Homologen war, für völlig gerechtfertigt, und dies um so mehr, als zu dem zweiten Versuche, welcher am weitesten durchgeführt wurde, die vom ersten Versuche wiedergewonnene und von den entstandenen Produkten möglichst befreite Säure benutzt wurde. Ueberdies wird man sehen dass die etwaige Gegenwart von Spuren niederer Fettsäuren ganz ohne Bedeutung für das Hauptresultat meiner Versuche ist.

Der Hauptversuch, der allein ausführlich beschrieben werden soll, wurde folgendermassen ausgeführt. Als Stromquelle diente dieselbe Wechselstrommaschine von Siemens und Halske, welche auch bei den früheren Untersuchungen benutzt worden war; als Elektroden wurden aber nicht, wie früher, 6 zu je dreien gekuppelte grosse Platinbleche angewandt, sondern nur 2, weil sich herausgestellt hatte, dass unter diesen Umständen gerade eine schwache Gasentwicklung durch die Ströme hervorgebracht wurde. Die elektrolysirte Lösung enthielt in 3 Lit. 200 Grm. Capronsäure als Magnesiasalz und war ausserdem mit doppeltkohlensaurer Magnesia so ziemlich gesättigt; sie wurde in vier Portionen getheilt, deren jede ca. 80 Stunden lang elektrolysirt wurde. Anfangs entstand eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, die aber allmählich schwächer wurde und später nur dann noch bemerklich war, wenn die Flüssigkeit sich in Folge mangelhafter Kühlung stark erwärmte. Das Gas enthielt nur

Kohlensäure und Wasserstoff, aber weder Sauerstoff noch Kohlenwasserstoffe, auch konnte während der ganzen Dauer der Elektrolyse weder die Entstehung öliger, noch riechender Substanzen beobachtet werden; diese Thatsache ist um so bemerkenswerther, als bei der gewöhnlichen Elektrolyse einer Lösung von capronsaurer und doppeltkohlensaurer Magnesia sofort ein stark riechendes Oel in beträchtlicher Menge sich ausscheidet. Die Temperatur der Lösung betrug etwa 30° bis 40°, und stieg nur selten bis auf etwa 50°—60° an. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die erhaltene Lösung von einer sehr geringen Menge Platinmohr abfiltrirt, und im Scheidetrichter vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis keine Trübung mehr entstand; die abgeschiedene Capronsäure wurde zweimal mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt, und sodann die Waschwässer mit der Mutterlauge vereinigt. In dieser Flüssigkeit mussten alle durch die Elektrolyse gebildeten flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren nebst Capronsäure (welche in Wasser durchaus nicht ganz unlöslich ist) enthalten sein; um die ersteren abzutrennen, wurde zunächst das Ganze im Wasserdampfstrome destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte.

A) Untersuchung des Destillates auf flüchtige Säuren. Dasselbe wurde zunächst mit Soda alkalisch gemacht und eingedampft; der Rückstand wurde sodann in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Capronsäure einmal tüchtig mit Wasser ausgeschüttelt, das Waschwasser mit der Mutterlauge vereinigt und auf $^1/_3$ abdestillirt. Das Destillat wurde hierauf mit Barytwasser neutralisirt, mit Kohlensäure behandelt, gekocht, filtrirt und fractionirt mit Silberlösung gefällt.

Die I. Fraction wurde sehr geringfügig gemacht, da sich dieselbe in der Hitze schnell schwärzte (Ameisensäure?); die folgenden Niederschläge zeigten dieses Verhalten nicht. Dieselben waren krystallinisch, wurden sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen auf ihren Silbergehalt untersucht.

Fraction II. 0,2252 Grm. wurden nach dem Erhitzen auf 110°—115° (wobei oberflächliche Bräunung eintrat) mit etwas Alkohol und Wasser befeuchtet, dann durch verdünnte Salzsäure zersetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, Rückstand nochmals mit etwas

Königswasser erhitzt, getrocknet und geschmolzen; erhalten wurden: 0,1453 Grm. AgCl = 0,1 094 309 Ag = 43,59 %.

Fraction III. 0,3396 Grm. hinterliessen bei vorsichtigem Glühen 0,1715 Grm. Ag = 50,50 %.

Fraction IV. 0,3350 Grm. hinterliessen 0,1755 Grm. Ag = 52,39 %.

Fraction V. 0,2610 Grm. hinterliessen 0,1405 Grm. Ag = 53,83 %.

Fraction VI. 0,2015 Grm. hinterliessen 0,1105 Grm. Ag = 54,84 %.

Aus der Mutterlauge konnte keine zur Analyse ausreichende Menge Silbersalz mehr erhalten werden; die in Freiheit gesetzte Säure roch nach Buttersäure, war in Wasser löslich und konnte aus dieser Lösung durch $CaCl_2$ nicht abgeschieden werden. Aus den oben mitgetheilten Silberbestimmungen ergiebt sich, dass ausser Capronsäure noch Valeriansäure und Buttersäure vorhanden waren, deren Silbersalze 51,67 %, resp. 55,38 % Ag enthalten.

B) Untersuchung des Rückstandes auf mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren. Die von den Fettsäuren befreite Lösung wurde zunächst auf etwa das halbe Volumen abdestillirt, der Rückstand nach dem Erkalten 8 Mal mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge vereinigt, und der Aether abdestillirt. Der wässrige Rückstand wurde weiter auf dem Wasserbade eingedampft, wobei schliesslich ein Syrup zurückblieb, welcher nur theilweise nach und nach krystallisirte und sich in Wasser mit Hinterlassung eines Oeles löste. Dieses Verhalten deutete darauf hin, dass in der Flüssigkeit ursprünglich eine Oxysäure vorhanden war, welche sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade in ihr Lacton verwandelte. Für diese Auffassung sprach auch noch der Umstand, dass das erwähnte Oel sich beim Kochen mit viel Wasser am Rückflusskühler fast völlig löste und bei nachfolgender Destillation unter Zusatz eines Stückchens Marmor mit den Wasserdämpfen in geringer Menge flüchtig war; die kochende Lösung wurde von etwas Harz abfiltrirt, kochend mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht, mit Kohlensäure neutralisirt, wieder gekocht und von dem Niederschlage abfiltrirt.

a) Der Niederschlag wurde ausgewaschen, längere Zeit mit einer Lösung von Kupferchlorid gekocht (um Kalk- und Barytoxalat zu zersetzen), sodann wieder ausgewaschen,

in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entkupfert, filtrirt, eingedampft; auf Zusatz von essigsaurem Ammon und $CaCl_2$ zu der kochenden Lösung entstand ein krystallinischer, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, der sich leicht in warmer verdünnter Salzsäure löste, mithin aus oxalsaurem Kalk bestand.

b) Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft; dabei schied sich ein krystallinisches Salz unlöslich aus, während ein amorphes Salz in der syrupdicken Mutterlauge gelöst blieb. Das Gemenge wurde zunächst mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich das amorphe und auch ein Theil des krystallinischen Salzes leicht löste.

1. Der unlösliche Theil wurde mit kaltem und heissem Wasser ausgewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die rückständige gelbliche Krystallmasse wurde in Wasser gelöst, heiss durch einen Tropfen Chlorbaryum von einer Spur Schwefelsäure befreit, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Chlorbaryumlösung auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei schied sich ein sehr schwer lösliches Barytsalz krystallinisch ab, welches mit kaltem Wasser so lange gewaschen wurde, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Silberlösung nur noch einen geringen, in Salpetersäure völlig löslichen Niederschlag gab, dessen Menge beim weiteren Auswaschen sich nicht mehr verringerte. Da der bernsteinsaure Baryt in Wasser nicht völlig unlöslich ist und die Menge des Salzes nur noch sehr gering war, wurde das Auswaschen unterbrochen und das Salz auf seinen Barytgehalt untersucht.

0,3353 Grm., bei 110°—115° getrocknet, hinterliessen beim vorsichtigen Glühen 0,2563 Grm. $BaCO_3$ = 0,17824 Grm. Ba = 53,16 %.

Bernsteinsaurer Baryt enthält 54,15 % Ba, das untersuchte Salz war demnach noch nicht völlig rein gewesen, hatte vielmehr noch etwas adipinsaures Salz (s. u.) enthalten.

2. Die von b) 1. abfiltrirten Lösungen wurden eingedampft, wobei sich nach einiger Zeit wieder ein krystallinisches Sals (α) in beträchtlicher Menge abschied, welches

nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet wurde. Die Gesammtmenge desselben betrug 1,5350 Grm., und verlor bei 120° 0,0985 Grm. an Gewicht (= 6,42%); der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit etwas Salzsäure angesäuert und mit Schwefelsäure gefällt, wobei 1,1596 Grm. $BaSO_4$ = 0,681825 Grm. Ba = 47,46% Ba (für trocknes Salz) erhalten wurden. Das Filtrat vom $BaSO_4$ wurde zur Krystallisation verdampft, die Krystalle in kaltem Aether gelöst, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Barytwasser neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei schied sich das Barytsalz wiederum krystallinisch aus; es wurde dann durch Zusatz von kaltem Wasser gelöst, filtrirt und mit absolutem Alkohol gefällt; der anfangs amorphe Niederschlag wurde bald krystallinisch, wurde dann abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Er wog 1,0030 Grm., verlor aber beim Erhitzen auf 120° nur 0,0130 Grm. = 1,29% an Gewicht; der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und heiss wie oben mit Schwefelsäure gefällt, lieferte 0,8053 Grm. $BaSO_4$ = 0,4735 Grm. Ba = 47,83% Ba (für trockne Substanz). Da auch dieses Salz offenbar noch nicht rein gewesen war, so wurde die vom $BaSO_4$ abfiltrirte Lösung durch Erwärmen mit etwas überschüssiger Silberlösung vom Chlor befreit, und das Filtrat mit Ammoniak fast ganz neutralisirt; dabei entstand ein krystallinischer Niederschlag (1), aus dessen Mutterlauge durch Zusatz von mehr Silberlösung ein ganz ähnlicher Niederschlag (2) gefällt wurde; aus dem Filtrat wurde noch eine geringe Menge eines ebensolchen Niederschlags erhalten. Die Silberbestimmungen führten zu folgenden Resultaten:

(1) 0,4956 Grm. verloren bei 110°—120° unter schwacher Gelbfärbung nur 0,0029 Grm. (0,58%) an Gewicht; der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt, lieferte 0,3830 Grm. AgCl und 0,0019 Grm. Ag, in Summa also 0,290352 Grm. Ag = 58,93% (für Trockensubstanz).

(2) 0,4710 Grm. verloren bei 110°—120° nur 0,0005 Grm. an Gewicht, und lieferten, wie (1) behandelt, 0,3655 Grm. AgCl und 0,0024 Grm. Ag, in Summa also 0,27767 Grm. = 59,02% (für Trockensubstanz).

Beide Salze sind demnach als identisch zu betrachten.

Die Filtrate von den Chlorsilberniederschlägen wurden nun auf dem Wasserbade völlig von Salzsäure befreit, der krystallinische Rückstand vorsichtig in einem Probirröhrchen geschmolzen und nach dem Erkalten mit kaltem Aether extrahirt, wobei eine Spur einer braunen Schmiere ungelöst blieb. Die Aetherlösung hinterliess beim Verdunsten eine schön in Blättern krystallisirende Säure, welche mit etwas Aether gewaschen und dann bei 120° getrocknet wurde; dieselbe war fast ganz rein weiss. Sie schmolz bei 148°—149° und erstarrte wieder bei ca. 145°; die Analyse ergab folgende Werthe:

0,1005 Grm. im Schiffchen verbrannt lieferten: 0,0623 Grm. H_2O = 0,006922 . . H = 6,89 %, und 0,1866 Grm. CO_2 = 0,050891 C = 50,64 %.

Die Eigenschaften der freien Säure und ihres Barytsalzes stimmen mit denjenigen der Adipinsäure überein, welche bei 148°—149° schmilzt und deren Barytsalz nach Dieterle und Hell[1]) in heissem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem; dagegen weichen die von mir erhaltenen analytischen Daten von den für Adipinsäure und deren Salze berechneten etwas ab. Diese Säure enthält 49,31 % C und 6,85 % H; das Barytsalz enthält 48,75 % Ba, und das Silbersalz 60,00 % Ag. Da meine Analysen zu wenig Ba und Ag, aber zuviel C ergeben haben, so scheint es, als ob meiner Säure eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Säure beigemengt gewesen sei, welche durch die Reinigungsversuche nicht abgeschieden werden konnte. Trotzdem kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die von mir erhaltene Säure wirklich Adipinsäure war.

β) Die von *α*) abfiltrirte Lösung wurde mit den Waschflüssigkeiten zusammen abgedampft, wobei sich noch etwas adipinsaurer Baryt ausschied, von diesem abfiltrirt und zur Trockne gebracht. Dieser Rückstand wurde fein zerrieben und zweimal mit absolutem Alkohol ausgekocht; da dieser aber nur sehr wenig aufnahm, so wurde das Salz in 10 Ccm. Wasser gelöst, mit 90 Ccm. absolutem Alkohol versetzt,

[1]) Ber. 17, 2222.

gekocht, filtrirt, und diese Procedur wiederholt, bis der Alkohol fast nichts mehr aufnahm.

Die alkoholischen Lösungen hinterliessen beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen amorphen, glasigen Rückstand, welcher sich leicht in absolutem Alkohol löste und aus dieser Lösung durch Aether harzartig gefällt wurde. Da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass das entsprechende Silbersalz in heissem Wasser leicht löslich war, so wurde die Gesammtmenge des Barytsalzes in heissem Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt; leider färbte sich der Niederschlag alsbald braun und löste sich nicht mehr völlig in verdünnter Salpetersäure auf. Das Filtrat wurde mit Ammoniak fast ganz neutralisirt und setzte beim Erkalten ein schmutzigweisses krystallinisches Salz ab, welches abfiltrirt und dann aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. So gereinigt, war dieses Silbersalz weiss, krystallinisch, und nach dem Trocknen im Exsiccator durch Wasser nur sehr schwer benetzbar. Eine Silberbestimmung ergab:

0,1588 Grm. im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknetes Salz wurden auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure zersetzt und lieferten: 0,0909 Grm. AgCl und 0,00354 Grm. Ag = 0,07197 Grm. Ag = 45,32 %.

Für oxycapronsaures Silber berechnet sich der Silbergehalt zu 45,19 %; da der gefundene Silbergehalt mit diesem sehr gut übereinstimmt, so ist die Annahme, dass die Säure des analysirten Silbersalzes eine Oxycapronsäure (und zwar vermuthlich ε-Oxycapronsäure) gewesen, wohl völlig gerechtfertigt. Die Mutterlauge des soeben beschriebenen Silbersalzes enthielt noch organische Säuren, doch konnten dieselben, ihrer geringen Menge wegen, nicht mehr isolirt werden.

Aus den letzten alkoholischen Auszügen des Gemenges der Barytsalze wurde eine kleine Menge (0,0540 Grm.) eines Silbersalzes erhalten, dessen Säure krystallisirte und welches 0,0845 Grm. AgCl = 0,025965 Grm. Ag = 48,08 % lieferte; dieser Silbergehalt stimmt genau mit dem für oxyvaleriansaures Silber berechneten (48,00 % Ag) überein, doch darf man diesem Befunde wegen der so geringen Menge der analysirten Substanz keine allzugrosse Bedeutung beimessen.

γ) Der nach dem Behandeln mit Alkohol verbliebene Rückstand löste sich sehr leicht in Wasser; die Lösung schied beim Erhitzen noch ziemliche Mengen von α ab, behufs deren Entfernung dieselbe zunächst mit Wasser verdünnt und dann so lange mit kleinen Mengen absoluten Alkohols versetzt wurde, als der an der Oberfläche entstehende dicke klebrige Niederschlag sich beim Umschütteln noch löste, und bis die geschüttelte Flüssigkeit plötzlich fast klar erschien; hierzu war ca. $^1/_3$ Vol. Alkohol erforderlich gewesen. Die klare Lösung hinterliess beim Eindampfen einen theils krystallinischen, theils amorphen, gummiartigen Rückstand; derselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung kochend mit einem möglichst geringen Ueberschusse von schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, filtrirt und eingedampft. Dabei schied sich eine ziemliche Menge eines krystallinischen, schwer löslichen Zinksalzes aus; dasselbe war wasserfrei und gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

0,1345 Grm. wurden im offenen Rohre im Schiffchen sehr langsam verkohlt, dann im Sauerstoffstrom verbrannt, und lieferten: 0,0448 Grm. H_2O = 0,004978 Grm. H = 3,70%; 0,1545 Grm. CO_2 = 0,042186 Grm. C = 31,33%, und 0,0530 Grm. ZnO = 0,04253 Grm. Zn = 31,62%.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine einfache Formel berechnen, sie deuten aber (unter der Voraussetzung, dass etwas Zink verloren gegangen) auf ein Gemenge von adipinsaurem (1 Th.) und glutarsaurem (5,57 Th.) Zinkoxyd hin, welches 31,36% C, 3,20% H und 32,97% Zn enthalten würde. Das noch vorhandene Zinksalz wurde daher wieder ins Barytsalz verwandelt, die mit Salzsäure angesäuerte Lösung desselben im Schwarze'schen Apparate mit Aether extrahirt, und die Aetherlösung verdunstet. Die rückständige Säure krystallisirte, aber das aus derselben dargestellte Barytsalz trocknete wieder nur zum Gummi ein, in welchem sich erst nach längerem Stehen einige Krystallwärzchen zeigten. Dasselbe wurde wieder in Wasser gelöst und in zwei Fractionen mit Silberlösung gefällt; der erste Niederschlag liess unter dem Mikroskope Wärzchen, grössere Nadeln und runde Täfelchen erkennen und wurde nicht weiter untersucht, der zweite Niederschlag bildete ebenfalls Nadeln und hatte ein homo-

genes Aussehen. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,1389 Grm. Salz, im Schiffchen verbrannt, gaben: 0,0958 Grm. CO_2 = 0,02599 Grm. C = 18,71 %; 0,0245 Grm. H_2O = 0,002722 Grm. H = 1,96 %, und 0,0838 Grm. Ag = 60,33 %.

Diese Zahlen stimmen fast ganz genau auf ein Gemenge gleicher Moleküle adipinsauren und glutarsauren Silbers, für welches sich berechnet: 18,69 % C, 1,98 % H und 61,19 % Ag. Diese Uebereinstimmung ist jedenfalls genügend gross, um die Anwesenheit der Glutarsäure in dem analysirten Salze als nachgewiesen betrachten zu können.

Die Mutterlauge des beschriebenen Zinksalzes schied beim weiteren Eindampfen noch eine kleine Menge desselben ab; das Filtrat von demselben wurde mit Alkohol versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand. Dieser löste sich nicht mehr völlig in Wasser; die filtrirte Lösung hinterliess beim Eindampfen einen leichtlöslichen Syrup und ein in Wasser sehr schwer lösliches, in sechsseitigen Täfelchen krystallisirendes Salz (glutarsaures Zink?), daneben auch noch Nädelchen. Die alkoholische Lösung dagegen hinterliess einen kleinen, krystallinischen Rückstand, in welchem sich unter dem Mikroskope Körner und rhombische Blätter erkennen liessen. Die Menge aller dieser Rückstände war für eine weitere Untersuchung viel zu gering, wie denn überhaupt die Gesammtmenge aller bei dem Versuche gewonnenen Säuren nur ein paar Gramm betragen hatte. Dieser Umstand im Vereine mit dem anderen, dass scharfe Trennungsmethoden für die gefundenen Säuren überhaupt noch nicht bekannt sind, erklärt auch, warum bei den angestellten Analysen keine besser stimmenden Resultate erhalten werden konnten.

Wendet man zur Elektrolyse nicht eine Lösung des Magnesiasalzes, sondern eine solche des Kalisalzes an, so scheinen die beschriebenen Säuren in noch viel geringerer Menge zu entstehen; Herr Dr. F. Hundeshagen konnte wenigstens in einem derartigen Versuche (50 Grm. Capronsäure als Kalisalz in ca. 700 Ccm. Wasser gelöst und 60^h lang zwischen sechs Platinplatten elektrolysirt) gar keine

niederen Fettsäuren[1]) und nur Spuren nicht flüchtiger Säuren nachweisen.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich also, dass, ebenso wie in meinen früheren Versuchen, auch bei der Elektrolyse der capronsauren Magnesia mit Wechselströmen nicht dieselben Produkte entstehen, wie bei der Elektrolyse mit gleichgerichteten Strömen; an deren Stelle treten vielmehr 1. niedere Fettsäuren (Valeriansäure, Buttersäure), 2. Oxyfettsäuren (Oxycapronsäure), und 3. zweibasische Säuren (Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure) auf. Ausser den genannten sind sicher auch noch andere Säuren vorhanden, welche aber wegen ihrer geringen Menge und des Mangels an guten Trennungsmethoden nicht mit Sicherheit erkannt werden konnten; immerhin dürfte die Annahme nicht zu gewagt sein, dass dieselben den nämlichen Reihen angehören, und zwar deren kohlenstoffärmste Glieder sind.

Die Frage, wie diese Säuren aus der Capronsäure[2]) entstehen, ist leicht zu beantworten; schwieriger die andere, warum die Elektrolyse mit Wechselströmen so ganz anders wirkt, als die gewöhnliche Elektrolyse. Die Bildung der eben genannten Säuren aus Capronsäure erfolgt einfach auf dem Wege der fortschreitenden Oxydation, ein Vorgang, der sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen lässt:

1. $CH_3.(CH_2)_4.CO.OH+O = CH_2(OH).(CH_2)_4.CO.OH$
2. $CH_2(OH).(CH_2)_4.CO.OH+O_2=CO.OH.(CH_2)_4.CO.OH+H_2O.$

Aus der einbasischen Fettsäure entsteht zunächst die entsprechende Oxysäure, und aus dieser die zweibasische Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen. Wird diese weiter oxydirt, so zerfällt sie in Kohlensäure und eine Oxysäure, welche ein Atom Kohlenstoff weniger enthält:

3. $CO.OH.(CH_2)_4.CO.OH + O = CO_2+CH_2(OH).(CH_2)_3.CO.OH.$

Durch mehrmalige Wiederholung desselben Vorgangs entstehen kohlenstoffärmere Säuren:

[1]) Die letzten Silberfractionen, welche die niederen Fettsäuren hätten enthalten müssen, zeigten einen Silbergehalt von 48,49 % und 48,31 %; capronsaures Silber enthält 48,43 % Ag.

[2]) Die Bildungs- und Zersetzungsgleichungen sind im Folgenden der grösseren Einfachheit und Uebersichtlichkeit halber für Capronsäurehydrat statt für capronsaure Magnesia gegeben.

4. $CH_3(OH).(CH_2)_3.CO.OH + O_2 = CO.OH.(CH_2)_3.CO.OH + H_2O$
5. $CO.OH.(CH_2)_3.CO.OH + O = CO_2 + CH_2(OH).(CH_2)_3.CO.OH$
6. $CH_2.(OH).(CH_2)_3.CO.OH + O_2 = CO.OH.(CH_2)_3.CO.OH + H_2O$
7. $CO.OH.(CH_2)_3.CO.OH + O = CO_2 + CH_2(OH)CH_2.CO.OH$
8. $CH_2(OH).CH_2.CO.OH + O_2 = CO.OH.CH_2.CO.OH + H_2O$
9. $CO.OH.CH_2.CO.OH + O = CO_2 + CH_2(OH).CO.OH$
10. $CH_2(OH).CO.OH + O_2 = CO.OH.CO.OH + H_2O$
11. $CO.OH.CO.OH + O = 2CO_2 + H_2O.$

Nur die Bildung der niederen Fettsäuren wird als eine Reduction der Oxysäuren aufzufassen sein:

12. $CH_2(OH)(CH_2)_3.CO.OH + H_2 = CH_3.(CH_2)_3.CO.OH + H_2O$ u.s.w.,

und die so entstandenen Säuren werden dann jedenfalls auch wieder nach Analogie der Capronsäure zersetzt. Im Grossen und Ganzen handelt es sich also hier um eine fortschreitende Oxydation, und diese ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie ganz allmählich und stufenweise erfolgt — ein Kohlenstoffatom nach dem anderen wird aus der ursprünglichen Substanz herausgenommen und zu Kohlensäure verbrannt, und ebenso der Wasserstoff zu Wasser.

Bei Beantwortung der zweiten Frage: warum nämlich die Elektrolyse der Capronsäure mit Wechselströmen ganz andere Produkte liefert als die gewöhnliche Elektrolyse, zeigen sich einige Schwierigkeiten. Einerseits mues man jedenfalls annehmen, dass der galvanische Strom auf den Elektrolyten stets in derselben Art und Weise einwirkt, gleichgültig in welcher Richtung er diesen durchfliesst; aber andrerseits stehen die durch Wechselströme erzeugten Produkte in keiner Beziehung zu den Produkten der gewöhnlichen Elektrolyse, sie lassen sich aus letzteren nicht unmittelbar ableiten, und müssen besonderen Vorgängen entspringen. Um zu einer annehmbaren Vorstellung über die Natur dieser Vorgänge zu gelangen genügt es, gewisse Voraussetzungen zu machen, welche auch schon früher gemacht worden sind, nämlich die, dass die durch den Strom erzeugten Jonen nicht sofort weiter zerfallen, sondern erst nach Ablauf einer gewissen Zeit, ferner dass die Jonen Polarität besitzen und infolge dessen durch den Strom gerichtet werden, ähnlich wie ein Magnet, und endlich, dass diese Richtung durch den Strom nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse, wenn auch kleine Zeit bean-

sprucht. Unter diesen Voraussetzungen kommt man zu folgenden Vorstellungen: Zunächst erfolgt die Zersetzung der Capronsäure (resp. ihres Magnesiasalzes) ganz wie gewöhnlich in die Jonen H (resp. Mg) und $O.CO.(CH_2)_4.CH_3$; letzteres ist negativ polar, und zwar ist die Atomgruppe O.CO der Sitz des Poles. Lässt man nun die allgemein übliche Annahme, dass die einzelnen Atome im Molekül der normalen Fettsäuren eine kettenförmige Anordnung, die Moleküle selbst also eine längliche Gestalt besitzen, gelten, so werden sich unter dem Einflusse des Stromes alle diese Jonen mit dem O.CO-Ende senkrecht auf die Fläche der Anode stellen:

$$+ \left| \begin{array}{llll} \overset{-}{O}.CO(CH_2)_4.CH_3 & \overset{+}{H} & \overset{-}{O}.CO(CH_2)_4.CH_3 & \overset{+}{H} \\ O.CO(CH_2)_4.CH_3 & H & O.CO(CH_2)_4.CH_3 & H \end{array} \right| -$$

Behält der Strom seine Richtung bei, so kommen alle Jonen in dieser Stellung an, und nach Ablauf einer gewissen Zeit zersetzen sich je zwei nach der Gleichung: $2O.CO.(CH_2)_4.CH_3 = 2CO_2 + C_{10}H_{22}$, man erhält also die Produkte der gewöhnlichen Elektrolyse. Kehrt aber der Strom, bevor diese Zersetzung eintritt, seine Richtung um (und ich will hier darauf hinweisen, dass in meinem Versuche der Polwechsel ca. 70 Mal in einer Secunde erfolgte) so erfahren die Jonen eine Drehung um 180°, und die Wirkung des ersten Stromes wird aufgehoben:

$$- \left| \begin{array}{llll} CH_3.(CH_2)_4.CO.\overset{-}{O} & \overset{+}{H} & CH_3.(CH_2)_4.CO.\overset{-}{O} & \overset{+}{H} \end{array} \right| +$$

Hiernach wäre also das Resultat der Einwirkung eines Wechselstrompaares = 0, und damit stimmt die Beobachtung überein, dass der allergrösste Theil der Capronsäure nach Beendigung des Versuchs unverändert vorgefunden wurde. Man sieht leicht ein, dass an diesem Ergebnisse auch nichts geändert werden kann, wenn gleichzeitig Wasser durch den Strom zersetzt wird. Die Sachlage ändert sich jedoch ganz wesentlich, wenn einmal ein Jon $CH_3.(CH_2)_4.CO.O$ infolge irgendwelcher Behinderung die Drehung um 180° nicht schnell genug ausführen könnte, während gleichzeitig Wasser zersetzt wird; dann würde sich nämlich im unmittelbaren Anschlusse an das letzte Schema das folgende ergeben:

$$+\left|\begin{array}{cccccccc} \overleftarrow{} & & \overrightarrow{} & & \overleftarrow{} & & \overrightarrow{} & \\ CH_3.(CH_2)_4.\overset{-}{C}O.O & \overset{+}{H} & \overset{-}{O}CO.(CH_2)_4.CH_3 & & & & \overset{+}{H} & \\ \overset{-}{O} & \overset{+}{H_2} & \overset{-}{O} & \overset{+}{H_2} & \overset{-}{O} & \overset{+}{H_2} & \overset{-}{O} & \overset{+}{H_2} \end{array}\right|-$$

d. h. ein Atom O würde sich in unmittelbarer Nähe des Methyls im Jon $CH_3.(CH_2)_4.CO.O$ befinden, und mit demselben sich zu Methoxyl $CH_3(OH)$ vereinigen, wodurch die Umwandlung der Capronsäure in ε-Oxycapronsäure bewirkt wäre; selbstverständlich müsste dabei an der Kathode eine dem verbrauchten Sauerstoff äquivalente Menge Wasserstoff frei werden. Auf ganz ähnliche Art und Weise würde dann die Oxydation der Oxycapronsäure zu Adipinsäure etc. nach den oben angeführten Gleichungen weiterschreiten. Dass man als oxydirendes Agens anstatt O auch OH oder ein Jon $O.CO.R'$ annehmen kann, bedarf keiner besonderen Erläuterung.

Man könnte gegen die soeben entwickelte Hypothese vielleicht einwenden, dass dieselbe zu complicirt sei, allein ohne dieselbe ist vorläufig nicht einzusehen, warum die beobachteten Oxydationen nur unter dem Einflusse von Wechselströmen erfolgen. Herr Dr. F. Hundeshagen hat auf meine Veranlassung 25 Grm. Capronsäure als Magnesiasalz in einer Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia der gewöhnlichen Elektrolyse unterworfen; dabei schied sich sofort eine ölige, durchdringend riechende Flüssigkeit (Diamyl?) und (besonders auf den Elektroden) kohlensaure Magnesia ab, aber in der Flüssigkeit konnten weder niedere Fettsäuren noch zweibasische Säuren aufgefunden werden, eine Oxydation der Capronsäure zu Adipinsäure etc. hatte demnach nicht stattgefunden. Diese Beobachtung beweist zugleich, dass die häufig gemachte Annahme, die bei der gewöhnlichen Elektrolyse auftretenden Jonen $O.CO.R'$ zersetzten sich zunächst mit Wasser in Säurehydrat und Sauerstoff, welch' letzterer dann die Säure wieder zu Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff oxydire:

$$2O.CO.R' + H_2O = 2HO.CO.R' + O = H_2O + 2CO_2 + R'_2,$$

nicht richtig sein kann; denn wäre dem so, so müsste man erwarten, dass diese Art der Zersetzung und Oxydation auch bei der Elektrolyse mit Wechselströmen auftrete, was eben nicht der Fall ist. Daher bleibt nur die andere Annahme bestehen, nach welcher die fraglichen Jonen sich unmittelbar,

ohne Dazwischenkunft des Wassers, nach einiger Zeit in folgender Weise zersetzen:

$$\left.\begin{matrix} O.CO.R' \\ O.CO.R' \end{matrix}\right\} = 2CO_2 + \left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\}.$$

Dass bei dieser Art der Zersetzung keine Gelegenheit zur Entstehung von Oxysäuren und zweibasischen Säuren gegeben ist, leuchtet unmittelbar ein.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen ebenso, wie meine früheren, dass bei der Elektrolyse mit Wechselströmen ganz andere Produkte erhalten werden, als mit gleichgerichteten Strömen. Hat diese Thatsache schon an und für sich Interesse, so gewinnt sie doch noch viel mehr, wenn wir dieselbe mit gewissen physiologischen Thatsachen zusammen halten. Ohne schon jetzt näher auf diesen Punkt einzugehen, will ich nur darauf hinweisen, dass gerade so wie im vorliegenden Falle auch im Thierkörper die physiologische Verbrennung ganz allmählich und stufenweise erfolgt; angesichts solcher Thatsachen, wie z. B. des Vorkommens von Glykuronsäure im Harn, sind wir zu dieser Annahme berechtigt, trotzdem, dass wir noch nicht im Stande sind, alle möglichen Zwischenprodukte der fortschreitenden Verbrennung im Organismus und seinen Secreten nachzuweisen. Mit der Zeit wird dies indessen gelingen, ebenso wie es hinsichtlich der Glykuronsäure schon gelungen ist, und die Annahme erscheint daher nicht zu kühn, dass im Thierkörper die Verbrennung der Nahrungs- und Gewebsbestandtheile in derselben Art und Weise, nach denselben Gesetzen erfolgt wie in dem vorliegenden Versuche. Ob dabei im Organismus auch Wechselströme wirksam sind, lässt sich vorderhand nicht entscheiden, aber gerade in Bezug hierauf hat die Frage ein besonderes Interesse, ob nicht unter gewissen Bedingungen gleichgerichtete Ströme dieselben Zersetzungen hervorrufen könnten, wie Wechselströme. Und dies scheint in der That nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit zu liegen. Denkt man sich nämlich die beiden Pole in möglichst geringem Abstand von einander, so gewinnt es den Anschein, als ob die Bedingungen dann auch bei gleichgerichteten Strömen denen bei Wechselströmen ähnlich sein müssten, und noch mehr, wenn eine sehr grosse Anzahl

Pole auf einen möglichst kleinen Raum zusammengedrängt wären. Die technischen Schwierigkeiten, welche sich der Ausführung eines derartigen Versuches entgegenstellen, sind ohne Zweifel nicht unbedeutend; dass sie aber nicht unüberwindlich sind, dürfte aus folgendem Versuche hervorgehen. Elektrolysirt man nämlich genügend verdünnte Schwefelsäure mit gleichgerichteten Strömen und bringt zwischen die Platinelektroden, aber isolirt, ein Stück Messingdrahtnetz, so wird dieses schnell roth, indem das Zink daraus aufgelöst wird. Das Drahtnetz nimmt also an der Elektrolyse Theil, trotzdem, dass es mit den Polen nicht direkt verbunden ist, und muss daher selbst beide Pole besitzen; ich gedenke diese Versuche demnächst weiter fortzusetzen, namentlich unter Anwendung von Metallpulver. Hier würden dann die Pole in grösster Anzahl und Nähe gegeben sein — aber auch der Organismus verfügt über Apparate, deren Theile in unmessbar kleinen Abständen von einander gelagert sind und ebenso über galvanische Ströme, sodass hier alle Bedingungen erfüllt zu sein scheinen, welche soeben für das Gelingen des Versuches als nothwendig erachtet wurden.

Schliesslich möchte ich auf noch einen Punkt hinweisen, dessen nähere Untersuchung interessante Resultate verspricht. Ist nämlich die Voraussetzung, dass bei constanter wie bei alternirender Stromrichtung die primäre Zersetzung gleich ist, wie nicht zu bezweifeln, richtig, so müssen bei einer bestimmten Geschwindigkeit des Stromwechsels (und zwar einer geringeren als in meinen Versuchen) dieselben Produkte, also Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, aus den Fettsäuren erhalten werden, wie bei Anwendung gleichgerichteter Ströme. Ist diese Geschwindigkeit aber bekannt, so ergiebt sich unmittelbar daraus die Zeit, welche bis zur freiwilligen Zersetzung der Jonen verfliesst, oder, mit anderen Worten, die Zeit, während welcher die Jonen unzersetzt bestehen können.

Herrn Dr. F. Hundeshagen sage ich für die werthvolle Hülfe, die er mir bei Anstellung der mitgetheilten Versuche vielfach geleistet hat, meinen besten Dank.

Leipzig, Mai 1886.

Ueber das Radical Cyanur und seine Verbindungen mit Halogenen;

von

Peter Klason.

Cyanurchlorid ist nach den Methoden von Serullas, Liebig oder Beilstein nicht in grösserer Menge zu erhalten. Ein besseres Resultat erzielt man nach Gautier.[1]) „In eine Auflösung von 1 Th. Cyanwasserstoffsäure in etwa 4 Th. wasserfreiem Aether leitet man, unter Abkühlung der Mischung, einen langsamen Chlorstrom; bald sieht man an der Wandung des Glases sich zähe Tropfen bilden, welche nach kurzer Zeit zu festem Chlorcyan erstarren, selbst wenn die Flüssigkeit kein überschüssiges Chlor enthält. Nach 24stündigem Stehenlassen hat man oft eine prächtige Anhäufung gut ausgebildeter Krystalle."

Meine Erfahrungen bei der Darstellung von Cyanchlorid nach dieser Methode sind folgende. Ich arbeitete genau nach Gautier. In 340 Grm. reinen und trocknen Aether, welcher mit Eis und Kochsalz abgekühlt wurde, leitete ich 85 Grm. trocknes Cyanwasserstoffgas, nach Wöhler dargestellt. (Bei gut ausgeführter Operation erhält man aus 500 Grm. gelben Blutlaugensalzes 85 Grm. Cyanwasserstoff). In diese Mischung von Aether und Cyanwasserstoff wurde gut getrocknetes Chlorgas eingeleitet. Während der ganzen Operation wurde die Temperatur bei etwa —15° erhalten. Das Chlor wurde augenblicklich absorbirt, und keine Entwickelung von Chlorwasserstoff kam vor. Allmählich wurde die Flüssigkeit trübe und ein Körper setzte sich auf den Wänden des Gefässes ab. Dieser war bald fest und krystallinisch, bald dickflüssig und zähe. Wie gesagt, entwickelt sich bei dieser Operation, wenn die Temperatur gehörig niedrig gehalten wird, kein Chlorwasserstoff. Es kam aber oftmals vor, dass, nachdem die Chloreinleitung beendet, und

[1]) Ann. Chem. 141, 122.

die Kältemischung entfernt war, sich bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff entwickelten, wobei die Mischung sich bedeutend erwärmte.

Der Körper, welcher sich bei der erwähnten Behandlung mit Chlor absetzt, ist nicht Cyanurchlorid, wie Gautier anzunehmen scheint, sondern theils die Verbindung, welche er selbst später unter dem Namen „Chlorhydrate de formonitrile" beschrieben hat, und welche aus einer Verbindung von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff zu gleichen Molekülen besteht. Gautier erhielt dieselbe durch Sättigung von wasserfreiem Cyanwasserstoff mit Chlorwasserstoff. Beim Erwärmen bis etwa 30° krystallisirt der erwähnte Körper aus. Die Ursache der Entstehung dieser Körper bei der Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff ist demnach klar. Chlorwasserstoff in status nascendi vereinigt sich mit Cyanwasserstoff zu der erwähnten Verbindung. Theils enthält der Körper auch eine ölförmige Substanz, welche, wie es scheint, aus einer Verbindung von Cyanchlorid mit Chlorwasserstoff besteht.

Diese Verbindungen sind der weitaus vorherrschende Theil des Produktes, was leicht zu verstehen ist, da Chlor auch Aether angreift und somit Chlorwasserstoff in Ueberfluss vorhanden ist. Auf dem erwähnten Körper hatte sich in den meisten Fällen Cyanurchlorid krystallinisch abgesetzt, welche Verbindung auch in dem Aether vorhanden war.

Nach dieser Methode habe ich verschiedene Male Cyanurchlorid dargestellt und dabei zugleich die Temperatur und die Mengen des Chlors variirt. Aus 85 Grm Cyanwasserstoff habe ich doch niemals mehr als 30 Grm. Cyanurchlorid erhalten, aber oftmals weniger. Ich habe daher versucht, eine Methode ausfindig zu machen, die eine reichlichere Ausbeute gewährt als die Gautier's.

Ich operirte erst in wässriger Lösung; hierbei beobachtete ich dasselbe wie Gautier. Ist die Cyanwasserstofflösung zu concentrirt, so geht ein grosser Theil des Cyanwasserstoffs nicht in Cyanchlorid sondern in Salmiak über. Dieses beruht augenscheinlich darauf, dass, wenn die Lösung

zu concentrirt ist, sich erst Cyanchlorid und Cyanwasserstoff-Chlorwasserstoff bildet, welche Verbindung sich allmählich mit dem vorhandenen Wasser in Salmiak und Ameisensäure umsetzt. Ist die Cyanwasserstofflösung aber verdünnt, so geht aller Cyanwasserstoff in Cyanchlorid über, welches sich auf dem Boden des Gefässes als Oelschicht absetzt. Dieses Cyanchlorid polymerisirt sich aber sehr unvollständig, sowohl beim Stehen als bei Destillation, und die Handhabung dieses Körpers ist überhaupt sehr gefährlich.

Darauf liess ich Chlorgas auf unverdünnte wasserfreie Blausäure einwirken. Das Chlorgas wurde augenblicklich absorbirt. Chlorgas wurde bis zur Sättigung eingeleitet, was man leicht daran sieht, dass die Flüssigkeit sich gelb färbt. Es versteht sich von selbst, dass während der ganzen Zeit starke Kühlung angewendet wurde. Es setzte sich etwas Cyanwasserstoff-Chlorwasserstoff ab. Der übrige Cyanwasserstoff wurde vollständig in leichtflüssiges Cyanchlorid verwandelt. Es zeigte sich aber die Unmöglichkeit, das Cyanchlorid in der Flasche zu behalten bei gewöhnlicher Temperatur, auch wenn ein Druck von 2 Atm. angewendet wurde. Sobald die Kältemischung entfernt worden, ging alles Cyanchlorid unter gewaltsamen Aufkochungen in Gasform über, und es blieben nur geringe Mengen von Cyanurchlorid in dem Gefäss zurück.

Das gewünschte Ziel erreichte ich aber beim Arbeiten in Chloroformlösung, wobei folgendes Verfahren sich als zweckmässig bewährt hat.

In einen Kolben, enthaltend 325 Grm. Chloroform, wird unter Abkühlung mit Eis und Kochsalz 85 Grm. trocknes Blausäuregas eingeleitet. Die erwähnte Menge erhält man aus 500 Grm. Blutlaugensalz. In diese Mischung wird unter Abkühlung mit Eis und Kochsalz trocknes Chlorgas eingeleitet. Wenn der Strom des Chlorgases auch noch so stark ist, wird er doch vollständig absorbirt. Während der Operation entwickeln sich ab und zu bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff und etwas von der Verbindung CNHHCl setzt sich ab, manchmal erst ölförmig, manchmal direkt krystallinisch. Wenn die Flüssigkeit eine gelbe Farbe hat,

so ist aller Cyanwasserstoff verschwunden. Chlor wird jedoch noch in bedeutenden Mengen absorbirt, und es ist zweckmässig, das Einleiten von Chlor noch eine Zeit fortzusetzen. Man lässt nachher den Kolben etwa 12 Stunden stehen, wobei noch bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff entweichen. Man verbindet nun den Kolben mit einem aufgerichteten Kühler und kocht, bis Chlorwasserstoff, überschüssiges Chlor und noch nicht polymerisirtes Cyanchlorid entfernt sind. Die Flüssigkeit wird nachher noch warm in eine Retorte gegossen. Die feste Verbindung von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff bleibt als in Chloroform unlöslich in dem Kolben zurück. Chloroform und Cyanurchlorid sind durch Destillation leicht von einander zu trennen. Die Ausbeute von Cyanurchlorid ist bei anscheinend gleich geleiteter Operation verschieden. Ich habe immer zwischen 80 Grm. und 130 Grm. Cyanurchlorid erhalten. Von Cyanwasserstoff-Chlorwasserstoff erhält man etwa 50 Grm. Nach diesen Methoden kann somit Cyanurchlorid ohne grosse Mühe in beliebigen Mengen dargestellt werden.

Nun drängt sich die Frage auf, was eigentlich die Ursache der Polymerisation ist. Nach Serullas hätte das Licht dabei eine Rolle zu spielen. Das kann aber nicht der Fall sein, da die Ausbeute ebenso gross ist, wenn man das Licht während der ganzen Operation sorgfältig ausschliesst. Aber wenn das Einleiten von Chlor unterbrochen wird noch vor dem Punkt, wo alle Blausäure in Cyanchlorid verwandelt wird, so erhält man eine sehr geringe Ausbeute von Cyanurchlorid. Es kann somit nicht das Chloroform sein, welches polymerisirend einwirkt. Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Operation ist, dass Chlor im Ueberschuss vorhanden ist. Es scheint somit, dass es eigentlich das freie Chlor ist, welches polymerisirend einwirkt. Das Chloroform aber macht das Cyanchlorid weniger flüchtig und wirkt ausserdem absorbirend auf das bei der Polymerisation nothwendige Chlor und hat somit indirekt begünstigenden Einfluss darauf. Da nun aber, wenn auch nur in geringerem Grade, eine Polymerisation auch in Aetherlösung eintritt, wo niemals freies Chlor vorhanden

ist, so scheint Chlorwasserstoff ebenfalls, wenn auch nur in geringerem Maasse, polymerisirend auf das Cyanchlorid einwirken zu können.[1])

Von den Eigenschaften des Cyanurchlorids will ich hier nur die Erfahrungen angeben, die ich in Bezug auf die Einwirkung von Wasser und Alkoholen darauf gemacht habe.

Schon Serullas zeigte den leichten Uebergang von Cyanurchlorid in Cyanursäure bei Einwirkung von Wasser und Feuchtigkeit. Nun ist es fraglich, ob hierbei erst ein Cyanuroxychlorid entsteht. Um dieser Frage näher zu kommen, liess ich pulverisirtes Cyanurchlorid eine Zeit lang an der Luft liegen. Chlorwasserstoff entwickelte sich langsam während der ganzen Zeit. Hierauf wurde die Masse mit siedendem, reinen Aether behandelt. Was dabei in Lösung ging, bestand ausschliesslich aus Cyanurchlorid. Das ungelöst Gebliebene enthielt nur etwa 2% Chlor und bestand aus Cyanursäure, verunreinigt durch wenig Cyanurchlorid. Es scheint somit, dass kein Oxychlorid existirt, oder doch wenigstens, dass Wasser das Cyanurchlorid direkt in Cyanursäure überführt.

Alex. Naumann und E. Voigt[2]) führen Folgendes an: „Gelegentlich der versuchten Darstellungen des sogenannten Chlorcyanwasserstoffes wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, dass festes Chlorcyan bei niedriger Temperatur in Berührung mit den salzsäurehaltigen, wässrigen Flüssigkeiten sich allmählich mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung in Salmiak umsetzte."

Die Festigkeit kennend, womit die Atome in dem Cyanurcomplex mit einander verbunden sind, wäre diese Reaction äusserst eigenthümlich. Angestellte Versuche zeigen auch, dass dies keineswegs der Fall ist. Ihre Angabe muss dem Umstand zugeschrieben werden, dass ihr Cyanchlorid von Additionsverbindungen zwischen Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff verunreinigt war, welche, wie bereits gesagt, bei der Einwirkung von Chlor auf Blausäure immer entstehen.

[1]) Dieselben Beobachtungen hat auch Ponomarew gemacht bei Polymerisation des Cyanbromids. Ber. 18, 3261. [2]) Ber. 8, 523.

Ueber das Verhalten von Cyanurchlorid zu Alkoholen liegt nur eine Angabe von Liebig vor. „Das Chlorcyan löst sich in absolutem Alkohol ohne Zersetzung auf; von gewöhnlichem Alkohol wird es ebenfalls aufgenommen, aber kurze Zeit nach der Auflösung erhitzt die Flüssigkeit sich heftig; es entwickeln sich Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, und man sieht eine Menge glänzender Würfel von Cyanursäure zu Boden fallen.“ Ich habe das Verhalten des Cyanurchlorids zu Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol und Phenol untersucht. Wird Cyanurchlorid mit den erwähnten Verbindungen bis zum Sieden erhitzt, so tritt gleiche Reaction mit allen ein. Zuerst wird das Chlorid in dem Alkohol aufgelöst. Bei darauf folgendem Kochen wird Cyanurchlorid in Cyanursäure übergeführt und der Alkohol in Alkylchlorid. Dies ist die immer überwiegende Reaction. In sehr untergeordneter Menge tritt auch hier die bei der Einwirkung von Chloriden auf Alkohol gewöhnliche Reaction ein; es bilden sich auch Chlorwasserstoff und Cyanurester.

Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird Cyanurchlorid in Cyanursäure übergeführt, theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur.

In reinem Aether löst sich Cyanurchlorid bei Erwärmen ohne Zersetzung. Auch in Eisessig löst sich Cyanurchlorid ohne Zersetzung. Das beste Lösungsmittel scheint aber Chloroform zu sein.

Cyanurjodid.

Es ist noch nicht gelungen, Cyanjodid zu polymerisiren. Die Verbindung erhält man aber durch Digestion von Cyanurchlorid mit Jodwasserstoffsäure, welche sich unter Wärmeentwicklung mit einander umsetzen zu Cyanurjodid und Chlorwasserstoff.

Man digerirt pulverisirtes Cyanurchlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge 57procentiger Jodwasserstoffsäure unter oftmals wiederholtem Umschütteln. Wärme darf dabei nicht angewendet werden, da Jodwasserstoff auf das Cyanurjodid reducirend einwirkt, wobei sich Ammoniak bildet.

Allmählich wird die Säure braun gefärbt von freiem Jod, ein Zeichen, dass auch in der Kälte, zum kleinen Theil, Reduction eintritt. Die Säure wird entfernt, und frische Säure zugesetzt, womit die feste Masse aufs Neue pulverisirt wird. Nachdem die Digestion noch einen Tag fortgedauert, wird filtrirt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Das erhaltene Cyanurjodid ist ein dunkles, glanzloses Pulver, völlig unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Völlig rein habe ich dasselbe daher nicht erhalten können. Das Produkt enthält noch ca. 3% Chlor. Cyanurjodid wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht von Wasser zersetzt und kaum beim Sieden. Bei etwa 125° wird aber die Verbindung in Cyanursäure und Jodwasserstoff zersetzt. Was eigentlich dieser Verbindung ein besonderes Interesse verleiht, ist die grosse Leichtigkeit, womit sie in Paracyan und freies Jod zerfällt.

Cyanur oder Paracyan.

Diese, die einzige bekannte Modification des Cyans, entsteht, wie bekannt, durch Erhitzen von verschiedenen Cyanmetallen. Bei 500° geht Cyan langsam in Paracyan über, umgekehrt geht Paracyan wieder bei 860° in Cyan über. Paracyan scheint somit eine wirklich polymere Modification von Cyan zu sein, was auch durch folgende Versuche bestätigt wird.

Erhitzt man Cyanurjodid, so fängt es schon bei 200° an sich zu zersetzen, unter Bildung von freiem Jod. Die Reaction ist jedoch bei dieser Temperatur sehr langsam. Bei 360° verläuft sie geschwinder, besonders wenn die entstandenen Joddämpfe immer entfernt werden. Ist aber die Substanz bei der Erhitzung immer von Jodgas umgeben, so verläuft die Reaction auch bei dieser Temperatur nur langsam und unvollständig. Die Operation habe ich so ausgeführt, dass Cyanurjodid in völlig trockner Form in ein Probirröhrchen eingelegt wurde, welches darauf in ein beinahe capillares Rohr ausgezogen und etwa 12 Stunden im siedenden Quecksilberbade erhitzt wurde. Nach Beendigung der Operation fanden sich in dem Probirröhrchen drei Schichten, zu unterst ein dunkelbraunes, lockeres Pulver, das, abgesehen von der Farbe, an Thierkohle erinnert. Die mittlere Schicht ist ein weisses Sublimat in federförmigen Krystallen. Oben zeigt sich Jod, theils in derben Massen, theils in schönen Krystallen. Es liess sich dabei constatiren, dass das Präparat während der Erhitzung nicht an Gewicht verliert. Das unterste braune Pulver wurde in derselben Weise

erhitzt. Die Erhitzung wurde wiederholt, bis sich keine Joddämpfe mehr entwikelten. Man kann natürlich das Cyanurjodid auch in einem Rohr im Kohlensäurestrom mit freier Flamme erhitzen, wobei die Reaction natürlich viel geschwinder vor sich geht.

Das braune, lockere Pulver hat dieselbe Zusammensetzung wie Paracyan, welchem es auch in anderen Beziehungen völlig gleicht. Bei voller Rothglühhitze verflüchtigt es sich langsam in einem Kohlensäurestrom zu Cyan. Es bleiben nur Spuren von Kohle zurück. 0,2 Grm. zu verflüchtigen in oben beschriebener Weise nahm 2 Stunden in Anspruch unter Benutzung all' der Hitze, welche ein gewöhnlicher Verbrennungsofen giebt. Es unterliegt wohl also keinem Zweifel, dass die von mir erhaltene Verbindung Paracyan ist.

Ueber die Constitution des Paracyans oder Cyanurs, wie die Verbindung nach den nun angeführten Synthesen richtiger benannt werden muss, liegt nur eine Untersuchung vor von O. Jacobsen und A. Emmerling[1]) und diese ist eigentlich nur theoretischer Art. Sie geben dem Cyanur Platz unter den Azoverbindungen und ertheilen ihm folgende Formel:



Die obenstehende Synthese lehrt aber unzweifelhaft, dass Cyanur wenigstens 6 Kohlenstoffatome im Molekül hat. Die leichte Entstehung des Paracyans aus Cyanurjodid zeigt deutlich, dass Paracyan in demselben Verhältniss zu Cyanurverbindungen steht, wie freies Cyan zu den Cyanverbindungen. Bezeichnet man daher Cyan mit der Formel CN—CN, so wäre die Formel des Paracyans $(CN)_3 \equiv (CN)_3$.

Monochlorcyanurjodid.

Es ist bereits erwähnt, dass man beim Erhitzen von Cyanurjodid ein weisses Sublimat in federförmigen Krystallen erhält. Wird dieses Produkt noch zweimal im Probirrohre bei 360° sublimirt, so erhält man eine für die Analyse reine Substanz. Bei jeder Sublimation wird freies Jod entwickelt und eine braune Masse bleibt zurück auf dem Boden des Probirrohres, über welcher weisse, schöne Krystalle abge-

[1]) Ber. 4, 947.

lagert sind. Die Analyse dieser Krystalle zeigt, dass ihnen die Zusammensetzung $(CN)_3\begin{matrix}Cl\\J_3\end{matrix}$ zukommt.

Monochlorcyanurjodid sublimirt ohne zu schmelzen und wird dabei theilweise zersetzt in Jod und in braunes Pulver ($Cl(CN)_2 = (CN)_3Cl$?). Von Wasser wird die Verbindung bei etwa 125° in Cyanursäure, Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff zersetzt.

Lund, Juni 1886.

Ueber β-Naphtoacridin;

Vorläufige Mittheilung

von

J. H. Reed.

Im Anschluss an meine Versuche[1]), die Naphtylamine mittelst Aldehyd und Aceton in die zugehörigen Dimethylnaphtochinoline umzuwandeln, habe ich die Einwirkung von Methylal und Aceton auf β-Naphtylamin bei Gegenwart von Salzsäure studirt. Unter den Produkten dieser complicirten Reaction findet sich ausser sehr geringen Mengen des erwarteten Methylnaphtochinolins und einer reichlicher entstandenen, schön krystallisirenden Base: $C_{21}H_{20}N_2$ das bislang unbekannte β-Naphtoacridin: $C_{21}H_{13}N = C_{10}H_6\begin{matrix}N\\|\\CH\end{matrix}C_{10}H_6$.

Dasselbe scheidet sich aus Aceton in langen strohgelben Nadeln (von 216° Schmelzpunkt) ab. Nähere Mittheilungen über diese Basen, sowie die Dimethylnaphtochinoline, auf die baldige ausführliche Veröffentlichung meiner Versuche verschiebend, will ich jetzt nur bemerken, dass das Naphtoacridin seine Entstehung der Condensation von Formaldehyd (aus Methylal) und β-Naphtylamin verdankt. Die Wechselwirkung anderer Basen mit Methylal soll in Angriff genommen werden. Anilin liefert mit letzterem ein weisses Produkt von den Eigenschaften des Hydroacridins.

Leipzig, Universitätslaboratorium, Juli 1886.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 32, 630 (vorläufige Notiz).

Die Einwirkung von Bromaluminium auf Aethylen und die Bromide der „Grenzalkohole;“

von

Gabriel Gustavson.[1])

Wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen, so war ich auch hier ausser Stande, das Verhalten von Aethylen zu Bromaluminium bei absoluter Abwesenheit von Bromwasserstoff zu studiren; doch tritt die Reaction nur in höchst unbedeutendem Maasse auf, wenn das Aethylen trocken und jegliche Einwirkung von Feuchtigkeit auf Bromaluminium nach Möglichkeit vermieden worden ist. In Gegenwart von Bromwasserstoff vollzieht sich dagegen die Reaction leicht und unter Wärmeentwicklung.

Wenn man den Versuch derart anstellt, dass man durch ein gebogenes, U-förmiges Rohr, an dessen Wänden Bromaluminium vertheilt ist, vollkommen trockenes und reines Aethylen und trockenen Bromwasserstoff leitet, so lässt sich eine Erwärmung an der Stelle, wo das Gemenge der Gase mit Bromaluminium zusammentrifft, beobachten; letzteres tritt theilweise sogleich in Reaction, theilweise löst es sich in den entstehenden Produkten, unter denen sich stets Aethylbromid vorfindet; das Gemisch fliesst in das untere Knie des Rohres und füllt dasselbe. Die diese Lösung durchstreichenden Gase (Aethylen und Bromwasserstoff) fahren fort, auf das Bromaluminium einzuwirken. Es ist nothwendig, dass man das Aethylen lange Zeit durchleitet, wenn man wünscht, dass alles Bromaluminium zur Wirkung gelangt. Die Reaction verläuft schon bei 0°[2]), doch wird

[1]) Aus dem russischen Werke „Ueber die Beziehungen der organischen Verbindungen zu den Haloidsalzen des Aluminium“, Moskau, 1888, vom Verf. mitgetheilt.

[2]) Wenn die Reaction bei 0° erfolgt, so bildet sich eine bedeutende Menge Aethylbromid, dessen Vorhandensein leicht nachgewiesen werden kann, dadurch dass man das Gemenge mit Wasser zersetzt und das ausgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt. Bei

sie beim Erwärmen auf 60°—70° sehr beschleunigt, wobei allerdings die Nebenprocesse, von denen weiter unten die Rede sein wird, sehr befördert werden. Aus dem erhaltenen, nicht flüchtigen Produkte entfernt man die Beimengungen auf folgende Weise. Ein durch das Produkt durchgeleiteter Strom trockner Kohlensäure entzieht ihm Bromwasserstoff, Aethylen und Aethylbromid. Wenn die Reaction zu Ende geführt worden ist (was sich durch zeitweises Wägen des Rohres constatiren lässt, durch welches vor dem jedesmaligen Wägen Kohlensäure durchgeleitet werden muss; sobald das Gewicht desselben, nachdem das Maximum erreicht, äusserst langsam abzunehmen beginnt, wird die Reaction eingestellt), so kann das erhaltene Produkt direct analysirt werden — die weiteren Reinigungen sind hier nicht anwendbar und die unten angeführten Analysen sind mit derart dargestelltem Produkte ausgeführt. Ist aber die Reaction nicht beendet worden, d. h. wenn noch freies Bromaluminium übrig geblieben, so lässt sich letzteres doch entfernen, wenn man das von Bromwasserstoff und Aethylbromid durch CO_2 befreite Produkt mit trocknen und sehr leicht flüchtigen Fractionen von Naphta auszieht. Der nach dem Auswaschen in dem Produkt gelöste Petroleumäther wird aus ihm entfernt, indem man von Neuem einen Strom von CO_2 durchleitet. Die Zusammensetzung des ausgewaschenen Produktes ist dieselbe (in den Grenzen der analytischen Fehler), wie des ohne Auswaschen nach voller Beendigung der Reaction erhaltenen. Das Produkt ist eine orangenfarbene Flüssigkeit von der Consistenz des wässrigen Glycerins, selbst unter vermindertem Druck nicht flüchtig; es zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit

---

der zweiten Destillation des trocknen Oeles lässt sich leicht nachweisen, dass es hauptsächlich aus Aethylbromid mit geringer Beimengung von Kohlenwasserstoffen, die sich in Folge der Zersetzung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums mit Wasser gebildet hatten und über 100° siedeten, besteht. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich Aethylen in Gegenwart von Bromaluminium mit Bromwasser verbindet. Als ich Aethylen und Bromwasserstoff durch abgekühlte Röhren unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei Abwesenheit von Bromaluminium durchleitete, vermochte ich nicht die Bildung von Aethylbromid zu constatiren.

den Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Bromaluminium. Das Produkt soll Kohlenwasserstoffbromaluminium genannt werden, da es aus einer Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Brom und Aluminium besteht. Es erstarrt selbst nicht bei —15°, löst sich weder in CS_2 noch in Petroleum, noch in Petroleumäther, mischt sich aber in jeglichem Verhältniss mit Methyl- und Aethylbromid. Mit Wasser zersetzt es sich ohne Gasentwicklung, unter Bildung flüssiger, schwer flüchtiger, ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die nach Kampher riechen und von 150°—300° und höher sieden; sie verharzen leicht an der Luft und verbinden sich sehr begierig mit Brom; die Bromadditionsprodukte sind jedoch sehr unbeständig und zerfallen unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Die Bestimmungen des Broms und des Aluminiums in dem Kohlenwasserstoffbromaluminium wurden auf folgende Weise vorgenommen. Die in zugeschmolzenem Rohr abgewogene Substanz wurde mit Wasser zersetzt, wobei das Röhrchen in einer Stöpselflasche zerschlagen wurde. Die wässrige Lösung des Bromaluminiums wurde von den unlöslichen organischen Produkten abfiltrirt und ein Theil derselben wurde zur Bestimmung des Broms (als Bromsilber) verwandt; der andere aber diente, nach dem Abdampfen und Glühen des Restes mit der Gebläselampe, zur Bestimmung des Aluminiums (als Aluminiumoxyd). Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde das Produkt im Platinschiffchen entweder mit chromsaurem Blei oder mit platinirtem Asbest (nach Kopffer) verbrannt. Auf diese Weise wurden die nachstehenden Analysen ausgeführt.

1. 0,266 Grm. Subst. gaben 0,467 Grm. AgBr, d. h. 74,70 % Br.
2. 0,2925 Grm. Subst. gaben 0,513 Grm. AgBr, d. h. 74,83 % Br.
3. 0,1875 Grm. Subst. gaben bei einer Brombestimmung nach Carius 0,330 Grm. AgBr, d. h. 74,88 % Br.

Aus dem Vergleiche des Resultates dieser Analysen mit den vorhergehenden ersieht man, dass alles in dem Produkt enthaltene Brom bei der Zersetzung desselben mit Wasser als Bromwasserstoff in die Lösung übergeht.

4. 0,664 Grm. Subst. gaben 0,1015 Grm. Al_2O_3, d. h. 8,16 % Al.
5. 0,583 Grm. Subst. gaben 0,088 Grm. Al_2O_3, d. h. 8,06 % Al.

6. 0,459 Grm. Subst. gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome nach Kopffer, wobei unmittelbar hinter dem Platinschiffchen, vor dem platinirten Asbest, eine Schicht von Molekularsilber vorgelegt wurde, 0,0875 Grm. Wasser und 0,2459 Grm. CO_2, d. h. 2,11% H und 14,61% C.

Die Verbindung $AlBr_2C_4H_8$ enthält Al = 8,5%, Br = 74,18%, C = 14,83%, H = 2,47%.

Der analogen Formel $AlCl_3C_4H_8$ kommen ziemlich nahe die Bestimmungen des Aluminiums und Chlors in dem Produkte der Einwirkung des Aethylens und HCl auf Chloraluminium. Dieses Produkt ist nach seinen Eigenschaften dem Produkte der Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff auf Bromaluminium ähnlich, nur liegt die Temperatur, bei der die Reaction zwischen Chloraluminium, HCl und Aethylen anfängt, höher, nämlich gegen 100°. Zur Analyse wurde das nach völliger Beendigung der Reaction erhaltene Produkt verwendet, d. h., als alles Chloraluminium mit Aethylen und HCl in Reaction getreten war. Da das wasserfreie Chloraluminium sich durch seine äusserst geringe Löslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln auszeichnet, so erscheint die Entfernung eines etwaigen Ueberschusses desselben äusserst schwierig.[1]) Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,159 Grm. Subst. gaben 0,3465 Grm. AgCl, d. h. 56,71% Cl.
2. 0,159 Grm. Subst. naben 0,0425 Grm. Al_2O_3, d. h. 14,27% Al.
3. 0,1658 Grm. Subst. einer anderen Zubereitung gaben 0,3825 Grm. AgCl, d. h. 57,06% Cl.
4. 0,344 Grm. Subst. gaben 0,0895 Grm. Al_2O_3, d. h. 13,89% Al.
5. 0,222 Grm. Subst. gaben 0,508 Grm. AgCl. d. h. 56,61% Cl.
6. 0,444 Grm. Subst. gaben 0,1145 Grm. Al_2O_3, d. h. 13,77% Al.

Die Formel der Verbindung $AlCl_3C_4H_8$ verlangt 56,05% Cl und 14,47% Al.

Wenn man nach dem, was bisher dargelegt worden, urtheilen wollte, so könnte man denken, dass der verlaufende Process nicht complicirt sei und nur in der Polymerisation des Aethylens unter Beihülfe von Chlor- oder Bromwasser-

---

[1]) Die geringe Löslichkeit des Chloraluminiums zwang mich eben, in den meisten Fällen mit Bromaluminium zu arbeiten.

stoff bestehe. Doch erwies es sich bei näherem Studium, dass, ausser den bezeichneten Produkten, noch gasförmige Grenzkohlenwasserstoffe dem Processe ihre Entstehung verdanken. Der Aufklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung sollen die folgenden Zeilen gewidmet sein.

Verbindet man das Ableitungsrohr des gebogenen U-förmigen Rohres, in dem die Reaction zwischen Aethylen, Bromwasserstoff und Bromaluminium stattfindet, mit einem Gasometer, so sammeln sich in dem letzteren brennbare Gase. Diese Gase bestehen aus Grenzkohlenwasserstoffen, denen auch Aethylen beigemengt ist, in dem Falle dass man es zu rasch durch Bromaluminium durchleitete, oder dass kein Ueberschuss von Bromwasserstoff vorhanden war. Doch enthalten die gesammelten Gase keine Polymere des Aethylens.[1]) Die Menge der entstehenden Grenzkohlenwasserstoffe ist aber von der Temperatur und von der Quantität des durch eine bestimmte Gewichtsmenge Bromaluminium durchgeleiteten Aethylens und Bromwasserstoffs abhängig. Je höher die Temperatur, bei der die Reaction stattfindet, und je grössere Quantitäten des Gemisches von Aethylen und Bromwasserstoff durch ein bestimmtes Gewicht von Bromaluminium durchgeleitet worden, desto mehr Grenzkohlenwasserstoffe entstehen. Wenn man mit einem langsamen Strom von Aethylen und Bromwasserstoff auf Bromaluminium bei 0° einwirkt, ohne die Reaction zu Ende zu führen, weil dazu ein lange andauerndes Durchleiten des Gemenges von Aethylen und Bromwasser erforderlich ist, so bilden sich verhältnissmässig die geringsten Mengen der gasförmigen Grenzkohlenwasserstoffe.

Um eine Vorstellung von der Menge der unter gewissen Bedingungen sich bildenden Grenzkohlenwasserstoffe zu geben, will ich folgenden Versuch anführen. Durch ein gebogenes Rohr, das 8 Grm. Bromaluminium enthielt und in einem Paraffinbade auf 100°—105° erhitzt wurde, leitete man ein

[1]) Beim Durchleiten des aufgefangenen Gases durch Brom wurde ein zwischen 126°—130° siedendes Oel erhalten, dessen letzte Fraction 87,0% Brom enthielt. (Aethylenbromid enthält 85,5% Br).

Gemenge von Aethylen und Bromwasserstoff. Auf 6 Grm. des entstandenen Kohlenwasserstoffbromaluminium erhielt ich 0,2547 Grm. Grenzkohlenwasserstoffe. Die Menge derselben wurde auf folgende Weise ermittelt. Die Gase wurden im Gasometer aufgefangen, durch Brom geleitet, getrocknet und über Kupferoxyd verbrannt. Auf diese Weise erhielt man 0,7661 CO_2 und 0,4124 H_2O, d. h. 0,20893 C und 0,04582 H; somit waren 0,2547 Grm. Kohlenwasserstoffe verbrannt, mit 82,01 % C und 18 % H, was der Zusammensetzung des Propans sehr nahe kommt.

Da an diesem Processe gleichzeitig Bromaluminium, Aethylen, Bromwasserstoff und Kohlenwasserstoffbromaluminium theilnehmen, so musste man vor allem, auf dem Wege der Ausschliessung, bestimmen, welche von den bezeichneten Körpern zur Bildung der Grenzkohlenwasserstoffe unumgänglich nothwendig sind. Oben war schon erwähnt, dass das Kohlenwasserstoffbromaluminium sich bei 120° nicht zersetzt und sogar bei noch etwas höherer Temperatur beständig ist, dass folglich die Entstehung der Grenzkohlenwasserstoffe nicht durch Zersetzung dieser Verbindung erklärt werden kann. Auf gleiche Weise wird das Kohlenwasserstoffbromaluminium nicht zersetzt, wenn man bei 100° in dasselbe Bromwasserstoff einleitet. Eine Zersetzung findet ebenfalls nicht statt, wenn man das Kohlenwasserstoffbromaluminium mit einem Ueberschuss von Bromaluminium erhitzt. Ebensowenig entstehen die Grenzkohlenwasserstoffe, wenn man beim Erwärmen trocknes Aethylen durch das Kohlenwasserstoffbromaluminium durchleitet. Die Grenzkohlenwasserstoffe entstehen aber, wenn man ein Gemenge von Aethylen und Bromwasserstoff durch Kohlenwasserstoffbromaluminium, wenn auch bei 0°, durchleitet. So bestand das Gas, welches nach dem Durchleiten von $1^1/_2$ Lit. Aethylen mit Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur durch 5,94 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium (das aus Aethylen bei 0° erhalten worden war) aufgefangen wurde, aus Grenzkohlenwasserstoffen mit einer Beimengung von Aethylen. Nach der Bearbeitung mit Brom hinterblieb ein brennbares Gas, welches zur annähernden quantitativen Bestimmung in eine gewogene

Menge Oleonaphta eingeleitet wurde; die Zunahme an Gewicht des letzteren war = 0,05 Grm.

Somit stellte es sich heraus, dass die Grenzkohlenwasserstoffe durch die Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffbromaluminium entstehen. Durch diese Schlussfolgerung wird, natürlicherweise, die Voraussetzung nicht ausgeschlossen, dass ein Theil der Grenzkohlenwasserstoffe in dem Momente der Bildung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums entsteht, mit anderen Worten, dass die Bildung dieser Verbindung ohne die Entstehung einer Quantität der Grenzkohlenwasserstoffe nicht denkbar ist. Doch lässt sich diese Frage nicht auf dem Wege des Versuches entscheiden. Die Schlussfolgerung aber, dass Grenzkohlenwasserstoffe bei gemeinsamer Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffbromaluminium entstehen, und der Wunsch, den Vorgang nach Möglichkeit klar zulegen, haben mich zu dem Studium der Einwirkung von Aethylbromid und seinen Homologen auf Bromaluminium und seine Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffradicalen geführt.

Einwirkung des Aethylbromids auf Bromaluminium.

Das Studium der Einwirkung von Aethylbromid auf Bromaluminium führte im Allgemeinen zu gleichen Resultaten, wie das Studium der Einwirkung des Aethylens und des Bromwasserstoffs auf dasselbe. Doch wurden die Versuche mit Aethylbromid, die in der Ausführung unendlich viel bequemer, theilweise in weit grösserem Maassstabe unternommen und haben zur Bestätigung der obigen Resultate geführt. Uebrigens stellte es sich dabei heraus, dass die Einwirkung von Aethylbromid auf Bromaluminium bei der Siedetemperatur des Aethylbromids anfängt, also eine höhere Temperatur, als bei der Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff auf Bromaluminium, erforderlich ist. Die Lösung von Bromaluminium in Aethylbromid kann im zugeschmolzenen Rohre bei Zimmertemperatur ohne irgendwelche Aenderung aufbewahrt werden; beim Kochen der Lösung

aber entweichen Bromwasserstoff und die Grenzkohlenwasserstoffe; zu gleicher Zeit entsteht Kohlenwasserstoffbromaluminium, dessen Zusammensetzung der Formel $AlBr_3C_4H_8$ stets nahe kommt, ungeachtet der Verschiedenheit der Temperatur, der Zeit und der Quantitäten der reagirenden Körper.

Erwärmt man in einem zugeschmolzenen Rohr 1 Mol. Bromaluminium mit 4 Mol. Aethylbromid eine Stunde lang auf 60°—70°, so tritt alles Bromaluminium in Reaction und beim Oeffnen des Rohres zeigt sich ein gewaltiger, von Bromwasserstoff herrührender Druck; dem Bromwasserstoff sind stets brennbare Gase beigemengt. Nimmt man Aethylbromid in geringerer Menge, als oben angegeben, so tritt nicht alles Bromaluminium in die Reaction und krystallisirt nach dem Erkalten des Rohres theilweise aus. Das erhaltene nicht flüchtige, flüssige Produkt ist Kohlenwasserstoffbromaluminium, welches, zur Reinigung von Bromwasserstoff und Aethylbromid, in gebogene Röhren gebracht wird, durch die man alsdann einen Strom trockner CO_2 unter Erwärmen auf 60°—70° durchstreichen lässt. Wenn ein Ueberschuss von Bromaluminium genommen worden war, so kann er, nach dem Durchleiten der CO_2, durch Auswaschen mit den leicht flüchtigen Theilen des Petroleumäthers entfernt werden. Die Analyse des aus Aethylbromid erhaltenen Kohlenwasserstoffbromaluminiums gab folgende Resultate:

1. 1,2285 Grm. Subst. gaben 2,143 Grm. AgBr, d. h. 74,22% Br.
2. 1,087 Grm. Subst. gaben 1,895 Grm. AgBr, d. h. 74,17% Br.
3. 1,306 Grm. Subst. gaben 0,199 Grm. Al_2O_3, d. h. 8,13% Al.

Die Resultate der Analyse sind somit ähnlich den für die aus Aethylen erhaltene Verbindung gewonnenen. Analoge Resultate werden erhalten, wenn man eine Lösung von Bromaluminium mit Ueberschuss von Bromäthyl im Kolben mit aufrecht stehendem Kühler im Paraffinbade auf 80°—100° erhitzt. Folgende Data zeigen die Quantität der sich dabei bildenden Grenzkohlenwasserstoffe und des Kohlenwasserstoffbromaluminiums.

1. Aus 252 Grm. Bromaluminium und 275 Grm. Aethylbromid, beim Erwärmen im Paraffinbade (80°—100°) im Verlaufe von

10 Stunden, wurden gegen 11 Lit. der Grenzkohlenwasserstoffe entwickelt und 300 Grm. des Kohlenwasserstoffbromaluminiums gebildet. Bei der Bearbeitung des gemessenen Gasvolumens mit Brom und KHO (nach Berthelot) stellte es sich heraus, dass das Gas keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthielt.

2. Aus 150 Grm. Bromaluminium und 150 Grm. Aethylbromid entwichen beim Erwärmen auf 70°—80° im Verlaufe von 20 Stunden gegen 8 Lit. der Grenzkohlenwasserstoffe; zu Ende der Erwärmung entwich das Gas äusserst langsam. Es wurden 185 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium erhalten.

Einwirkung von Bromäthyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium.

Die Grenzkohlenwasserstoffe und Bromwasserstoff entweichen ebenfalls bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium, mag letzteres aus Aethylen, Aethylbromid oder aus den Grenzkohlenwasserstoffen nach der weiter unten beschriebenen Methode erhalten worden sein. Damit aber die Einwirkung von Bromäthyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium möglichst scharfe Resultate gebe, ist es, aus sehr begreiflichen Gründen, nothwendig, dass letzteres bei seiner Darstellung nicht einer andauernden Einwirkung von Bromäthyl oder Aethylen und Bromwasserstoff bei höherer Temperatur ausgesetzt werde. Deswegen benutzte ich bei solchen Versuchen hauptsächlich das aus den leichtflüchtigen Fractionen (bis 100°) des amerikanischen oder kaukasischen Petroleums dargestellte Kohlenwasserstoffbromaluminium. Aus 7,8 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium, das aus Gasolin hergestellt (74,14% Br und 8,23% Al), und 12 Grm. Aethylbromid entwichen beim Erwärmen im Kolben mit aufrecht stehendem Kühler bis zum Sieden von Bromäthyl (die Temperatur des Paraffinbades war gegen 100°) 0,34 Grm. Bromwasserstoff und 85 Ccm. Grenzkohlenwasserstoffe, die bei 760 Mm. Druck und bei 22° gemessen wurden.

Bromäthyl wirkt auf Kohlenwasserstoffbromaluminium nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei Zimmertemperatur ein. Bringt man im zugeschmolzenen Rohre ein Gemenge dieser Körper zusammen und lässt dasselbe bei

gewöhnlicher Temperatur zwei bis drei Tage stehen, so kann man nach dem Oeffnen einen beträchtlichen Druck wahrnehmen; es entweicht ein Gemenge von Bromwasserstoff mit den Grenzkohlenwasserstoffen. Folglich reagirt Bromäthyl, welches auf Bromaluminium bei Zimmertemperatur nicht einwirkt, unter denselben Bedingungen auf Kohlenwasserstoffbromaluminium.

Aus allem oben Angeführten lässt sich die Analogie der Rolle des Bromaluminiums in seinen Verbindungen mit aromatischen und fetten Radicalen ersehen. Damit das Bromäthyl auf einen Kohlenwasserstoff reagire, ist es nothwendig, dass der letztere mit Bromaluminium verbunden sei. Bei der Reaction entweicht Bromwasserstoff. In den aromatischen Kohlenwasserstoffen findet dabei eine Substitution des Wasserstoffs durch Aethyl statt. Für das Kohlenwasserstoffbromaluminium, welches Fettradicale enthält, kann eine solche Substitution nicht nachgewiesen werden: das Produkt steht seiner Zusammensetzung nach dem ursprünglich genommenen Kohlenwasserstoffbromaluminium sehr nahe. Dieser letztere Umstand wird aber durch die Ausscheidung, während der Reaction selbst, von Grenzkohlenwasserstoffen erklärt. Alle Daten sprechen dafür, dass im gegebenen Falle die Substitutionsreaction gleichzeitig mit der Spaltung verläuft. Natürlicherweise hinterbleibt dabei, nach Ausscheidung der Grenzkohlenwasserstoffe, ein ungesättigteres Radical (vielleicht auch Radicale) in Verbindung mit Bromaluminium, als zu Anfang. Da aber als Hauptquelle der Grenzkohlenwasserstoffe Aethylbromid erscheint, so wird es begreiflich, warum sich die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums nach der Reaction wenig ändert. Stellt man sich vor, dass die entweichenden Grenzkohlenwasserstoffe so viel Kohlenstoff enthalten, wie in dem in die Reaction getretenen Aethylbromid vorhanden, so ist anzunehmen, dass das Kohlenstoffbromaluminium nur einen Theil seines Wasserstoffs verliert, und es erscheint somit die Schwierigkeit, welche der Lösung der Frage nach der Verwandlung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums entgegensteht, leicht begreiflich.

Zur weiteren Aufklärung des Thatbestandes wendete

ich mich dem Studium der Einwirkung anderer Bromide auf Kohlenwasserstoffbromaluminium zu, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass die Entscheidung der Frage, ob sich letztere Verbindung durch die Einwirkung von Aethylbromid weiter umwandelt, eben nur im gegebenen Falle eine besondere Schwierigkeit bot.

Einwirkung des primären und secundären Propylbromides auf Kohlenwasserstoffbromaluminium und Bromaluminium.

8,5 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium derselben Zubereitung, wie bei den Versuchen mit Aethylbromid, wurden in ein kleines Kölbchen gebracht, das successive mit einem aufrecht stehenden Kühler, mit einem Absorptionsapparat für Bromwasserstoff und einem Gasometer verbunden war. In den Kolben wurden durch einen Hahntrichter 5 Grm. des primären Bromides eingegossen. Die Reaction wird ohne Erwärmen eingeleitet; um aber die erhaltenen Resultate mit den Resultaten der Einwirkung von Aethylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium vergleichen zu können, wurde das Kölbchen im Paraffinbade erhitzt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaction sehr lebhaft. Die Entwicklung von Gasen hörte nach einer Viertelstunde auf. Es wurden erhalten 1,246 Grm. Bromwasserstoff und 290 Ccm. Gase (gemessen unter dem Druck einer Atmosphäre bei 20°) — weit grössere Quantitäten, als beim parallelen Versuch mit Aethylbromid. Das in dem Kölbchen zurückgebliebene Produkt der Einwirkung von Propylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium wurde, nach dem Auswaschen mit Petroleumäther, in ein U-förmig gebogenes Rohr gebracht, durch welches ich einen Strom von CO_2 unter Erwärmen auf 100° bis zum constanten Gewichte durchstreichen liess. Die Analyse des erhaltenen Produktes, das dunkler gefärbt und zähflüssiger war, vom Wasser schwieriger angegriffen wurde, als das zur Reaction genommene Kohlenwasserstoffbromaluminium, ergab folgende Resultate:

1. 0,2498 Grm. Subst. gaben 0,421 Grm. AgBr, d. h. 71,70% Br.
2. 0,4947 Grm. Subst. gaben 0,071 Grm. Al_2O_3, d. h. 7,66% Al.

3. 0,756 Grm. gaben 0,4916 Grm. CO_2, d. h. 17,73% C und 0,1826 Grm. H_2O, d. h. 2,68% H.

Al =	7,66
Br =	71,70
C =	17,73
H =	2,68
	99,77

Folglich ist die Zusammensetzung des analysirten Produktes eine andere, als die des zur Reaction genommenen Kohlenwasserstoffbromaluminiums. Nicht aller Kohlenstoff des reagirenden Propylbromides tritt mit den entweichenden Grenzkohlenwasserstoffen aus: ein Theil desselben bleibt mit den nicht flüchtigen Produkten der Reaction, die man auf folgende Weise interpretiren kann, verbunden. Zu Anfang wird der Wasserstoff des verwendeten Kohlenwasserstoffbromaluminiums durch Propyl substituirt; alsdann erfolgt eine Spaltung des erhaltenen Produktes unter Entwicklung von Grenzkohlenwasserstoffen. Diese letztere Reaction geht unter den gegebenen Bedingungen nicht bis an's Ende, d. h. bis zur Bildung von Kohle aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffradicalen, die mit Bromaluminium verbunden, sondern nur bis zur Bildung ungesättigterer Radicale, die mit Bromaluminium verbunden bleiben. Die Thatsache, dass das erhaltene Produkt schwerer durch Wasser zersetzt wird, als das zur Reaction genommene Kohlenwasserstoffbromaluminium, spricht für die grössere Beständigkeit dieses Produktes, zu dessen Bildung eine Abspaltung der Grenzkohlenwasserstoffe nothwendig war.

Bei der directen Einwirkung des primären oder secundären Propylbromides auf Bromaluminium entsteht ebenfalls Kohlenwasserstoffbromaluminium mit 70%—71% Brom. Bringt man im zugeschmolzenen Rohr Propylbromid mit Bromaluminium zusammen (auf 1 Theil Bromaluminium 5—10 Theile Propylbromid), und lässt man die erhaltene Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei, sich nicht mischende Schichten. Die untere, consistentere und dunklere, ist Kohlenwasserstoffbromaluminium. Die obere Schicht, welche durchsichtig und

leicht beweglich ist, enthält ein Gemenge von flüssigem Bromwasserstoff, Grenzkohlenwasserstoffen und Bromid, das im Ueberschuss genommen war. Die Analyse der unteren, durch Einleiten von CO_2 bei 60°—70° gereinigten Schicht, gab 71,2% Brom (0,270 Grm. Substanz gaben 0,452 Grm. AgBr). Eine Analyse desselben Produktes anderer Herstellung ergab 71,9% Brom und 7,87% Aluminium.

Einwirkung von Isobutylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium und Bromaluminium.

Noch deutlichere Resultate, welche die Fähigkeit des Kohlenwasserstoffbromaluminiums zur Substitution durch Alkyle darthun, erhielt ich beim Studium der Einwirkung von Isobutylbromid auf dasselbe. Die Reaction wurde in einem ähnlichen Apparate, wie bei der Einwirkung anderer Bromide auf Kohlenwasserstoffbromaluminium vorgenommen. Aus 8,5 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium mit 74,14% Brom und 8,23% Aluminium und 7,5 Grm. Isobutylbromid wurden beim Erwärmen auf 100° 2,856 Grm. Bromwasserstoff und 600 Ccm. Gase (gemessen bei 22° und unter dem Druck einer Atmosphäre) erhalten. Die Reaction verläuft stürmisch und erfordert kein Erwärmen. Es wurde aber auf 100° erwärmt, um die Einwirkung von Isobutylbromid mit der anderer Bromide vergleichen zu können. Das erhaltene Gas, welches keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthielt, wurde mit Kupferoxyd verbrannt. Es wurden erhalten 2,6304 Grm. CO_2 und 1,4538 Grm. H_2O; das Gewicht des brennbaren Gases, welches 81,62% C und 18,3% H enthielt, betrug also 0,8788 Grm. Folglich ist die Zusammensetzung des erhaltenen Gases dieselbe, wie bei der Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff (oder Aethylbromid) auf Bromaluminium (82,01% C, 18% H). Das nicht flüchtige Produkt der Reaction, welches durch Auswaschen mit Petroleumäther und Einleiten von CO_2 bei 100° gereinigt wurde, enthielt 67,5% Br (0,2574 Grm. Substanz gaben 0,408 Grm. AgBr). Die Erklärung dieser Reactionen ist dieselbe, wie die bei Propylbromid angeführte.

Führt man die Reaction ohne Erwärmen und wäscht

man das erhaltene Produkt mit Petroleumäther aus, welcher sodann durch einen Strom von CO_2 entfernt wird, so enthält das Produkt noch weniger Brom.

1. 0,363 Grm. Subst. gaben 0,552 Grm. AgBr, d. h. 64,67 % Br.
2. 0,726 Grm. Subst. gaben 0,095 Grm. Al_2O_3, d. h. 6,25 % Al.

Bei der directen Einwirkung von Isobutylbromid auf Bromaluminium in zugeschmolzenen Röhren, unter Beachtung der oben bei Propylbromid angegebenen Bedingungen, erhielt ich Kohlenwasserstoffbromaluminium mit einem noch geringeren Gehalte an Brom.

0,285 Grm. Subst. gaben 0,418 Grm. AgBr, d. h. 62,4 % Br.

Aus Isobutylchlorid und Chloraluminium wurde eine Verbindung erhalten, die 45,9 % Cl enthielt.

0,1485 Grm. Subst. gaben 0,267 Grm. AgCl; die Formel $AlCl_3C_4H_9$ verlangt 56,05 %.

Ich stelle hier die Gewichtsmengen von Bromwasserstoff und die Volume der Gase, die bei der Einwirkung der Bromide auf Kohlenwasserstoffbromaluminium erhalten worden sind, zusammen.

Aethylbromid: 0,34 Grm. Bromwasserstoff; 85 Ccm. Gas,
Propylbromid: 1,236 Grm. Bromwasserstoff; 290 Ccm. Gas,
Isobutylbromid: 2,856 Grm. Bromwasserst.; 600 Ccm. Gas.

Man sieht aus den angeführten Zahlen, dass, je höher ein Bromid in der homologen Reihe steht, desto vollständiger seine Wirkung auf Kohlenwasserstoffbromaluminium ist. Als Maassstab für die Substitution kann die Entwicklung von Bromwasserstoff gelten; über die Zersetzungsreaction kann man nach der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums nach der Reaction (im Vergleiche zu dem in die Reaction genommenen) und nach der Menge der entweichenden Grenzkohlenwasserstoffe urtheilen. So z. B. traten, nach der Menge des entwickelten Bromwasserstoffs, von 7,5 Grm. Isobutylbromid 4,83 Grm. in die Reaction. Das Gewicht der ausgeschiedenen Grenzkohlenwasserstoffe betrug 0,878 Grm. Im Ganzen waren in 4,83 Grm. Isobutylbromid 2,009 Grm. Kohlenwasserstoffradical enthalten. Folglich traten in das zum Versuch genommene Kohlenwasserstoffbromaluminium

(8,5 Grm.) 1,131 Grm. Kohlenstoff und Wasserstoff ein. In dem zum Versuche genommenen Kohlenwasserstoffbromaluminium (8,5 Grm.) waren 1,498 Grm. des organischen Radicals enthalten. Bezieht man sich auf die angeführten Angaben, so müssten es nach der Reaction 2,629 Grm. sein. In Wirklichkeit aber, wenn man sich auf die Menge des gefundenen Broms (67,8%) stützt, waren in den analysirten Produkte 2,857 Grm. enthalten. Für Propylbromid zeigte die Analyse des Reactions-Produktes eine Zunahme des organischen Radicals, wenn auch in einem geringeren Grade, als bei der Reaction mit Isobutylbromid. Endlich, bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium, ändert sich die Zusammensetzung des letzteren fast gar nicht, doch wird nichtsdestoweniger die Reaction deutlich durch die Ausscheidung von Bromwasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffen bezeichnet. Es bleibt anzunehmen, dass diese Reaction, welche in den allgemeinen Zügen den Reactionen anderer Bromide ähnlich ist, sich von denselben nichtsdestoweniger dadurch unterscheidet, dass aller Kohlenstoff und Wasserstoff des in die Reaction tretenden Aethylbromides als Grenzkohlenwasserstoff ausgeschieden wird. Unter solchen Bedingungen erscheint es sehr begreiflich, warum es äusserst schwierig ist, auf dem Wege der Analyse eine Aenderung in der Zusammensetzung des zur Reaction genommenen Kohlenwasserstoffbromaluminiums nachzuweisen, letzterer verliert nur einen Theil seines Wasserstoffs. Es liegen keine genügenden Anhaltepunkte vor, um anzunehmen, dass der Kohlenstoff des zur Reaction verwendeten Kohlenwasserstoffbromaluminiums an der Bildung von Grenzkohlenwasserstoffen Theil nimmt. Nach langer Einwirkung von Aethylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium steigt der Gehalt an Brom und Aluminium (ungefähr um 1%) und dieser Umstand scheint nicht allein auf einen Verlust von Wasserstoff hinzudeuten; doch muss man andrerseits in Betracht ziehen, dass in Folge lange fortgesetzten Erwärmens des Kohlenwasserstoffbromaluminiums, sowie beim Einleiten von CO_2 und anderen Operationen, die für die Einwirkung von überschüssigem Aethylbromid auf dasselbe unumgänglich

sind, für die Unveränderlichkeit der Substanz nicht eingestanden werden kann.

Die Frage über die Existenz eines Kohlenwasserstoffbromaluminiums mit einem geringeren Gehalte an Kohlenstoff als $AlBr_3C_4H_x$ (wo x gleich oder kleiner als 8) erscheint nicht uninteressant, zumal im Hinblick auf die Thatsache, dass aus dem Petroleum stets ein Produkt mit nicht weniger als 4 Kohlenstoffatomen erhalten wird. Um neue Daten zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob das 4 Kohlenstoffatome einschliessende Radical in der empirischen Formel der Verbindung etwas Stabiles und Beständiges ausmacht, worin die Menge des Kohlenstoffs nicht verringert, sondern nur durch leicht verlaufende Substitutionen vergrössert werden kann, unterzog ich mich dem Studium der Einwirkung von Brommethyl auf Bromaluminium und Kohlenwasserstoffbromaluminium. Wollte man sich nach der beobachteten Thatsache allein richten, dass, je höher das zur Einwirkung auf Bromaluminium verwendete Bromid in der homologen Reihe steht, das entstehende Kohlenwasserstoffbromaluminium desto mehr organisches Radical enthält, so könnte man glauben, dass bei der Einwirkung des ersten und einfachsten Gliedes der Reihe auf Bromaluminium ein Kohlenwasserstoffbromaluminium von geringerem Gehalt an Kohlenstoff, als aus Aethylbromid, entstehen müsste. Es zeigte sich aber, dass Brommethyl auf Bromaluminium selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 180° im Verlaufe von mehreren Stunden nicht einwirkt. Dagegen vermag Brommethyl mit Kohlenwasserstoffbromaluminium in Reaction zu treten. Stützt man sich auf die oben angeführten Betrachtungen, so liesse sich erwarten, dass hierbei ebenfalls Kohlenwasserstoffbromaluminium entstehen müsste, welches weniger Kohlenstoff enthält, als dasjenige, welches durch Einwirkung von Aethylbromid erhalten wird. Die vorgenommenen Versuche ergaben aber, dass hierbei gerade das Umgekehrte stattfindet: es enthält nämlich das Kohlenwasserstoffbromaluminium nach der Reaction mehr organisches Radical, als vor derselben. Ueberschüssiges Brommethyl wurde im zugeschmolzenen Rohre mit Kohlenwasserstoffbromaluminium (enthaltend 74,14% Br u. 8,23% Al)

im Verlaufe von zwei Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des abgekühlten Rohres entwich eine grosse Menge von Bromwasserstoff und das überschüssige Brommethyl. Durch den mit Petroleumäther ausgewaschenen, nicht flüchtigen Rückstand wurde trockene CO_2 bis zum constanten Gewichte desselben durchgeleitet, und darauf die Menge des Broms und des Aluminiums bestimmt.

1. 0,2592 Grm. Subst. gaben 0,446 Grm. AgBr, d. h. 78,21% Br.
2. 0,5188 Grm. Subst. gaben 0,075 Grm. Al_2O_3, d. h. 7,7% Al.

Aus diesen Angaben ist zu folgern, dass bei der Einwirkung von Brommethyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium ein Theil des Wasserstoffs im letzteren durch Methyl ersetzt wird, und es ergiebt sich aus denselben unzweifelhaft, dass das Kohlenwasserstoffbromaluminium nach der Einwirkung von Brommethyl mehr Kohlenwasserstoffradical enthält, als vor der Reaction.

Dieser Versuch spricht also für die Unmöglichkeit, ein Kohlenwasserstoffbromaluminium, das weniger Kohlenstoff enthält, als der Formel $AlBr_3C_4H_4$ entspricht, zu erhalten.

Moscau, Januar 1886.

Mittheilungen über das Germanium;

von

Clemens Winkler.

Im Februar dieses Jahres machte ich Mittheilung[1]) über die Auffindung eines neuen Elementes im Argyrodit von „Himmelsfürst Fundgrube“ bei Freiberg, doch vermochte ich zunächst nicht viel mehr zu melden, als die zweifellose Thatsache seiner Existenz. Ueber die Eigenschaften des „Germaniums“, über seinen chemischen Charakter und

[1]) Ber. 19, 210.

seine Stellung in der Reihe der Elemente herrschte damals noch so grosse Unsicherheit, dass ich mich hinsichtlich derselben auf eine ganz ungefähre, skizzenhafte Andeutung beschränken musste. Nicht allein der anfängliche Materialmangel war es, welcher die Erforschung des neuen Körpers ungemein erschwerte; in weitaus höherem Maasse trug hierzu das eigenartige Verhalten desselben, oder vielmehr das seiner Verbindungen bei, welche letztere der Mehrzahl nach durch eine gewisse Löslichkeit ausgezeichnet sind. Infolgedessen giebt die Lösung des Germaniums mit Reagentien der verschiedensten Art entweder gar keinen Niederschlag, oder die Fällung ist eine ganz unvollständige, oder endlich der anfänglich gebildete Niederschlag geht, wenn man ihn auszuwaschen versucht, wieder in Lösung über. Arbeitet man nun, wie dies hier anfänglich der Fall war, mit einer geringen Substanzmenge und deshalb mit verhältnissmässig verdünnten Lösungen, so will sich weder eine zuverlässige Reaction, noch überhaupt ein Weg zur Abscheidung des Elementes behufs seiner Erkennung, Darstellung oder quantitativen Bestimmung zeigen. Selbst heute, nachdem, allerdings unter namhaften Verlusten, wohl an hundert Gramm Germanium durch meine Hände gegangen sind, vermag ich dieses Element noch nicht vollkommen zu beherrschen und hieraus ergiebt sich am besten die Schwierigkeit, womit sein erster Nachweis, überhaupt seine Auffindung, verbunden waren. Eine zufällige Entdeckung desselben wäre bei solchem Verhalten und bei dem Mangel eines Flammenspectrums wohl kaum möglich gewesen; es musste mit aller Sorglichkeit gesucht werden, nachdem der Fehlbetrag, welchen die achtmalige Analyse des Argyrodits in der constanten Höhe von 7% ergeben hatte, kaum noch einen Zweifel darüber offen lassen konnte, dass die neue Mineralspecies einen dem üblichen analytischen Gange nicht gehorchenden, mithin unbekannten Elementarbestandtheil enthalten müsse. Erschwert wurde dessen Erkennung noch ganz wesentlich durch das Vorhandensein von Arsen und Antimon in mehreren den Argyrodit begleitenden Mineralien. Die klar ausgesprochenen Reactionen dieser beiden Elemente traten

immer und immer wieder in den Vordergrund und liessen der scheinbar errungenen Gewissheit nur zu oft den Zweifel auf dem Fusse folgen.

Dass der Argyrodit ein Sulfosalz sei, stand schon im Hinblick auf seinen mineralischen Habitus von Anfang an ausser Frage. Es war somit auch wahrscheinlich, dass der sich so hartnäckig der analytischen Bestimmung entziehende Bestandtheil desselben darin eine ähnliche Rolle spiele, wie Arsen und Antimon in anderen, verwandten Silbermineralien. In solchem Falle lag aber auch die Annahme nahe, dass dieser Bestandtheil beim Schmelzen des Argyrodits mit Schwefel und kohlensaurem Natrium ein in Wasser lösliches Natriumsulfosalz liefern und sich aus dessen Lösung durch Säurezusatz als Sulfid abscheiden lassen werde. In Wirklichkeit erhielt man nun aber, wenn man in solcher Weise operirte, immer nur eine weisse Fällung, die sich nach dem Auswaschen auf dem Filter als reiner, ohne Rückstand verbrennender, in Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel erwies. Im Filtrate aber liess sich weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch andere Reagentien das Vorhandensein eines fällbaren Körpers nachweisen. Erst später gelangte ich zur Klarheit darüber, dass das Germanium in der That in der Schwefelnatriumlösung enthalten sei, dass seine Abscheidung als Sulfid aber nur bei reichlichem Salzsäurezusatz eintrete, weil es in säurefreien Flüssigkeiten beträchtlich löslich ist und deshalb, einmal gefällt, auch nicht ohne Verlust, ja unter Umständen selbst nicht ohne gänzliches Verschwinden, mit Wasser — auch mit Schwefelwasserstoff enthaltendem — ausgewaschen werden kann. Im vorliegenden Falle bildete aber auch das Vorhandensein von viel freiem Schwefel im Niederschlage einen die Erkennung erschwerenden Umstand. Man kann diesem dadurch begegnen, dass man den Niederschlag, ohne ihn vorher auszuwaschen, auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak übergiesst. Unter Rücklassung des Schwefels geht hierbei nur Germaniumsulfid in die Lösung über, und wenn man diese hierauf stark mit Salzsäure ansäuert, erhält man eine weisse, voluminöse Fällung, die durchaus nicht mehr mit einer Schwefelfällung verwechselt

werden kann. Waren, was bei Anwendung unreinen Argyrodits immer der Fall ist, gleichzeitig Antimon und Arsen zugegen, so lösen auch deren Sulfide sich im Ammoniak mit auf, und man erhält bei der Ansäuerung einen mehr oder minder gefärbten Niederschlag, der, wenn man ihn auszuwaschen versucht, sein Volumen stetig vermindert, während die Intensität seiner Farbe zunimmt. Das Germaniumsulfid geht dabei eben in wässrige Lösung über, während Arsen und Antimon auf dem Filter zurückbleiben, ein Umstand, der erklärlicherweise im Anfange ausserordentlich irre führen musste. Versetzt man aber die ammoniakalische Lösung der drei Sulfide nur allmählich, tropfenweise, mit Chlorwasserstoffsäure, so gelangt zuerst das Antimonsulfür und dann das Arsensulfür zur Abscheidung; filtrirt man hierauf, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich bei weiterem, reichlichem Salzsäurezusatz schneeweisses Germaniumsulfid abscheidet. Auf solche Weise, also auf dem Wege der fractionirten Fällung, gelang es zuerst, sich der störenden Begleiter zu entledigen und die Existenz des neuen Elementes mit voller Zweifellosigkeit darzuthun.

Wie sehr das Verhalten des Argyrodits auch noch in anderer Hinsicht Anlass zur Täuschung zu geben vermag, zeigte sich beim Erhitzen des Minerals in einem Strom von Wasserstoffgas. Das Glasrohr bekleidete sich dann dicht hinter der erhitzten Stelle mit einem glänzenden, schwarzen Spiegel, der in einen rothbraunen Ring auslief, an welchen sich wieder eine Ablagerung von rothbraunem, amorphem Staube anschloss. Verstärkte man den Gasstrom, so vermehrte sich auch die Menge dieses Staubes; derselbe schlug sich dann theils auf dem Boden des Glasrohrs nieder, diesen auf die Länge eines Meters und weiter hinaus als dünne, rothbraune Schicht bedeckend, theils trat er als wirbelnder, röthlicher, an sublimirendes Selen erinnernder Nebel aus der Rohrmündung. Neben dem Geruch nach Schwefelwasserstoff machte sich hierbei noch ein anderer Geruch bemerkbar, der gewissen flüchtigen Germaniumverbindungen eigen zu sein scheint und sehr oft beobachtet wurde, ohne dass es bis jetzt möglich gewesen wäre, seine Ursache festzustellen.

Derselbe ist schwierig zu beschreiben und erinnert etwas an denjenigen sehr verdünnten Acroleïns.

Der auf solche Weise erhaltene flüchtige Beschlag war in Kalilauge löslich, und seine Lösung gab beim Zusatz von Salzsäure eine orangerothe, dem Antimonsulfür ähnliche Fällung. Er löste sich aber auch in Schwefelammonium, und diese Lösung wurde durch Salzsäure nicht farbig, sondern weiss gefällt. Obwohl nun dieses Verhalten darauf hindeutete, dass hier unmöglich Antimon vorliegen könne, so wurde ich doch wieder unsicher, als ich etwas Antimonglanz in ganz gleicher Weise im Wasserstoffstrom erhitzte. Die hierbei auftretenden Erscheinungen waren den beim Argyrodit beobachteten überaus ähnlich; auch hier entstand hinter der erhitzten Stelle ein dunkler Spiegel, auch hier bildete sich die nämliche, nur etwas dunkler gefärbte, rothbraune, sich auf die ganze Rohrlänge erstreckende Staubablagerung, um sich bei beschleunigtem Gasstrom am Austrittsende der Röhre ebenfalls zum röthlichbraunen Nebel zu gestalten.

Nur ein Unterschied war zu bemerken: das Sublimat, welches der Antimonglanz lieferte, gab, man mochte es mit Kalilauge oder mit Schwefelammonium behandeln, Lösungen, die in dem einen, wie dem anderen Falle durch Salzsäure orangeroth gefällt wurden. Die dort beobachtete weisse Fällung trat niemals ein, das aus dem Argyrodit erhaltene Sublimat musste somit, trotz der überraschenden Aehnlichkeit beider Beschläge, von dem unter Anwendung von Antimonglanz erzeugten verschieden sein. Heute ist nun festgestellt, dass das Germanium sich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefel verbindet, dass es ein braunrothes Sulfür und ein weisses Sulfid bildet. Das Sublimat, welches beim Erhitzen von Argyrodit im Wasserstoffstrom entsteht, ist das farbige Sulfür, welches in Kalilauge unverändert löslich ist, bei der Behandlung mit Schwefelammonium aber Gelegenheit zum Uebergang in Sulfid findet. Hieraus erklärt es sich, dass Salzsäurezusatz in der einen Lösung einen orangerothen, in der anderen einen weissen Niederschlag erzeugte.

Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass dieses Gleichverhalten des Argyrodits mit Antimonglanz und anderen Antimonmineralien ungemein verwirrend wirkte, und dass es die Auffindung des Germaniums umsomehr erschwerte, als der Argyrodit selbst durch natürliche Antimonverbindungen verunreinigt zu sein pflegt. Aber weniger deshalb, als aus einem anderen Grunde muss desselben hier Erwähnung gethan werden. Gab es doch den ersten Anlass zu der Annahme, dass der neue Elementarbestandtheil des Argyrodits sich seinem chemischen Charakter nach dem Antimon anreihen müsse, dass er voraussichtlich im periodischen System seine Stelle zwischen Antimon und Wismuth finden, dass er mit einem Worte das „Ekaantimon" Mendelejeff's sein werde. Für diese Annahme sprachen anfänglich auch noch andere, insbesondere mineralogische Gründe, sowie das Zusammenvorkommen des Argyrodits mit natürlichen Sulfosalzen des Antimons und Arsens.

Wenn ich nun in meiner ersten Notiz über das Germanium einer derartigen Vermuthung Ausdruck gegeben habe, so war dies entschieden verfrüht, wenigstens mangelte es damals noch vollkommen an Unterlagen zur Begründung derselben. Aber ebensowenig würde man anfänglich gewagt haben, den Argyrodit für ein Sulfosalz mit vierwerthigem Säureradical zu halten, weil es für eine solche Voraussetzung vollkommen an Analogien fehlt. Der vorliegende Fall zeigt aber recht deutlich, wie trügerisch es sein kann, auf Analogieen zu bauen, denn die Vierwerthigkeit des Germaniums ist inmittelst zur unumstösslichen Thatsache geworden, und es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das neue Element nichts Anderes, als das vor fünfzehn Jahren von Mendelejeff prognosticirte „Ekasilicium" ist.

Diese Identität ist auf Grund der anfangs von mir gegebenen, kurzen und noch sehr unvollkommenen Charakteristik des Germaniums zuerst, und zwar mit vollster Entschiedenheit, von V. v. Richter[1]) behauptet worden. Fast gleich-

[1]) V. v. Richter, Brief, Breslau, d. 25. Februar 1886.

zeitig äusserte sich Mendelejeff[1]), der verdienstvolle Schöpfer des periodischen Systems, dahin, dass zwar mehrere der von mir angegebenen Eigenschaften des Germaniums an diejenigen des Ekasiliciums gemahnten, dass aber die beobachtete Flüchtigkeit des Elementes auf die Möglichkeit hindeute, es an anderer Stelle in das periodische System einreihen zu müssen. Lothar Meyer[2]) erklärte das Germanium von Anfang an als Ekasilicium, hinzufügend, dass dasselbe der von ihm gegebenen Atomvolumcurve zufolge[3]), Mendelejeff's[4]) Annahme entgegen, leicht schmelzbar und wohl auch leicht verdampfbar sein müsse. Damals war das Germanium noch nicht im regulinischen Zustande dargestellt worden; um so beachtenswerther ist es, dass, wie sich unten zeigen wird, Lothar Meyer's Voraussetzung in gewissem Grade wirklich eingetroffen ist.

Hat man es nun im Germanium an sich schon mit einem sehr merkwürdigen Elemente zu thun, dessen Studium hohen Genuss gewährt, so bildet die Ergründung seiner Eigenschaften noch insofern eine ungewöhnlich fesselnde Aufgabe, als sie thatsächlich zum Prüfstein des menschlichen Scharfsinns wird. Denn einen schlagenderen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodicität der Elemente, als den, welchen die Verkörperung des bisher hypothetischen „Ekasiliciums" in sich schliesst, kann es kaum geben, und er bildet in Wahrheit mehr, als die blosse Bestätigung einer kühn aufgestellten Theorie, er bedeutet eine eminente Erweiterung des chemischen Gesichtsfeldes, einen mächtigen Schritt in's Reich der Erkenntniss.

Man sollte meinen, dass angesichts dieser Errungenschaft keine andere Empfindung Platz greifen könnte, als die der lautersten Freude. Und doch ist auch hier die Anfechtung nicht ausgeblieben, denn der Name des neuen Elementes, der Name Germanium, hat das unerwartete Schicksal gehabt, zum Stein des Anstosses zu werden. Ich würde

[1]) D. Mendelejeff, Brief, St. Petersburg, d. (14.) 26. Febr. 1886.
[2]) Lothar Meyer, Brief, Tübingen, d. 27. Februar 1886.
[3]) Ders., die modernen Theorien der Chemie. 5. Aufl., 149.
[4]) Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl.-Bd. 8, 201.

dieses an sich bedeutungslosen Umstandes an dieser Stelle nicht Erwähnung thun, wenn nicht der Herausgeber des Moniteur scientifique, Herr Quesneville[1]) in Paris, aus aller Objectivität heraustretend, an mich öffentlich die Aufforderung gerichtet hätte, den Namen Germanium, von dem er sagt: „Qui a un goût de terroir trop prononcé", fallen zu lassen und an seiner Stelle die von Mendelejeff interimistisch in das periodische System eingeführte Bezeichnung „Ekasilicium" zu setzen.

Gewiss kann man darüber rechten, ob der internationale Charakter der Wissenschaft eine patriotische Namengebung, wie die vorliegende, statthaft erscheinen lässt, und ob es nicht angemessener ist, den zu wählenden Namen der Mythe oder sonst einem als neutral geltenden Gebiet zu entlehnen. Es muss andererseits aber auch berücksichtigt werden, dass die Eigenthümlichkeiten eines Elementes nicht immer gleich anfänglich scharf genug hervortreten, um die Grundlage für die Ableitung eines sachlich zutreffenden Namens zu bilden. Im Allgemeinen kommt auch auf die Wahl des Namens insofern wenig an, als kleinliche Kritik schliesslich an jedem Namen etwas auszusetzen finden wird. Wie z. B. gerade Herr Quesneville dazu kommt, mir eine Zumuthung wie die obengenannte zu stellen, ist um so unbegreiflicher, als sich doch viel früher in Frankreich bei der Entdeckung des Galliums eine ebensolche patriotische Namengebung vollzogen hat. Soll Lecoq de Boisbaudran sein Gallium nachträglich „Ekaaluminium", oder L. F. Nilson sein Scandium fortab „Ekabor" nennen? Hr. Quesneville schweigt darüber und so wird er auch mir gestatten, über seinen eben so ungerechtfertigten, wie unpraktischen Antrag mit Stillschweigen hinwegzugehen.[2])

[1]) Quesneville, Moniteur scientifique, Juni 1886, S. 691.

[2]) Es möge hier Gelegenheit genommen werden, einen in der französischen Litteratur aufgetauchten Irrthum richtig zu stellen. In Louis Figuier, L'Année scientifique et industrielle 1885 (erschienen 1886) p. 168, findet sich die Mittheilung, dass im Jahre 1885 zwei neue Metalle entdeckt worden seien, nämlich das Indium durch M. Websky und das Norwegium durch T. Dahll. Da der Name Indium mehr-

Vorkommen des Germaniums.

Anfangs September 1885 wurde auf „Himmelsfürst Fundgrube“ unweit Freiberg in einer Tiefe von 459 M. unter Tage, d. i. 27 M. über der im Niveau des Ostseespiegels liegenden 12. Gezeugstrecke, ein bisher nicht vorgekommenes Silbererz aufgefunden, welches A. Weisbach als eine neue Mineralspecies erkannte und mit dem Namen Argyrodit belegte. Ueber das Auftreten dieses Erzes hat E. W. Neubert[1]) neuerdings eingehende Mittheilung gemacht, derzufolge der neue, „Argyrodit-Spat“ benannte Gang in der Nähe des Gangkreuzes eine offene, 5 Cm. bis 30 Cm. weite Spalte bildet, deren unebene Wandungen mit unregelmässig ausgebildeten Eisenspathkrystallen besetzt sind, auf denen silberleerer Eisenkies und als dünner Ueberzug Argyrodit vorkommt. In den Drusenräumen liegen lose, theilweise zwischen den Eisenspathkrystallen hängend, Stücke von silberarmem Schwefelkies, welche einen 1 Mm. bis 3 Mm. dicken Ueberzug von Argyrodit tragen. Zumeist haben diese Stücke, wenigstens an einer Seite, ein tropfsteinähnliches Ansehen, zuweilen ist auch der Schwefelkies selbst von ganz feinen, mit blossem Auge kaum sichtbaren Aederchen von Rothgiltigerz und Glaserz, möglicherweise auch von Argyrodit, durchzogen, wodurch demselben ein bläulicher Schimmer verliehen ist, und er an der Luft sehr bald anläuft. Ebenso kamen in diesen Hohlräumen vereinzelte Stücke von Glas- und Rothgiltigerz bis zur Faustgrösse vor, welche ebenfalls mehr oder minder von Argyrodit überzogen waren. Kleinere Stücke davon hatten unter einer Kruste von 2 Mm. bis 3 Mm. Argyrodit einen Kern von Schwefelkies, Silberschwärze oder

---

mals wiederkehrt, so liegt kein Druckfehler vor; es ist aber offenbar nicht das von F. Reich und Th. Richter entdeckte Metall, sondern das im Jahre 1884 aufgefundene, noch nicht näher gekannte Idunium M. Websky's gemeint. Die vermeintliche Entdeckung des Norwegium dagegen fällt bereits in das Jahr 1879 und hat sich längst als Täuschung erwiesen.

[1]) E. W. Neubert, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1886, S. 84.

Glaserz. Bei manchen Stücken fehlte der Kern ganz, dann war aber das Innere des Hohlraumes gewöhnlich mit kleinen Rothgiltigerzkrystallen besetzt.

Bis jetzt hat sich das Argyrodit-Vorkommen auf gedachtem Gange auf eine Länge von 12 M. erstreckt, wobei die Mächtigkeit des Ganges theilweise bis zu 40 Cm. angewachsen ist. Die geförderte Quantität Argyrodit ist mithin durchaus keine geringfügige gewesen. Lässt man den Theil des Erzes ausser Betracht, welcher noch auf der Grube ansteht, sowie den nicht unbeträchtlichen, welcher in den Mineralienhandel übergegangen ist, setzt man also nur die Erzmenge in Rechnung, welche zur Hütte geliefert worden ist, so ergiebt sich aus dem 325 Kil. betragenden, in der Hauptsache als Argyrodit darin auftretenden Silberinhalt die Quantität von ungefähr 30 Kil. Germanium. Es ist Aussicht vorhanden, einen nicht unbeträchtlichen Theil dieses Germaniums der ferneren Forschung erhalten zu können, denn das Königliche Oberhüttenamt in Freiberg hat sich durch seinen Vorstand, Herrn Oberbergrath Merbach, in überaus dankenswerther Weise bereit finden lassen, die reichsten der gelieferten Erzposten einer Vorschmelzung zu unterwerfen, deren Zweck es sein wird, dem Argyrodit das Germanium so gut als möglich zu entziehen, bevor die eigentliche Verhüttung auf Silber vorgenommen wird. Der Betriebsleiter der Halsbrückner Hütte, Herr Oberhüttenmeister Bauer, bringt dieser Arbeit in gewohnter Weise das grösste Interesse entgegen, und so erachte ich es denn für Pflicht, den genannten Herren auch an dieser Stelle den schuldigen Dank auszusprechen.

A. Weisbach[1]) giebt die Charaktere des Argyrodits an, wie folgt: „Metallischer Glanz. Farbe: Auf Krystallflächen stahlgrau, auf frischem Bruche in's Röthliche geneigt und derjenigen des Famatinit, resp. Luzonit am nächsten stehend, mit der Zeit mehr violett werdend und dann der eines in gewissen Stadien des Anlaufens begriffenen

[1]) A. Weisbach, Neues Jahrb. f. Mineralogie 1886, 2. 67, sowie Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1886, 89.

Buntkupferkieses nicht unähnlich. Grauschwarzer, schimmernder Strich; gestrichene Stellen ziemlich glänzend. Opak. Härte $2^1/_2$, spec. Gew. 6,085 (bei 15°) nach Th. Richter, 6,093—6,111 (bei 12°) nach A. Weisbach. Spröd, in's Milde geneigt. In Krystallen keine Spaltbarkeit zeigend und in derben Massen von dichtem, bisweilen flach muschligem Bruche. Krystallsystem monoklin."

Hinsichtlich der krystallographischen Bestimmung des Argyrodits, welche der Kleinheit der Krystalle und ihrer verworrenen Gruppirung halber beträchtliche Schwierigkeiten darbot, sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Bei einer vorläufigen Untersuchung des Argyrodits vor dem Löthrohre fand Th. Richter darin als Hauptbestandtheile Silber und Schwefel, ausserdem aber eine kleine Menge Quecksilber, was insofern bemerkenswerth ist, als das Auftreten dieses Metalles bis jetzt noch nie auf den Freiberger Erzgängen beobachtet wurde. Ueber das Verhalten des Argyrodits vor dem Löthrohre macht Th. Richter folgende von A. Weisbach (a. a. O.) publicirte Angaben:

„Der Argyrodit giebt beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasröhrchen ein glänzendes, schwarzes Sublimat, welches die grösste Aehnlichkeit mit Schwefelquecksilber hat. Die Leichtschmelzbarkeit der Schwefelantimon und Schwefelarsen haltenden Silbermineralien zeigt das Mineral nicht, es beginnt vielmehr erst nach stärkerem Erhitzen des Röhrchens mit der Löthrohrflamme zu schmelzen. Eine Veränderung des Sublimats findet hierbei nicht statt, wohl aber verschwindet dasselbe nach dem Abschneiden des unteren Theiles der Röhre und dem Erhitzen unter Luftzutritt. Es setzt sich dann oberhalb als schwacher Metallspiegel wieder ab; ein mit letzterem in Berührung gelassenes Stückchen Blattgold färbt sich weiss.

„In der offenen Glasröhre bemerkt man schweflige Säure; oberhalb der erhitzten Probe bildet sich ein schwacher metallischer Anflug, der hauptsächlich aus Quecksilber zu bestehen scheint.

„Auf Kohle schmilzt das Mineral zur Kugel; zuerst zeigt sich zunächst der Probe ein schwacher weisser Beschlag,

welcher Aehnlichkeit mit der tellurigen Säure hat, bei Berührung mit der äusseren Flamme aber letztere nicht färbt. Nach längerem Blasen legt sich auf diesen Beschlag ein citrongelber und endlich bleibt ein Silberkorn zurück. Der gelbe Beschlag ertheilt beim Berühren mit der äusseren Flamme derselben ebenfalls keine Färbung, wie dies bei Blei der Fall sein würde, verlässt aber hierbei seine Stelle.

„Die charakteristische Rosafärbung des Beschlags, wie dieselbe stets bei Gegenwart von Blei oder Wismuth oder Antimon nach längerem Schmelzen von Silber auf Kohle entsteht, ist nicht wahrzunehmen, nur die der Probe zunächst gelegenen Stellen des Beschlages färben sich ockergelb bis bräunlich. Die Asche der Kohle zeigt einen zarten Silberüberzug. Ein zweiter, entfernter und schwacher gräulicher Beschlag rührt jedenfalls von entweichendem Quecksilber her.

„Ein besonderer Versuch auf Wismuth mittelst Jodkalium ergiebt die Abwesenheit dieses Metalles.

„Der Silbergehalt wurde nach zwei übereinstimmenden Proben zu 73,5 % gefunden."

Dass die von mir zu wiederholten Malen mit ausgesucht reinem Material vorgenommene Analyse des Argyrodits zu keinem befriedigenden Abschluss führen wollte, bis das Mineral endlich als die Verbindung eines neuen Elementes erkannt wurde, ist oben bereits mitgetheilt worden. Inmittelst habe ich versucht, ausser den übrigen Bestandtheilen auch den Germaniumgehalt unter Anwendung einer allerdings noch mangelhaften Methode zu bestimmen, und kann nun die Zusammensetzung des Argyrodits angegeben, wie folgt:

Silber . .	74,72
Germanium	6,93
Schwefel .	17,13
Eisen . .	0,66
Zink . . .	0,22
Quecksilber	0,31
	99,97

Diese Zusammensetzung führt auf die Formel:

$$3Ag_2S, GeS_2,$$

welche erfordert:

6 Ag	645,96	73,56
Ge	72,32	8,23
5 S	159,90	18,21
	878,18	100,00

Der Argyrodit wäre hiernach ein Sulfosalz von ganz eigenartiger Constitution, für welche die Mineralogie meines Wissens keine Analogie aufweist. Nicht unmöglich erscheint es aber, dass sich unter den Sauerstoffsalzen der verwandten Elemente, also unter den titan- und kieselsauren Salzen, entsprechend zusammengesetzte und dann wohl auch isomorphe Verbindungen werden ausfindig machen lassen.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss oder in einem Strome von Kohlensäuregas bleibt der Argyrodit unverändert und liefert nur ein geringes Sublimat von schwarzem Schwefelquecksilber. Nimmt man die Erhitzung bei Luftzutritt vor, so entweicht schweflige Säure, und es zeigt sich ein schwacher, nur dem bewaffneten Auge deutlich erkennbarer Beschlag von Quecksilbertröpfchen. Sehr charakteristisch ist dagegen die Erscheinung, welche beim Erhitzen des Argyrodits im Wasserstoffstrom eintritt; wie oben bereits beschrieben worden ist, bildet sich dann unter Entweichen von Schwefelwasserstoff dicht hinter dem Mineral ein dunkler glänzender Spiegel von krystallinischem Germaniumsulfür, an den sich eine rothbraune Staubablagerung anschliesst, welche aus der nämlichen Verbindung im amorphen Zustande besteht. Der Rückstand ist im Wesentlichen metallisches Silber.

Wie die den Argyrodit begleitenden Mineralien, insbesondere der in vorwiegender Menge vorhandene Schwefelkies, fast frei von Silber sind, so scheinen sie auch kein Germanium zu enthalten. Aber ihre zernagte Beschaffenheit deutet darauf hin, dass sie einem Auslaugungsprocess unterworfen gewesen sind, aus dem aller Wahrscheinlichkeit nach der Argyrodit als jüngeres Gebilde hervorgegangen ist. Herr Betriebsdirector Neubert auf „Himmelsfürst Fundgrube“ hatte die Gefälligkeit, mir eine grössere Menge des Grubenwassers zuzustellen, welches in der Nähe des Argyrodit-Spates auftritt und diesen aller Wahrscheinlichkeit nach durchsickert hat. Dasselbe erwies sich als verhältnissmässig

arm an gelösten Stoffen; beim Abdampfen von 20 Lit. wurden nur 6,912 Grm. = 0,034 % Rückstand erhalten, aber es war in diesem weder Germanium noch Silber aufzufinden. Allerdings fehlt es zur Zeit noch an einer scharfen Reaction auf Germanium, und dieser Umstand lässt es möglich erscheinen, dass das neue Element eine viel grössere Verbreitung hat, als man jetzt anzunehmen berechtigt ist. Eine Beobachtung, welche Herr Gustaf Kobb in Stockholm bei der Untersuchung des Funkenspectrums des Germaniums (s. unten) machte, schien diese Muthmaassung anfänglich zu bestätigen. Es zeigten sich nämlich in diesem Spectrum unter anderen mehrere Linien, die mit gewissen schwachen Antimonlinien zusammenfielen, während die stärksten Antimonlinien nicht zu finden waren. Somit war der Schluss nicht ungerechtfertigt, dass das bei der früher stattgehabten Untersuchung des Antimonspectrums verwendete Antimon germaniumhaltig gewesen sei. Herr Kobb hat jedoch durch fortgesetzte Beobachtungen festgestellt, dass die erwähnte Coïncidenz thatsächlich nicht stattfindet.

Verarbeitung des Argyrodits.

Die Verarbeitung des Argyrodits zum Zwecke der Gewinnung des Germaniums wurde auf sehr verschiedenartige Weise versucht, so z. B. durch Erhitzung des Minerals im Wasserstoffstrome, durch Schmelzen desselben mit Soda, oder mit Soda und Salpeter oder mit Cyankalium oder mit einem Gemenge von Soda und Schwefel, bei welchen Schmelzungen man beabsichtigte, das Germanium in ein wasserlösliches Oxy- oder Sulfosalz überzuführen. Es wurde ferner versucht, den Argyrodit durch Behandlung mit Salpetersäure, Brom oder Chlor zu zersetzen, aber in allen Fällen war der Erfolg ein unbefriedigender. Da das Germanium mit alkalischen Schwefelmetallen lösliche Sulfosalze giebt, so stand zu hoffen, dass es auch durch Glühen des Argyrodits mit schwefelsaurem Barium und Kohle in extrahirbare Form übergehen werde, und man sich durch hinterherigen Zusatz einer eben ausreichenden Menge von Schwefelsäure des mit in Lösung gegangenen Bariums

wieder entledigen könne. Diese Erwartung erwies sich jedoch als trügerisch. Denn als ein Gemenge von

100 Theilen Argyrodit,
40 „ schwefelsaurem Barium,
10 „ Bariumhydroxyd,
15 „ Stärkemehl,

mit kochendem Wasser zur Paste geformt, und diese nach dem Trocknen, mit grober Holzkohle bedeckt, im Windofen heftig geglüht wurde, erhielt man eine homogen geschmolzene Masse von fast metallischem Glanze, aber dabei eigenthümlich röthlich brauner Farbe, die grossblättrigen Bruch zeigte und offenbar sehr zur Krystallisation neigte. Die Bestandtheile des Argyrodits waren also mit dem entstandenen Schwefelbarium zu einer Art metallischen Steins zusammengetreten, und wenn dieser auch durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung Zersetzung erlitt, so blieb er doch bei der Behandlung mit Wasser vollkommen unangegriffen. Es wurde deshalb später doch vorgezogen, das Mineral durch Schmelzen mit Schwefelnatrium zu zerlegen. Allerdings bildet sich auch hierbei ein steinartiges Produkt, welches unter Umständen noch ziemlich reich an Germanium sein kann, aber der grösste Theil des letzteren wird auf solche Weise doch in wasserlösliches Natriumsulfosalz übergeführt.

Durch das überaus dankenswerthe Entgegenkommen des Grubenvorstandes von „Himmelsfürst Fundgrube“ und des Herrn Betriebsdirectors Neubert war ich in den Stand gesetzt worden, eine über 5 Kil. betragende Quantität des schon durch seinen hohen Silbergehalt kostbaren Argyrodits auf Germanium zu verarbeiten. Das Erz war auf der Grube so rein als möglich ausgeschlagen worden, doch enthielten die kleinen Stücke, in denen es mir übergeben wurde, noch immer einen Kern von Schwefelkies und ausserdem machten sich als begleitende Mineralien etwas Rothgiltigerz und Glaserz bemerklich. Dem Silberausbringen nach zu schliessen, kann das Erz nicht mehr als 50% bis 60% Argyrodit enthalten haben, dem Ausbringen an Germanium nach musste sein Argyroditgehalt noch beträchtlich geringer sein.

Nach zahlreichen Vorversuchen wurde folgender Verarbeitungsweg eingeschlagen:

Das möglichst fein zerriebene Mineral wurde mit dem nämlichen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen calcinirter Soda und Schwefelblumen innig gemengt, und das Gemenge in einem hessischen Tiegel der Schmelzung bei mässiger Rothglühhitze unterworfen. Die Erhitzung musste, damit kein Uebersteigen eintrete, anfänglich sehr behutsam vorgenommen werden; in dem Maasse, als der Tiegelinhalt einschmolz, wurden weitere Antheile des Gemenges nachgetragen und das Ganze zuletzt noch eine Stunde lang im glühenden Fluss erhalten. So nahm bei Anwendung von 2 Kil. Erz eine Schmelzung ungefähr vier Stunden Zeit in Anspruch. Der dünnflüssige Tiegelinhalt wurde hierauf schnell in einen vorgewärmten eisernen Mörser ausgegossen, im bedeckten Zustande der Erkaltung überlassen und schliesslich in noch warmem Zustande pulverisirt. Beim Zerschlagen der Schmelze zeigte sich, dass sie aus zwei Schichten bestand, deren untere durch einen strahlig-krystallinischen, silber- und eisenreichen Stein von dunkelgrauer Farbe gebildet wurde, während die obere im Wesentlichen aus Natriumpolysulfid bestand und das Germanium in wasserlöslicher Form enthielt. Das hygroskopische Pulver dieser Schmelze wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und die jedesmal entstehende dunkelgelbe Schwefelnatriumlösung nach erfolgter Abklärung mit dem Heber abgezogen. So erzielte man bei Verarbeitung von je 2 Kil. Argyrodit 10 Lit. Flüssigkeit, die in unten zu beschreibender Weise weiter verarbeitet wurde.

Der nach dem Auskochen der Schmelze verbliebene Rückstand enthielt noch viel Germanium; er wurde nochmals mit seinem gleichen Gewichte des erwähnten Gemenges von Soda und Schwefel geschmolzen, und die Schmelze in der nämlichen Weise behandelt, wodurch eine weitere Quantität Germanium in Lösung überging. Aber auch der jetzt erhaltene Rückstand war noch nicht ganz erschöpft, doch erzielte man bei einer dritten Schmelzung nur noch eine geringe Ausbeute, und diese wurde auch nicht wesentlich

vermehrt, als man bei einem anderen Versuche ein letztes Schmelzen unter Zuschlag von blosser Soda vornahm, in der Absicht, das vorhandene Schwefelsilber zu zersetzen. Man erhielt dann drei Schichten: Die unterste bestand aus regulinischem Silber, die darüber befindliche aus einem silber- und eisenreichen Stein, die oberste aus einem Gemenge von Natriumsalzen, in denen kohlensaures Natrium und Schwefelnatrium vorwalteten, und welches überdies den Rest des Germaniums enthielt.

Erhöht man von Anfang an den Soda-Schwefel-Zuschlag auf das Doppelte bis Dreifache vom Gewichte des Argyrodits, so lässt sich mit einer Schmelzung auskommen, aber die flüssige Masse wirkt dann sehr angreifend auf die Tiegel, und es würde sich in solchem Falle wenigstens empfehlen, an Stelle von Thontiegeln Graphittiegel zu verwenden.

Die beim Auskochen der Schmelze entstehende Schwefelnatriumlösung enthält neben Germanium nicht unbeträchtliche Mengen Arsen und Antimon und diese müssen nun zunächst zur Abscheidung gebracht werden. Es geschieht dies auf dem Wege der fractionirten Fällung und zwar in folgender Weise:

Die gesammte Flüssigkeit wird innig gemischt, und ihr Volumen ermittelt. Man hebt hierauf eine kleine Quantität derselben, z. B. 10 Ccm., mit der Pipette ab, versetzt dieselbe mit einer genau gemessenen, überschüssigen Menge Normalschwefelsäure, erhitzt zum Kochen, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben und titrirt den Schwefelsäure-Ueberschuss mit Normalkalilauge zurück. Man erfährt auf diese Weise die Schwefelsäuremenge, welche zur Neutralisation der Schwefelnatriumlösung erforderlich ist. Nun wägt oder misst man die auf das Gesammtvolumen der Flüssigkeit berechnete Menge gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° ab, verdünnt dieselbe mit etwas Wasser und fügt sie langsam, unter stetem Umrühren zur Schwefelnatriumlösung. Diese Operation muss beim Arbeiten im grösseren Maassstabe in einem offenen Gefässe mit weiter Mündung, also z. B. in einem Steinguttopfe (nicht aber in einer Flasche mit engem Halse) und unter einem Abzuge vorgenommen werden; denn

es entwickelt sich dabei unter heftigem Aufschäumen reichlich Schwefelwasserstoff, und namentlich gegen das Ende hin kann leicht Uebersteigen eintreten. Zuletzt überzeugt man sich, dass die Flüssigkeit wirklich schwach saure Reaction angenommen hat und lässt sie hierauf bis zum folgenden Tage stehen. Der gebildete, aus Schwefel und den Sulfiden des Arsens und Antimons bestehende Niederschlag gelangt in dieser Zeit zum Absitzen, während die darüber stehende, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit nur ganz schwach weisslich getrübt erscheint. Bisweilen beobachtet man auch, dass der Niederschlag von einem dünnen Hauche weissen Germaniumsulfids überlagert ist, welches sich hinterher abgeschieden hatte. Diese Erscheinung deutet entweder auf etwas zu starken Säurezusatz oder auf zu langes Stehen hin, aber sie giebt auch Gewähr für die vollkommene Ausfällung von Arsen und Antimon. Uebrigens kann man durch späteres vorsichtiges Abrösten des Schwefelniederschlags das etwa mit ausgefallene Germanium in Gestalt unreinen Oxydes zurückgewinnen und es einer späteren Schmelzung mit beigeben.

Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält das Germanium als Sulfid gelöst und durch weiteren reichlichen Zusatz einer Mineralsäure lässt sich dasselbe zur Abscheidung bringen. Am vollkommensten erfolgt die Ausfällung bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, mit deren Zusatz man so lange fortfahren muss, bis eine klare Probe der Flüssigkeit dadurch keine Trübung mehr erleidet.

Man leitet sodann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt über Nacht stehen. Der Niederschlag ist vollkommen weiss und sehr voluminös, von fast schwammig zu nennender Beschaffenheit. Derselbe lässt sich ohne Mühe filtriren, darf aber nicht mit Wasser oder Salzlösungen ausgewaschen werden, wenn man nicht durch Auflösung desselben ausserordentlich grosse Verluste gewärtigen will. Die beste Waschflüssigkeit ist ein schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, dem man etwa ein Viertel seines Volumens Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hat. Bei Anwendung dieses Gemisches geht so gut wie kein Germanium in Lösung, aber

das Auswaschen selbst geht langsam von Statten und der Niederschlag erleidet während desselben eine bedeutende Volumenabnahme durch Verdichtung. Hat man die anhaftenden Salze nach Möglichkeit entfernt, so muss die Chlorwasserstoffsäure noch verdrängt werden. Hierzu dient gewöhnlicher Alkohol von 90%, der vorher mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden war. Es ist ungemein schwierig, eine vollkommene Entsäurung zu erreichen, und doch muss diese nach Möglichkeit angestrebt werden, wenn man nicht beim hinterherigen Trocknen des Niederschlags Verluste durch Verflüchtigung von Germaniumchlorid erleiden will. Das schliesslich erhaltene weisse, lockere Germaniumsulfid wird in kleinen Partieen bei niedriger Temperatur abgeröstet, hierauf mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, und das so erhaltene Oxyd nach dem Abrauchen des Säureüberschusses stark geglüht, wobei Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Den Rest der hartnäckig anhaftenden Schwefelsäure entfernt man durch wiederholtes Digeriren mit concentrirtem Ammoniak, Eintrocknen und Glühen.

Man kann auch die Ausfällung des Germaniumsulfids durch stark überschüssige Schwefelsäure bewirken, hierauf die Behandlung mit Schwefelwasserstoff vornehmen und den filtrirten Niederschlag mit verdünnter, schwefelwasserstoffhaltiger Schwefelsäure auswaschen. Wenn man denselben hierauf vom Filter abspült, die breiige Masse auf dem Sandbade abdampft und die reichlich vorhandene Schwefelsäure abraucht, so geht das Sulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Oxyd über, welches man nur noch zu glühen, mit Ammoniak zu behandeln und auf's Neue zu erhitzen hat. Letztere Methode führt rascher und bequemer zum Ziele, als die erstgenannte; allerdings scheint Schwefelsäure die Ausfällung des Germaniumsulfids nicht mit der bei der Anwendung von Salzsäure beobachteten Vollkommenheit zu bewirken, dafür erfolgt aber das Auswaschen leichter, und man hat keine Verluste durch Verflüchtigung von Chlorid zu befürchten.

Es empfiehlt sich, sämmtliche Filtrate und Waschwässer aufzubewahren und längere Zeit mit metallischem Zink in

Berührung zu lassen. Das etwa noch in Lösung verbliebene Germanium wird dann als brauner Schlamm abgeschieden, den man, da er sehr unrein zu sein pflegt, am besten einer späteren Argyrodit-Schmelzung zugiebt.

Das so erhaltene Germaniumoxyd kann bei Rothglühhitze im Wasserstoffstrom reducirt werden. Handelt es sich um die Reduction grösserer Mengen, so mengt man es besser mit 10% bis 15% Stärke, knetet das Gemenge mit kochendem Wasser zum Teige an, bringt letzteren in einen mit Deckel versehenen Porzellantiegel und setzt diesen in einen grösseren hessischen Tiegel ein, den Zwischenraum mit grobem Holzkohlenpulver ausfüllend. Durch hinterheriges mässiges Glühen erhält man das Germanium in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers, welches zur Darstellung von Germaniumpräparaten dienen, oder auch durch stärkeres Erhitzen in unten zu beschreibender Weise in regulinischen Zustand übergeführt werden kann.

Mendelejeff's „Ekasilicium".

Bevor ich mich nun über die Eigenschaften des Germaniums und seiner Verbindungen eingehender verbreite, wird es zweckmässig sein, auf die Schilderung zurückzugreifen, welche Mendelejeff[1]) seiner Zeit von dem damals noch hypothetischen Ekasilicium entworfen hat. Der geistvolle Schöpfer des periodischen Systems sagt darüber im Wesentlichen Folgendes:

„Das Ekasilicium mit dem Oxyde EsO_2 nimmt die Mittelstelle zwischen Ekaaluminium (dem damals noch nicht entdeckten Gallium) und Arsen einerseits, sowie zwischen Silicium und Zinn andererseits ein. Sein Atomgewicht[2])

[1]) Ann. Chem. Suppl. 8, 200. (1872.)

[2]) J. A. R. Newlands erinnert in der Sitzung der Chemical Society in London vom 20. Mai 1886 daran, dass er bereits in einer Abhandlung in den Chemical News vom 30. Juli 1864 darauf hingewiesen habe, dass in der Kohlenstoff, Silicium, Titan und Zinn umfassenden Gruppe ein Element mit dem Atomgewicht 73 fehle. Es sei dieses dasselbe, welches Mendelejeff später als Ekasilicium vorhergesagt habe. (Sitzungsber. der Chem. Soc. v. 20. Mai 1886; Chem. Ztg. 1886, 677.)

wird ungefähr 72, sein specifisches Gewicht 5,5, sein Atomvolumen annähernd 13 sein.

„Das Ekasilicium wird flüchtige metallorganische und Chlor-Verbindungen geben, jedoch mehr saure Eigenschaften besitzen, als das Titan. Das Metall muss leicht zu erhalten sein durch Reduction mit Kohle oder Natrium. Die Schwefelverbindung wird in Wasser unlöslich, in Schwefelammonium aber wahrscheinlich löslich sein, das durch Natrium aus EsO_2 oder K_2EsF_6 reducirte Ekasilicium wird Wasserdampf schwierig zersetzen, auf Säuren nur schwach einwirken, leichter auf Alkalien. Dasselbe wird ein schwer schmelzbares, dunkelgraues Metall vorstellen, welches beim Glühen in pulverförmiges, schwer schmelzbares Oxyd EsO_2 übergehen wird. Das specifische Gewicht des Oxydes wird gegen 4,7 sein, entsprechend dem Volumen, welches nach dem Volumen von SiO_2 und SnO_2 zu urtheilen, ungefähr 22 sein wird. Im äusseren Ansehen, wahrscheinlich auch in den Krystallformen, in den Eigenschaften und den Reactionen wird dasselbe TiO_2 nahe stehen. Da die sauren Eigenschaften sowohl in TiO_2, als auch SnO_2 nur schwach, wenn auch deutlich zu bemerken sind, so wird auch EsO_2 denselben Charakter besitzen und zwar eine deutlichere Säure als TiO_2 sein. In diesen und ähnlichen Fällen kommt folgende Proportion zu Hilfe: Es : Ti = Zn : Ca = As : V, nach welcher die basischen Eigenschaften in EsO_2 noch schwächer vertreten sein werden, als in TiO_2 und SnO_2, jedoch deutlicher als in SiO_2. Daher steht ein in Säuren lösliches Hydrat von EsO_2 zu erwarten, obgleich eine solche Lösung leichte Zersetzbarkeit unter Abscheidung eines unlöslichen Metahydrates besitzen wird. Wie man sieht, entsprechen diese Eigenschaften auch TiO_2. Doch wird EsO_2 aus sauren Lösungen leichter abzuscheiden sein, als TiO_2, aus alkalischen schwieriger. Es unterliegt keinem Zweifel, dass Es eine Reihe mit entsprechenden Salzen von Si, Ti, Zr und Sn isomorpher Fluordoppelsalze K_2EsF_6 liefern wird. Das Kaliumsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Si-Salz besitzen. Das Fluor-Ekasilicium wird natürlich in Uebereinstimmung mit TiF_4, ZrF_4, SnF_4 nicht gasförmig

sein, was bei den anderen erwähnten Fluorsalzen wahrscheinlich durch polymere Uebergänge bedingt sein wird. Die Zusammensetzung und Grösse des Moleküls von Fluorkiesel ist SiF_4, von Fluortitan wahrscheinlich Ti_2F_8. Das Ekasiliciumchlorid $EsCl_4$ wird dagegen eine bei 100° siedende (wahrscheinlich etwas niedriger) flüchtige Flüssigkeit sein, weil $SiCl_4$ bei 57° und $SnCl_4$ bei 115° sieden. In dieser Eigenschaft wird ein practisches Mittel zur Trennung des Ekasiliciums von Titan gegeben sein, denn $TiCl_4$ siedet bei 136°. In den übrigen Eigenschaften wird $EsCl_4$ mit $TiCl_4$ übereinstimmen, d. h. es wird den Charakter eines Säurechloranhydrids besitzen. Die Dichte von $EsCl_4$ wird ungefähr 1,9 (bei 0°) sein, das Volumen 113, weil die Volumina von $SiCl_4 = 112$ und $SnCl_4 = 115$ sind (das spec. Gew. von $TiCl_4 = 1{,}76$). Ein schwacher Unterschied zwischen Es und Ti wird darin bestehen, dass Es, wie Si und Sn, flüchtige metallorganische Verbindungen, z. B. $EsAe_4$, wird liefern können, während Ti, als aus einer unpaaren Reihe des Systems, keine solchen Verbindungen giebt. Nach den Eigenschaften von Sn und Si zu urtheilen, wird $EsAe_4$ bei 160° sieden und eine Dichte von ungefähr 0,96 besitzen."

„Die erwähnte Eigenschaft wird bei der Trennung von Ti, Zr, Nb, falls dasselbe von letzteren begleitet sein sollte, zu benutzen sein. Meiner Meinung nach sind Es und einige andere noch nicht entdeckte Elemente zu allererst in jenen zahlreichen und doch ungenügend untersuchten Mineralien von complicirter Zusammensetzung zu suchen, welche Ti, Zr und Nb enthalten. Die nahe Uebereinstimmung in den Eigenschaften von Es und Ti macht sogar die Annahme möglich, dass Es bei Untersuchung titanhaltiger Substanzen der Beobachtung entgangen sein kann, obgleich es sich in denselben vorfindet, eine Annahme, für welche die verschiedenen Angaben über das Titanäquivalent sprechen."

Die bis jetzt erlangte Kenntniss von den Eigenschaften des Germaniums und seiner Verbindungen ist eine noch viel zu mangelhafte, als dass es heute schon möglich wäre, ein Urtheil darüber zu fällen, bis zu welchem Grade Mendelejeff's Voraussage Bestätigung finden wird. In vielen,

wenn auch bei Weitem nicht in allen Stücken dürfte dieselbe jedoch zutreffend sein. Insbesondere gilt dies von den Eigenschaften des Oxydes und des Chlorides, vielleicht auch von denjenigen anderer Verbindungen, welche, wie diejenigen mit Fluor oder mit Aethyl, noch nicht dargestellt worden sind. Weniger ist es der Fall hinsichtlich der auf eine grosse Aehnlichkeit mit dem Titan hinweisenden Schilderung des Elementes selbst. Wie aus der sogleich zu gebenden Beschreibung des Germaniums hervorgehen wird, entsprechen dessen Eigenschaften weit mehr den Erwartungen, die sich aus *Lothar Meyer's*[1]) graphischen Darstellungen ableiten lassen. Aus der gegebenen Atomvolumen-Curve, deren Verlauf deutlich darlegt, dass die Raumerfüllung der isolirten Elemente im starren Zustande eine periodische Function ihres Atomgewichtes ist, wird ersichtlich, dass das Germanium ein leichtflüssiges und flüchtiges, electronegatives, sprödes Element sein müsse; aus der Schmelzbarkeitscurve ergiebt sich, dass sein Schmelzpunkt bei ungefähr 630° in absoluter, von —273° an gezählter Temperatur, also bei 357°, liegen müsste, was allerdings von dem thatsächlichen Befunde sehr weit abweicht.

Eigenschaften des Germaniums.

Das pulverförmige Germanium, wie es bei der Verarbeitung des Argyrodits erhalten wird, lässt sich über dem einfachen Bunsenbrenner nicht, im Hempel'schen oder Rössler'schen Gasofen leicht zum Regulus zusammenschmelzen. Sein Schmelzpunkt entspricht annähernd demjenigen des Silbers (954° Violle), scheint aber noch etwas niedriger, als dieser, also bei etwa 900° zu liegen.

Ohne Beigabe eines Schmelzzuschlages schmilzt das pulverförmige Germanium nicht gut zu einem einzigen Regulus zusammen, auch erleidet man dann leicht Verlust durch Verflüchtigung. Man muss sich aber hüten, alkalische Schmelzzuschläge, wie Soda oder Cyankalium anzuwenden,

[1]) Lothar Meyer, die modernen Theorien der Chemie, 5. Aufl. S. 144 u. 148.

wenn man nicht beträchtliche Verschlackung gewärtigen will. Das beste Flussmittel ist Boraxglas; unter ihm vereinigen sich die Partikel des Germaniums schnell zu einem dünnflüssigen Regulus, doch vermag auch die Boraxdecke die Verdampfung nicht gänzlich zu hindern. Es scheint der Verdampfungspunkt des Germaniums wenig über seinem Schmelzpunkte zu liegen, denn während des Schmelzens durchbricht der Dampf desselben in Gestalt langsam aber stetig aufsteigender Blasen den Borax, und jeder Blase folgt ein schwaches, gelbliches Flämmchen von verbrennendem Germanium. Ueberlässt man den Tiegel mitsammt seinem flüssigen Inhalte der Abkühlung, so vermag man zu beobachten, wie mit der eintretenden Erstarrung des Germaniums aus dessen Mitte eine höckerartige Auftreibung emporwächst, welche zuweilen den vollen Durchmesser des Regulus zu erreichen und dann sogar die Boraxdecke zu durchbrechen vermag. Diese beträchtliche Volumenvermehrung ist die Folge der sich vollziehenden Krystallisation. Das Germanium ist ganz ausserordentlich zur Krystallisation geneigt und zwar krystallisirt es gleich Kohlenstoff und Silicium regulär. So zeigte sich z. B. einmal die Auftreibung, welche eine sehr kleine, kaum ein Grm. betragende Menge Germanium bildete, aus deutlichen Octaëdern von 3,5 Mm. bis 4 Mm. Kantenlänge bestehend. Dagegen liessen sich durch Zusammenschmelzen des Elements mit überschüssigem Zink oder Aluminium und hinterherige Entfernung dieser Metalle durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure keine gut ausgebildeten Krystalle erhalten. Auch bei der Erhitzung von Germaniumsulfid im Wasserstoffstrom bildet sich in Folge eintretender Reduction in der Wölbung der Verbrennungsröhre ein schimmernder grauer Beleg, welcher sich dem bewaffneten Auge als aus einer Unzahl prachtvoll ausgebildeter Octaëder darstellt. Sollte man später in die Lage kommen, grössere Mengen Germanium zu schmelzen, so wird man zweifellos ausserordentlich schöne Krystallisationen erhalten.

Trotz dieser ausgesprochenen Neigung, symmetrische Gestaltung anzunehmen, haben sich bis jetzt auf den Bruchflächen des Elementes keine deutlichen Krystallgebilde wahr-

nehmen lassen. Das Germanium ist ungemein spröde; schon beim vorsichtigen Zerschlagen des Tiegels, in welchem es geschmolzen worden war, zerklüftet es und es zeigt sich dann eine einzige, durch den ganzen Regulus gehende, glänzende und dichte Bruchfläche, die möglicherweise eine Spaltungsfläche ist. Es gelingt auch nicht, den Regulus als Ganzes von den Tiegelwänden und der Boraxdecke loszulösen, vielmehr klüftet und spaltet er hierbei allenthalben. Umhüllt man ein Stück Germanium mit Papier und schlägt dann mit dem Hammer darauf, so zerfällt es in viele Trümmer und Splitter von ausgezeichnet muscheligem Bruch und im Stahlmörser lässt es sich auf das Leichteste zu Pulver zermalmen.

Das Germanium besitzt vollkommenen, sogar sehr schönen Metallglanz; seine Farbe ist grauweiss, beträchtlich weisser, als diejenige des Zirkoniums. Das spec. Gew. bestimmte Herr P. Mann bei 20,4° zu 5,469, also übereinstimmend mit Mendelejeff's Berechnung, derzufolge es ungefähr 5,5 betragen sollte.

Erhitzt man ein Stück Germanium auf Kohle vor dem Löthrohre, so schmilzt es zur glänzenden Kugel, die unter Ausstossung eines weissen Rauchs und Bildung eines weissen Beschlages in treibende Bewegung geräth. Lässt man die lebhaft glühende Kugel auf eine Papierunterlage fallen, so zerspringt sie, gleich dem Antimon, in viele kleine Kügelchen, die sich hüpfend weiter bewegen und auf dem Papiere Bahnen in Gestalt brauner hellpunktirter Linien zurücklassen. So schön wie beim Antimon tritt jedoch die Erscheinung nicht ein, weil der Schmelzpunkt des Germaniums viel höher liegt und die einzelnen Tröpfchen demgemäss rascher als dort erstarren.

Auf einer Unterlage von Platinblech erhitzt, breitet sich das Germanium mit eintretender Verflüssigung aus, sich mit dem Platin legirend und dasselbe brüchig, spröde und schmelzbar machend.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Germanium nicht, von Königswasser wird es leicht gelöst. Salpetersäure verwandelt dasselbe unter Stickoxydentwicklung in ein weisses

Oxyd, concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erhitzen damit einen regelmässigen Strom von schwefliger Säure, während sich weisses, in Wasser lösliches Sulfat abscheidet. Concentrirte Kalilauge ist ohne Wirkung, wirft man aber pulverisirtes Germanium auf in glühendem Flusse befindliches Kaliumhydroxyd, so tritt eine von Geräusch, heftigem Aufschäumen und blauweisser Flammenerscheinung begleitete Verpuffung ein. Auch mit salpetersauren und chlorsauren Salzen giebt es verpuffende Gemenge.

Von grösstem Interesse musste es sein, das Atomgewicht des Germaniums festzustellen. War dasselbe doch vor Allem entscheidend in der Frage über die Identität des neuen Elementes mit Mendelejeff's Ekasilicium. Die erste Untersuchung des Germaniumchlorids $GeCl_4$ hatte auf das Atomgewicht 72,75 geführt, aber selbstverständlich konnte diese von mir auch nicht öffentlich bekannt gegebene Zahl nur Anwartschaft auf ungefähre Richtigkeit haben. Zahlreiche spätere Bestimmungen, welche auf der Ermittelung des Chlorgehaltes jenes Chlorides und derjenigen des Schwefelgehaltes des gut krystallisirenden Sulfürs GeS fussten, lieferten durchaus keine constanten, sondern sogar ganz erheblich differirende Werthe, offenbar weil das Germanium gleich dem Zinn Neigung hat, theilweise mit in die Niederschläge von Chlorsilber und schwefelsaurem Barium überzugehen. Der Versuch, feingepulvertes Germanium durch Oxydation mit Salpetersäure oder durch Erhitzen mit salpetersaurem Quecksilber in wägbares Oxyd überzuführen, gewährte ebenfalls keine Sicherheit, weil sich leicht ein Theil des Elementes der Oxydation entzog, und eben so zweifelhaft war das Ergebniss, wenn man reines Oxyd durch Wasserstoff zu reduciren und das gebildete Wasser zur Wägung zu bringen suchte, wohl weil die Reduction nicht immer vollständig eintrat. Alle diese hier nur kurz anzudeutenden Misserfolge, welche die Ermittelung des Atomgewichts auf dem Wege der Gewichtsanalyse mit sich brachte, führten endlich dazu, die Bestimmung auf maassanalytischem Wege und zwar durch Titrirung des im Tetrachlorid enthaltenen Chlors nach J. Volhard's Methode vorzunehmen.

Frisch dargestelltes, durch Schütteln mit Quecksilber vom Chlorüberschuss befreites und mehrmals über Quecksilber und Phosphorsäureanhydrid umdestillirtes Chlorid wurde in kleinen, dünnen Glaskügelchen mit langer capillarer Spitze zur Aufsaugung gebracht, die Spitze der Capillare zugeschmolzen, und das Gewicht der Kugeln vor und nach der Füllung bestimmt. Bevor die Wägung der gefüllten Kugeln vorgenommen werden konnte, war es nöthig, dieselben mit dünnem Schwefelammonium und dann der Reihenfolge nach mit Wasser, Alkohol und Aether abzuspülen, um auf solche Weise die dünne äusserliche Beschauchung mit basischem Chlorid zu entfernen. Die gewogenen Glaskugeln wurden sodann unter einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium zertrümmert, die Flüssigkeit nach erfolgter Umsetzung bis zur vollständigen Lösung des anfänglich ausgeschiedenen Oxyds erwärmt und nach dem Wiedererkalten mit einem gemessenen, überschüssigen Volumen titrirter Silberlösung versetzt. Nach Ansäuerung mit Salpetersäure und Hinzufügung von Eisenalaunlösung titrirte man hierauf den Ueberschuss des Silbers durch sulfocyansaures Ammonium zurück. Die angewendeten Titerflüssigkeiten besassen genau gleichen Wirkungswerth, ihr Titer wurde mit Hülfe von Chlornatrium bestimmt, auf dessen Reindarstellung die grösste Sorgfalt verwendet worden war. Dass alle Messungen in genau geprüften, mit Schwimmer versehenen Büretten unter Beobachtung der Temperatur vorgenommen wurden, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden.

Auf diese Weise gelangte man zu folgenden Ergebnissen:

Angewendetes Chlorid	Gefundenes Chlor		Atomgewicht
Grm.	Grm.	Proc.	
0,1067	0,076112	66,177	72,31
0,1258	0,083212	66,146	72,41
0,2228	0,147136	66,188	72,27
0,2904	0,192190	66,182	72,29
		Mittel	72,32

Obwohl sich die Richtigkeit des so gefundenen Atomgewichts in Rücksicht auf die angewendete Methode noch nicht unbedingt verbürgen lässt, so stimmt dasselbe doch

mit der von Mendelejeff für Ekasilicium berechneten so nahe überein, dass die Identität des Germaniums mit letzterem nicht zu bezweifeln ist.

Herr Lecoq de Boisbaudran[1]) in Paris hatte die Güte, mir mitzutheilen, dass er das sehr schöne Funkenspectrum des Germaniums dargestellt und versucht habe, aus der Wellenlänge der beiden glänzendsten im Blau und Violett gelegenen Linien das Atomgewicht des Elementes abzuleiten. Die Rechnung führte auf die Zahl 72,28, welche allerdings in überraschender Weise mit dem durch Titrirung gefundenen Werthe übereinstimmt. Das Nähere über diese höchst interessanten Untersuchungen ergiebt sich aus der in den Comptes rendus erscheinenden Originalabhandlung.

Zu grossem und aufrichtigem Danke fühle ich mich den Herren L. F. Nilson, Otto Pettersson und Gust. Kobb in Stockholm verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie sich zu Studien über das Germanium auf einem Gebiete herbeiliessen, auf welchem sie unbestritten Meister sind. Ihre Untersuchungen erstreckten sich auf die specifische Wärme, die Dampfdichte[2]) und das Funkenspectrum des Germaniums und mehrerer seiner Verbindungen. Die für dieselben verwendeten Präparate waren durch mich mit ganz besonderer Sorgfalt dargestellt worden und zwar unter Anwendung von mehrmals umdestillirtem, ganz reinem Chlorid und dem durch dessen Zerlegung mit Wasser erhaltenen Oxyd.

Ohne dem später über diese und andere Untersuchungen zu erwartenden Originalberichte vorgreifen zu wollen, mache ich doch gern von der Erlaubniss Gebrauch, die mir überlassenen Daten den vorliegenden Mittheilungen einzuverleiben und habe nur hinzuzufügen, dass die darin aufgeführten Atomwerthe, soweit sie aus dem anfänglich und vorläufig angenommenen Atomgewichte von 72,0 abgeleitet worden sind, sich mir auf das inmittelst bestimmte Atomgewicht von 72,32 umgerechnet worden sind.

---

[1]) Lecoq de Boisbaudran, Brief, Paris, 10. Juni 1886.

[2]) Die Dampfdichte des Germaniumchlorids ist inzwischen mit gleichem Ergebniss auch von Ferd. Tiemann bestimmt worden. (Brief, Berlin, 5. August 1886.)

Die Herren L. F. Nilson und Otto Pettersson gaben unter dem 11. Juni 1886 folgende vorläufige Mittheilung „über einige physikalische Constanten des Germaniums“:

„1. Specifische Wärme-Bestimmungen. — Die specifische Wärme wurde mit dem von den Verfassern früher benutzten Eiscalorimeter ermittelt. Als Erhitzungsdämpfe dienten 1. Wasser 100°, 2. Nitrobenzol 211°, 3. Diphenylamin 301,5° und 4. Schwefel 440°.

Für das freie Element betragen die gewonnenen Werthe im Mittel mehrerer sehr übereinstimmenden Versuche:

	1.	2.	3.	4.
Specifische Wärme	0,0737	0,0772	0,0768	0,0757
Atomwärme (Ge = 72,32)	5,33	5,58	5,55	5,47

„Wie man ersieht, steigt die Atomwärme des neuen Grundstoffs kaum merkbar mit den angewandten Wärmegraden und wird nicht einmal bei 440°—0° normal, was um so mehr befremden muss, als gleichzeitig ausgeführte Versuche mit dem dem Germanium so nahe verwandten Titan zeigten, dass dasselbe, wie Germanium, zwar bei 100°—0° eine etwas zu niedrige Atomwärme hat, die jedoch schon bei 211°—0° normal wird, um bei noch höheren Temperaturen sich weit über den normalen Werth 6,4 zu steigern.

„Die specifische Wärme des Germaniumbioxyds betrug im Mittel von vier bei 100°—0° ausgeführten Versuchen 0,1293, aus welcher Zahl sich die Molekularwärme (GeO_2 = 104,24) = 13,48 berechnet, ein Werth, der mit denjenigen von übrigen in dieser Hinsicht untersuchten Bioxyden [1]) vollkommen übereinstimmt.

„2. Dampfdichte-Bestimmungen. — Die Dampfdichte von Germaniumchlorid und Germaniumjodid wurde mittelst der von den Verfassern vor Kurzem beschriebenen Methode [2]) bestimmt, welche eine exacte Schätzung der beim Experiment herrschenden Temperatur zulässt.

---

[1]) Ber. 13, 1461. (1880.)

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 1. (1886.)

„Die Dampfdichte des bei 86° siedenden Chlorids $GeCl_4$ betrug:

a)	bei 301,5°	(in Diphenylamindampf)	7,43
b)	„ 305,5°	„ „	7,46
c)	„ 739°	(in Perrot's Ofen) . .	7,44

während der aus der Formel $GeCl_4 = 213{,}80$ berechnete Werth 7,40 ist.

„Bei einem Versuche in Diphenylamindampf mit dem orangefarbenen Jodid des Elementes GeJ_4 trat kaum merkbare Vergasung ein. Mit Anwendung eines Wärmegrades von 658° in Perrot's Ofen ergab diese Verbindung wieder die Dampfdichte 17,19, welche von dem berechneten Werthe 20,02 beträchtlich abweicht, was auf einer dabei stattfindenden Dissociation derselben beruht. An den Wänden des aus böhmischem Glas angefertigten Reservoirs fand man nämlich nach dem Erkalten über dem Jodide schön ausgebildete, in Wasser und Jodkalium mit rothbrauner Farbe leicht lösliche Jodkrystalle. Das Gefäss selbst war ausserdem noch mit violetten Joddämpfen erfüllt. Da möglicherweise zwischen den erwähnten Temperaturgrenzen ein Wärmegrad zu treffen wäre, welchen das Jodid im gasförmigen Zustande ohne Zersetzung vertragen könnte, so wurde ein Versuch im Schwefeldampf ausgeführt und bei diesem Hitzegrad besitzt in der That das Jodidmolekül = 506,16 ein ganz normales spec. Gew. Es wurde nämlich dann gefunden die Dampfdichte 20,43 (anstatt berechnet 20,02)."

Herr Gustav Kobb, welcher vor Kurzem erst unter Anwendung der auf dem directen Vergleich des Funkenspectrums mit den Sonnenlinien beruhenden Methode Thalén's die Spectra des Antimons, Zinns und Berylliums revidirt hatte und mit denselben somit auf das Genaueste vertraut ist, hatte die Güte, auch das Funkenspectrum des Germaniums in das Bereich seiner Untersuchungen zu ziehen. Er fand als besonders hervortretend und messbar eine Linie im Orange, eine im Gelb, vier im Violett und zwölf im Grün und Blau liegend. Sein Bericht vom 13. Juni 1886 lautet, wie folgt:

„Der benutzte Spectralapparat war von Duboscq in

Paris construirt und hatte sechs Prismen, die mittelst eines Hebels auf das Minimum von Ablenkung eingestellt werden konnten. Als Messvorrichtung dient eine Mikrometerschraube, mit welcher eine feine Bewegung dem Beobachtungsfernrohr ertheilt werden kann. Das Ocular ist von Hilger in London construirt und hat als Index eine bis in das halbe Gesichtsfeld reichende Stahlspitze, die von oben mittelst eines kleinen Spiegels beleuchtet wird. Durch Drehung des Spiegels kann die Intensität der Beleuchtung regulirt werden. Ich kann diese Vorrichtung als sehr praktisch empfehlen.

„In dem mit diesem Instrumente erzeugten Sonnenspectrum sieht man, wenigstens bei guter Luft, im weniger brechbaren Theile die meisten Linien der Ångström'schen Tafeln, im Blau und Violett dagegen eine Fülle von Linien, die dort nicht zu finden sind.

„Die von einem grossen Inductor von Charpentier in Paris erzeugten Funken schlugen zwischen einer Elektrode von Germanium und einer von Platin über. Die Platinlinien sind nicht störend, da sie nur einen Theil des Gesichtsfeldes einnehmen und dadurch leicht erkennbar sind.

„Die Germaniumlinien wurden mittelst mikrometrischer Messung des Abstandes von zwei in der Nähe davon liegenden Sonnenlinien nach dem von Herrn Prof. Thalén angewandten Methode in das Sonnenspectrum einregistrirt.

„Ich gebe in der folgenden Tabelle die Wellenlängen der gemessenen Linien bis auf eine halbe Einheit:

6336	—	5131	breit, diffus
6020	sehr stark	4813	breit, diffus
5832	sehr stark	4742	breit, diffus
5255,5	—	4684,5	scharf, schwach
5228,5	—	4291	diffus, schwach
5209	—	4260,5	diffus, schwach
5177,5	breit, diffus	4225,5	—
5134	—	4178	diffuss, schwach.“

Verbindungen des Germaniums.

Von den Verbindungen, welche das Germanium mit anderen Elementen eingeht, sind bis jetzt nur wenige dargestellt und genauer untersucht worden. Mit Sicherheit

bekannt sind zwei Oxydationsstufen, zwei Sulfide, zwei Chloride, jedoch nur ein Jodid. Die im Hinblick auf bestehende Analogien wichtige und interessante Frage, ob sich das Germanium mit dem Fluor und den Alkoholradicalen verbinden lässt, hat noch keine Erörterung finden können.

Viele Germaniumverbindungen sind durch Löslichkeit, manche durch Flüchtigkeit ausgezeichnet. In der Flamme des Bunsen'schen Brenners zum Verdampfen gebracht, ertheilen sie dieser weder eine Färbung, noch verrathen sie sich durch eine Spectralreaction; ihre Lösungen werden durch gewisse wasserzersetzende Metalle, insbesondere durch Zink, langsam gefällt, wobei sich Germanium als dunkelbrauner, leichter Schlamm abscheidet. Die elektrolytische Fällung gelang bis jetzt nur schwierig und unvollkommen, am besten erfolgte sie noch aus einer mit Weinsäure versetzten ammoniakalischen Lösung, doch ist das abgeschiedene Germanium auch in diesem Falle zusammenhangslos und bildet auf der Platinelectrode einen braunen, matten Ueberzug. Bei Einwirkung von Reductionsmitteln erleiden die meisten Germaniumverbindungen in höherer Temperatur verhältnissmässig leicht Zersetzung.

Oxyde des Germaniums.

Das regulinische Germanium zeigt bei gewöhnlicher Temperatur nicht die mindeste Neigung, sich zu oxydiren und behält in trockener wie in feuchter Luft seinen Glanz unverändert bei. In compacten Stücken lässt es sich sogar bis nahe zum Glühen erhitzen, ohne dass Oxydation eintritt, erst, wenn das Glühen wirklich beginnt, läuft auch die glänzende Oberfläche an und es bildet sich eine dünne Oxydhaut. Dagegen geräth das pulverförmige, noch nicht geschmolzen gewesene Germanium, wie es durch Reduction des Oxydes bei einer unter dem Schmelzpunkte des Elementes liegenden Temperatur erhalten wird, schon beim gelinden Erhitzen an der Luft in's Glimmen und glüht in einem Strome von reinem Sauerstoff lebhaft auf, sich in Oxyd verwandelnd. Erhitzt man ein kleines Stück Germanium auf Kohle vor dem Löthrohr zum Schmelzen, so

bedeckt sich die Kohle mit einem weissen Beschlag, und von der glühenden Kugel steigt weisser Dampf auf. Unterbricht man das Blasen, so glüht die Kugel unter Rauchbildung noch einige Zeit freiwillig weiter, ähnlich wie dies beim Antimon der Fall ist, aber das gebildete Oxyd scheint keine Neigung zur Krystallisation zu haben. Auch durch Behandlung feinpulverigen Germaniums mit concentrirter Salpetersäure lässt sich dasselbe in Oxyd überführen; die Einwirkung ist anfänglich eine stürmische, aber die vollkommene Oxydation nimmt trotzdem lange Zeit in Anspruch. In allen diesen Fällen entsteht die höchste Oxydationsstufe GeO_2, welche allem Vermuthen nach den Charakter eines Säureanhydrids besitzt, vorläufig aber noch als Germaniumoxyd oder Germaniumdioxyd bezeichnet werden möge.

Die Oxydationsstufen, deren Existenz bis jetzt mit Sicherheit festgestellt worden ist, sind:

Germaniumoxydul, GeO,
Germaniumoxyd, GeO_2.

Germaniumoxydul, GeO, entsteht durch Zersetzung des Chlorürs $GeCl_2$ mittelst Alkalien. Ammoniak ist hierzu am wenigsten geeignet, weil es die Zersetzung schwierig vollkommen bewirkt, dagegen führt die Anwendung von Kalilauge oder kohlensaurem Natrium zum Ziele. Man bringt das Chlorür zunächst mit Wasser zusammen, wobei ein basisches Salz zur Abscheidung gelangt, macht hierauf die Flüssigkeit durch kohlensaures Natrium alkalisch und erhitzt zum Kochen oder verdampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne, worauf man die vorhandenen Salze durch Auswaschen zu entfernen sucht. Der anfänglich gelbe Niederschlag nimmt beim Erhitzen der Flüssigkeit rostrothe Farbe an, wie manche basische Eisenoxydsalze sie zeigen. Die Ausfällung ist keine vollkommene und mit fortschreitendem Auswaschen scheint der Niederschlag selbst bis zu gewissem Grade mit gelber Farbe in Lösung zu gehen. Das Auswaschen erfolgt sehr schwierig; nach zwei- bis dreimaligem Aufgiessen von heissem Wasser findet das Absitzen nur noch unvollkommen statt, und bringt man ihn jetzt auf's Filter, so erleiden dessen Poren bald Verstopfung. Dabei

zeigt der Niederschlag, namentlich wenn er kalt gefällt worden war, entschieden Neigung zur Oxydation und wird in Folge dessen beim Stehen im feuchten Zustande oberflächlich weiss. Sobald die Hauptmenge der Salze durch Wasser entfernt ist, muss man das Auswaschen unter Anwendung der Saugpumpe mit Alkohol fortsetzen, diesen durch Aether verdrängen und die Trocknung schliesslich im Vacuum bewirken.

Das so erhaltene Produkt ist Germaniumhydroxydul, wahrscheinlich von der Formel $Ge(OH)_2$. Es ist bis jetzt noch nicht analysirt worden, weil es nicht gelingen wollte, ihm den letzten Rest anhaftender Salze zu entziehen. Selbst im getrockneten Zustande vermag man es nicht mit Wasser auszuwaschen, weil es damit eine gelbe, sich höchst langsam abklärende und auch trübe durch's Filter gehende Milch giebt. Beim gelinden Erhitzen im Kohlensäurestrom geht die Verbindung in grauschwarzes Germaniumoxydul, GeO, über, dessen Eigenschaften noch nicht genau festgestellt worden sind.

Schmilzt man pulverförmiges Germanium oder besser ein Gemenge desselben mit Germaniumoxyd unter einer Decke von Baraxglas zusammen, so ist die erhaltene Schlacke unter Umständen sehr reich an Germaniumoxydul. Wenn man dieselbe pulvert und sie dann mit Wasser auskocht, so scheiden sich bedeutende Mengen des erwähnten gelbrothen Niederschlags ab und auch das von gelöstem Oxydul gelb gefärbte Filtrat giebt beim Stehen diese Ausscheidung.

Das Germaniumoxydul löst sich nicht merklich in verdünnter Schwefelsäure, leicht dagegen in Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung, welche das Element als Chlorür enthält, entsteht auch beim Erwärmen von Germaniumsulfür mit Salzsäure. Die so erhaltene Oxydullösung giebt einige charakteristische Reactionen. Durch kaustische oder kohlensaure Alkalien wird sie gelb, in der Wärme orangefarbig, durch Ferrocyankalium weiss, durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt; ferner ist sie dadurch ausgezeichnet, dass sie energisch reducirend wirkt. So führt sie Chromsäure in Chromoxydsalz, Uebermangansäure in Mangan-

oxydulsalz über, Goldlösung fällt sie braun, aus Quecksilberchlorid scheidet sie erst Calomel, dann metallisches Quecksilber ab und Lackmus bleicht sie augenblicklich. Ob das Germaniumoxydul im Stande ist, Sauerstoffsalze zu bilden, hat bis jetzt nicht festgestellt werden können; nur die Existenz eines weissen Phosphates ist beobachtet worden.

Germaniumoxyd (Germaniumsäure?), GeO_2.

Das Germaniumoxyd entsteht beim Verbrennen des Elementes in Sauerstoff und beim Abrösten seiner Sulfide. In beiden Fällen kann man die Oxydation auch durch Salpetersäure bewirken, nur muss man deren Einwirkung in der Wärme ziemlich lange andauern lassen. Auch durch Erhitzen von Germaniumsulfid mit Schwefelsäure, Abrauchen bis zur Trockne und Glühen des Rückstandes erhält man ein allerdings schwefelsäurehaltiges Oxyd, aus welchem man den Schwefelsäuregehalt durch hinterherige Digestion mit Ammoniak, Abdampfen und erneutes Glühen entfernen muss. In völlig reinem Zustande erhält man die Verbindung durch Zersetzung des Chlorides mit Wasser, wobei sich an der Berührungsstelle dicke, weisse Krusten abscheiden. Die Umsetzung, welche von Erhitzung begleitet ist, muss durch häufiges Umrühren befördert werden, weil die beiden Flüssigkeiten sich nicht mischen und die Zwischenlagerung von Oxyd die gegenseitige Einwirkung aufhält. Am besten ist es, letzterer bis zum nächsten Tage Zeit zu lassen. Die Ausbeute ist eine mangelhafte, denn es bleibt viel Germanium in der Lösung. Das Oxyd erscheint dicht, fast sandig und knirscht unter dem Glasstabe. Etwas besser wird das Ausbringen, wenn man nach erfolgter Umsetzung Ammoniak bis zum Eintritt der alkalischen Reaction zufügt, wodurch der Niederschlag allerdings etwas ammoniakhaltig ausfällt. Aber auch in diesem Falle ist die Abscheidung bei Weitem keine vollständige. Erhitzen muss, da es die Löslichkeit des Oxyds vermehrt, vermieden werden.

In Folge seiner dichten Beschaffenheit lässt sich das Oxyd leicht filtriren, doch zeigt es während des Auswaschens Neigung, trübe durch's Filter zu gehen, und ausserdem ge-

lingt es schwierig, es völlig chlorfrei zu erhalten. Während des Auswaschens geht sehr viel Oxyd in Lösung, und das Filter erscheint nach dem Trocknen hart, spröde und brüchig. Durch starkes Glühen des Niederschlags erhält man, jedenfalls unter Verflüchtigung von etwas Chlorid, unter allen Umständen ein völlig chlorfreies Oxyd.

Das Germaniumoxyd ist ein weisses, dichtes Pulver, dessen specifisches Gewicht bei der Wägung im Pyknometer unter Anwendung von Aether bei 18,0° zu 4,703 bestimmt wurde. Es scheint vollkommen feuerbeständig zu sein; jedenfalls verträgt es helle Glühhitze, ohne Veränderung und ohne Gewichtsabnahme zu erleiden.

Seine Zusammensetzung wurde durch mehrtägiges Behandeln feingepulverten Germaniums mit Salpetersäure, Abdampfen und Glühen des gebildeten Oxydes bestimmt. Sie ergab sich, wie folgt:

		berechn.:	gefund.:
Ge =	72,32	69,38	70,38
2O =	31,92	30,62	29,62
	104,24	100,00	100,00

Vertheilt man das geglühte Oxyd in einer grösseren Menge Wasser, so klärt sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln anfänglich schnell ab, weil das darin suspendirte Oxyd in Lösung geht. Setzt man aber das Schütteln fort, so erfolgt die Abklärung immer langsamer und zuletzt hört sie ganz auf. So wurde nach viertägiger Berührung eine weisse Milch erhalten, die mehrere Wochen zur Abklärung bedurfte und auch dann noch schwach opalisirte. Erhitzt man aber die trübe Flüssigkeit zum Kochen, so wird sie sofort klar, weil die Löslichkeit des Oxydes sich mit der Temperatur steigert. Bemerkenswerth ist aber, dass die heiss gesättigte Lösung beim Wiedererkalten klar bleibt, woraus man vielleicht den Schluss ziehen darf, dass das Germaniumoxyd bei Siedetemperatur Umwandlung in eine andere, löslichere Modification erleidet. Der Geschmack der Lösung ist wenig auffallend, haftet aber ziemlich lange an der Zunge; ihre Reaction ist deutlich sauer. 1 Thl. Germaniumoxyd bedarf zur Auflösung

bei 20° 247,1 Thl. Wasser
„ 100° 95,3 „ „

Ueberlässt man die Lösung der Verdunstung, so bilden sich mikroskopisch kleine, anscheinend würfelförmige Krystalle, welche sich indessen nach Herrn P. Mann's Untersuchung im polarisirten Lichte als doppelbrechend, somit als nicht dem regulären System angehörig, erweisen. Die Auslöschungsrichtung fällt mit den Diagonalen der anscheinend quadratischen Flächen zusammen. Einigermassen zuverlässige Winkelmessungen konnten der Kleinheit der Krystalle halber nicht vorgenommen werden. Es lassen die gemachten Beobachtungen entweder auf rhombische Combinationen oder auf sehr würfelähnliche Rhomboëder schliessen.

Durch Wasserstoff oder Kohle erleidet das Germaniumoxyd bei mässiger Glühhitze Reduction zu pulverförmigem Germanium; vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, lässt es sich im Reductionsfeuer, wenn auch etwas schwierig, in regulinisches Germanium überführen, nur muss man dabei die Anwendung alkalischer Zuschläge vermeiden. Gleichzeitig bildet sich auf der Kohle ein weisser Beschlag von Oxyd. Nach Herrn E. Ziessler löst sich das Germaniumoxyd leicht und reichlich in der Boraxperle zu einem in der Hitze und der Kälte farblosem Glase, welches sich im Reductionsfeuer nicht verändert; in der Phosphorsalzperle löst es sich zwar etwas schwieriger, aber ebenfalls vollständig und ohne Farbe. Zusatz von Zinn bringt in der Perle keine Veränderung hervor. Mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, nimmt das Oxyd keine Farbe an, mit Jodkalium und Schwefel erhitzt, geben weder Oxyd noch Element einen gefärbten Beschlag.

Die Löslichkeit des Germaniumoxyds in Säuren ist eine geringe, doch sind Andeutungen für die Existenz von Sauerstoffsalzen, in denen es die Rolle der Basis spielt, vorhanden. Sein eigentlicher Charakter ist jedoch entschieden derjenige einer Säure, dafür spricht schon seine Löslichkeit in Alkalien, die namentlich dann zu Tage tritt, wenn man dasselbe mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalimetalle zum Schmelzen erhitzt. Es wird von diesen in reichlicher Menge

und mit so grosser Lebhaftigkeit aufgenommen, dass das Vorhandensein von Alkalien sogar seine Reduction durch Kohle oder Wasserstoff verhindert. Die so erhaltenen alkalischen Schmelzprodukte lösen sich klar in Wasser; die Lösung giebt, nur wenn sie concentrirt ist, beim Ansäuern eine Ausscheidung von weissem Oxyd, im andern Falle bleibt sie unverändert. Eine derartige schwach angesäuerte Lösung zeigt nur wenig ausgesprochene Reactionen. Kalilauge bewirkt darin keine Fällung, Ammoniak, kohlensaures und saures kohlensaures Natrium, ebenso kohlensaures Ammonium, geben damit weisse Niederschläge, doch ist die Fällung eine sehr unvollständige. Im Ueberschuss des Fällungsmittels sind diese Niederschläge in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen löslich, gelangen jedoch während des Erkaltens unter stets wachsender Trübung der Flüssigkeit wieder zur Abscheidung.

Germaniumhydroxyd von der Formel $Ge(OH)_4$ müsste bei der Erhitzung 25,64%, die Verbindung $GeO(OH)_2$ dagegen 14,69% seines Gewichtes durch Wasserabgabe verlieren. Derartige Verbindungen sind jedoch bis jetzt noch nicht erhalten worden. Die Gewichtsabnahmen, welche z. B. das bei der Zersetzung des Chlorides durch Wasser erhaltene, vollkommen ausgewaschene Oxyd beim Glühen erlitt, betrug, wenn dessen Trocknung vorgenommen worden war bei

20° (über Schwefelsäure)	3,63%
100°	3,19 „
200°	2,32 „
250°	1,74 „

Dagegen sind die durch Fällung mit kaustischem Ammoniak oder kohlensauren Alkalien erzeugten Niederschläge theils alkali- theils kohlensäurehaltig, und schon aus diesem Grunde wollte das Ergebniss ihrer Analyse die Ableitung einer wahrscheinlichen Formel nicht gestatten, so dass auch nach dieser Richtung hin das Untersuchungsfeld noch offen liegt.

Sulfide des Germaniums.

Auch mit dem Schwefel verbindet sich das Germanium leicht, wenn man über dasselbe bei beginnender Glühhitze einen Strom von Schwefeldampf leitet. Es existiren zwei Sulfide:

Germaniumsulfür, GeS,
Germaniumsulfid, GeS_2.

Germaniumsulfür, GeS, wird erhalten, wenn man das Sulfid im Gemenge mit überschüssigem, pulverförmigem Germanium im Kohlensäurestrom zum Glühen erhitzt. Das Gemenge bedeckt sich dann mit flimmernden, grauschwarzen Krystallen, während das Glasrohr sich über und hinter dem Schiffchen, in welchem die Erhitzung vorgenommen wird, mit einem glänzenden, braunschwarzen Spiegel belegt, auf den der ganzen Rohrlänge nach die Ablagerung desselben braunrothen Staubes folgt, dessen Bildung man auch bei der Erhitzung des Argyrodits im Wasserstoffstrom beobachtet, und welcher an der Austrittsstelle des Rohres Anlass zum Aufreten eines rothen, wirbelnden Nebels giebt.

Besonders schön wird das krystallisirte Sulfür erhalten, wenn man Germaniumsulfid in einem langsamen, regelmässigen Strome von Wasserstoffgas längere Zeit hindurch im mässigen Glühen erhält. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff entstehen dann dicht hinter der erhitzten Stelle prachtvolle dünne Tafeln oder gefiederte, an die Krystalle eines Bleibaums erinnernde Krystallgebilde, die bei auffallendem Lichte, dem Jod oder Eisenglanz vergleichbar, fast metallischen Glanz und grauschwarze Farbe zeigen, im durchfallenden Lichte aber lebhaft roth oder gelbroth erscheinen, vollkommen durchsichtig sind und ein braunrothes Pulver geben. Die Form dieser Tafeln hat sich noch nicht mit Bestimmtheit feststellen lassen; nach A. Weisbach sind dieselben doppelbrechend und rhombisch oder monoklin. Ihre Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Schwefelgehaltes ermittelt; diese ergab:

	berechn.:	gefunden:	
Ge = 72,32	69,34	68,88	69,32
S = 31,98	30,66	31,12	30,68
104,30	100,00	100,00	100,00

Die rothe Farbe der grossen und meist sehr dünnen Tafeln zeigt sich am besten, wenn man dieselben unter das Mikroskop bringt. Dann beobachtet man auch zuweilen, dass auf denselben ganz vereinzelt prachtvoll ausgebildete Octaëder von

Germanium aufsitzen, die durch zu weit gehende Einwirkung des Wasserstoffs entstanden sind. Das Sulfür ist nämlich durch Wasserstoff reducirbar; erhitzt man es in diesem Gase zum lebhaften Glühen, so gelangt es zwar grösstentheils zur Verflüchtigung, aber an der heissesten Stelle bedeckt sich das Glasrohr mit einer grauen, schimmernden Kruste von elementarem, in trefflich ausgebildeten Octaëdern auftretenden Germanium.

Vor der Verflüchtigung schmilzt das Germaniumsulfür zur dunklen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Bildung von schwefliger Säure in Oxyd über, mit Salpeter giebt es ein heftig verpuffendes Gemenge, in schmelzenden Alkalien löst es sich ruhig auf.

In Kalilauge ist das Sulfür, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich. Ein etwa verbleibender Rückstand besteht in der Regel aus mikrokrystallinischem Germanium. Versetzt man die so erhaltene alkalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss, so entsteht ein an das Antimonsulfür erinnernder, jedoch mehr rothbraun als orange gefärbter Niederschlag von amorphem Germaniumsulfür, welcher sich ziemlich gut filtriren und auswaschen lässt und zu braunrothen Stücken von glänzendem, muschligem Bruch zusammentrocknet. In concentrirter, heisser Salzsäure löst sich dieser unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu Chlorür auf und wird aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff aufs Neue mit braunrother Farbe gefällt. Dagegen scheint das krystallisirte Sulfür der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure beträchtlichen Wiederstand entgegenzusetzen. Auch in Schwefelammonium ist das amorphe, nicht aber das krystallinische Sulfür löslich, und zwar geht es hierbei in Sulfid über, welches sich bei hinterherigem Säurezusatz als weisse, voluminöse Fällung ausscheidet.

Das aus der alkalischen Lösung gefällte Germaniumsulfür hat nach vollkommenem Auswaschen ausgesprochene Neigung in colloïdalen Zustand überzugehen. Schon während des Auswaschens beginnt das Filtrat sich zu trüben; schüttelt man aber den noch nassen Niederschlag in Wasser auf, so

zeigt sich, dass eine bräunlich-orangerothe, schwach opalisirende Lösung entstanden ist, die sich in gut verschlossenen Gefässen unverändert hält, bei Luftzutritt aber durch Oxydation Entfärbung erleidet. Säurezusatz bewirkt in dieser Lösung sofortige Ausscheidung von braunrothem, voluminösen Germaniumsulfür. Durch Abdampfung einer im Laufe von sechs Wochen zur Abklärung gelangten und ausserdem noch sorglich filtrirten derartigen Lösung mit Salpetersäure und Wägung des entstandenen Oxydes wurde ermittelt, dass 1 Thl. Germaniumsulfür 402,9 Thle. Wasser zur Lösung erfordert.

Germaniumsulfid, GeS_2. Das Germaniumsulfid erhält man am besten durch Fällung einer Germaniumoxydlösung durch Schwefelwasserstoff oder durch Zerlegung seiner Sulfosalze mittelst einer Säure. Es entsteht dann ein voluminöser weisser Niederschlag, wie derselbe auch bei der Verarbeitung des Argyrodits erhalten wird und, da er charakteristisch für das neue Element ist, zu dessen erstem Nachweis Anlass gab. Die Abscheidung des Sulfids tritt jedoch nur ein bei Gegenwart einer beträchtlichen Menge freier Säure, dann vermag sie sich aber auch zu einer vollständigen zu gestalten. Leitet man z. B. in die wässerige Lösung des Germaniumoxydes Schwefelwasserstoff, so tritt weder bei vollständiger Sättigung, noch beim längeren Stehen irgendwelche Fällung ein. Fügt man aber zu der so behandelten Lösung tropfenweise eine Mineralsäure, so entsteht eine weisse Trübung, die sich bei vermehrtem Säurezusatz steigert und schliesslich in eine voluminöse Fällung übergeht. Essigsäure und, wie es scheint, auch andere organische Säuren bewirken diese Ausscheidung nicht. Eine schwach angesäuerte Lösung des Germaniumoxydes erleidet bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff nach und nach Trübung, aber die Ausfällung schreitet sehr langsam vorwärts und ist keine vollständige. Selbst wenn man die wässerige Lösung des Oxyds mit dem zehnten Theil ihres Volumens Salzsäure von 1,124 spec. Gew. versetzt hatte, beginnt die Ausfällung erst nach etwa zehn Minuten; nach einer Stunde ist sie reichlich geworden, aber der Niederschlag gelangt

erst nach mehrstündigem Stehen zum Absitzen, während er sich bei Zugabe einer grösseren, etwa ein Drittel des Volumens betragenden Salzsäuremenge sofort reichlich ausscheidet und auch rasch zum Absitzen gelangt.

Hatte man das Germanium auf irgend eine Weise in lösliches Sulfosalz übergeführt, so muss dessen Zersetzung ebenfalls unter Anwendung einer stark überschüssigen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure vorgenommen werden, wenn die Ausfällung des Sulfides eine vollkommene sein soll. Auch empfiehlt es sich, die bereits von Niederschlag erfüllte Flüssigkeit hinterher noch mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und längere Zeit stehen zu lassen, weil das Sulfid dann dichter wird und sich besser filtriren und auswaschen lässt. Die Wände des Gefässes pflegen sich dann mit einer dünnen, weissen, irisirenden Haut von Sulfid zu bekleiden, ein Beweis für die allmählich eintretende Ausfällung.

Die Filtration des auf solche Weise erhaltenen Germaniumsulfides bietet keine Schwierigkeiten, wohl aber beginnen diese sich einzustellen, wenn man den Niederschlag auszuwaschen versucht. Wasser lässt sich überhaupt nicht als Waschflüssigkeit anwenden, weil dasselbe, auch wenn es mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, überaus lösend einwirkt. Salzlösungen, z. B. eine Lösung von essigsaurem Ammonium, scheinen fast noch stärker lösende Wirkung auszuüben. Dagegen kann man den Niederschlag mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure oder Schwefelsäure fast ohne Verlust auswaschen und muss nur hinterher für Verdrängung dieser Säuren Sorge tragen. Hierzu dient am besten mit Schwefelwasserstoff gesättigter Alkohol, der gleichzeitig auffallend verdichtende Wirkung äussert, anfänglich jedoch gewöhnlich trübes Durchlaufen verursacht. Empfehlenswerth ist es, den Alkohol schliesslich durch Aether zu verdrängen und hierauf die Trocknung des Niederschlags im Vacuum vorzunehmen.

Man erhält auf solche Weise ein weisses, mildes, stark abfärbendes Pulver, welches von Wasser schwierig benetzt wird und deshalb auf demselben zu schwimmen oder in trockenen Klumpen niederzufallen pflegt, ähnlich wie man

dies an Chlorkalk oder arseniger Säure beobachtet. Häufig enthält der Niederschlag etwas freien Schwefel, den man durch Erhitzung desselben im Kohlensäurestrom zu entfernen vermag. Dabei tritt gewöhnlich der schon erwähnte unangenehme Geruch auf und unter starker Schwindung nimmt das Sulfid gelbliche oder graugelbe Farbe an. Steigert man die Erhitzung bis zum hellen Glühen, so tritt Verflüchtigung ein, die sich durch Bildung eines weissen Beschlags verräth. Auch Andeutung von Krystallisation wurde wahrgenommen, im Allgemeinen aber scheinen Flüchtigkeit und Krystallisirbarkeit nur im geringen Maasse vorhanden zu sein.

Die Analyse des Sulfids konnte sich nur auf die Bestimmung des Schwefelgehaltes erstrecken und ergab:

		berechn.:	gefunden:
Ge =	72,32	53,07	53,78
2S =	63,96	46,93	46,22
	136,28	100,00	100,00

Wie erwähnt ist die Löslichkeit des Germaniumsulfides eine so beträchtliche, dass der Niederschlag beim Auswaschen mit säurefreiem Wasser sich immerwährend vermindert und, wenn seine Menge nicht gross war, wohl schliesslich ganz verschwindet. Allerdings beruht die Volumenverminderung zum Theil auch auf der eintretenden Verdichtung des anfänglich schwammigen Niederschlags. Das Filtrat beginnt sich, wenn die Hauptmenge der Säure entfernt ist, zu trüben und giebt bei erneutem Säurezusatz sofort eine reichliche weisse Fällung von sich wieder abscheidendem Sulfid. Setzt man nun, unbekümmert um den eintretenden Verlust, das Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser so lange fort, bis im Filtrat keine Spur der zur Fällung verwandten Säure mehr nachzuweisen ist, und spült den Niederschlag hierauf mit reinem Wasser vom Filter, so sieht man ihn sich zu einer Emulsion vertheilen, welche viele Wochen zur Abklärung braucht und bei starker Verdünnung den bläulichen Schein wässeriger Milch zeigt. Diese Flüssigkeit scheint das Sulfid zum Theil in colloïdalem Zustande zu enthalten; ihre Reaction ist schwach, aber entschieden sauer. Auch nach möglichster Abklärung oder wiederholter Filtration

zeigt sich noch ein schwaches Opalisiren. Durch Abdampfen einer bekannten Menge der thunlichst geklärten Lösung unter Zusatz von Salpetersäure und Wägung des geglühten Oxydes erfuhr man, dass 1 Thl. Germaniumsulfid 221,9 Thle. Wasser zur Lösung bedarf.

Dass das Germaniumsulfid sich wirklich als solches und nicht etwa erst in Folge eingetretener Oxydation löst, ergiebt sich aus dem Umstand, dass seiner Lösung eigenartige Reactionen zukommen. So fällt dieselbe die Lösungen verschiedener Schwermetalle mit folgenden Farben:

Blei: Orangeroth, bald braunroth, dann schwarz werdend.

Quecksilber: Braunschwarz.

Silber: Schwarz.

Kupfer: Braun, sich rasch schwärzend.

Wismuth: Rothbraun, rasch dunkelnd.

Cadmium: Weiss.

Zinn (Chlorür): Gelb, rasch orangeroth, dann rothbraun werdend.

Zinn (Chlorid): Gelb.

Antimon: Gelb.

Arsen: Gelb.

Eisenoxydsalze werden unter Schwefelabscheidung reducirt, Goldchlorid färbt sich schwarzbraun, ohne dass Fällung eintritt.

Die Lösung des Germaniumsulfides unterliegt rasch der Zersetzung, indem das Wasser seine chemische Einwirkung geltend macht und Schwefelwasserstoff daraus entbindet. Auch das trockene, selbst das geglühte Sulfid unterliegt unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit dieser Zersetzung und zeigt in Folge dessen hepatischen Geruch. Versucht man feuchtes Germaniumsulfid auf dem Wasserbade zu trocknen, so wird die Schwefelwasserstoff-Entwickelung so stark, dass der Niederschlag zu spritzen beginnt. Noch lebhafter gestaltet sich diese Entwickelung bei gleichzeitiger Gegenwart von Säuren. Namentlich durch Abdampfen mit Schwefelsäure bis zum Wegrauchen des Schwefelsäure-Ueberschusses erhält man leicht ein allerdings auch nach dem Glühen nicht ganz schwefelsäurefreies Oxyd, welches bei der hinterherigen Reduction im Wasserstoffstrom neben Germanium einen

braunschwarzen, flüchtigen Spiegel von Sulfür liefert. Beim Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure dagegen erleidet man starken Verlust durch Entweichen von Germaniumchlorid. Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend auf das Sulfid ein und verwandelt dasselbe in mit viel Schwefel gemengtes, schwefelsäurehaltiges Oxyd, während Königswasser endlich dasselbe leicht und unter Schwefelabscheidung in Lösung überführt.

Durch Abröstung des Sulfides an der Luft gelingt es nicht, dessen Oxydation vollkommen zu erreichen. Es scheint sich dabei ein zur Sinterung, ja zur Schmelzung neigendes Oxysulfid zu bilden, welches ein Teigigwerden der ganzen Masse herbeizuführen vermag. Erwärmt man abgeröstetes Sulfid mit Salpetersäure, so tritt lebhafte Reaction unter Entwickelung von Stickoxyd ein, ein Beweis, wie unvollständig die Oxydation gewesen war.

Beim Erhitzen des Sulfides im Wasserstoffstrom geht dasselbe unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in Sulfür über, welches seinerseits theilweise Reduction zu Germanium erleidet.

In Kalilauge ist die Verbindung leicht löslich; Zusatz von Chlor oder Brom zu dieser Lösung bewirkt unter Schwefelabscheidung Bildung von Oxyd. Auch Ammoniak nimmt das Sulfid leicht und reichlich auf und eine derartige Lösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen ohne jedwede Abscheidung oxydirt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man krystallinische Krusten eines Oxydes, welches nach dem Wegwaschen der Schwefelsäure und dem Trocknen bei 100° einen Wassergehalt von 1,22% besass.

Das Germaniumsulfid ist eine ausgesprochene Sulfosäure, als deren natürliches Sulfosalz der Argyrodit anzusehen ist. Alkalische Schwefelmetalle bilden damit lösliche Sulfosalze, deren Studium bis jetzt noch nicht möglich war, und die aus den Lösungen der Schwermetalle unlösliche Sulfogermaniate niederzuschlagen scheinen.

Chloride des Germaniums.

Germanium in regulinischen, compacten Stücken behält bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgase seinen Glanz

und erleidet scheinbar keine Veränderung. Beim gelinden Erhitzen dagegen entzündet es sich und verbrennt mit blauweisser Flamme zu dampfförmigem Tetrachlorid, welches sich im kühleren Theile des Rohres zur Flüssigkeit verdichtet und regelmässig abtropft. Die Erscheinung ist derjenigen vollkommen gleich, welche beim Verbrennen von Zinn im Chlorstrom eintritt. Pulverförmiges Germanium vermag sich im Chlorgase freiwillig zu entzünden. Unter allen Umständen entsteht bei der directen Vereinigung beider Elemente die höchste Chlorirungsstufe des Germaniums.

Bekannt sind zwei Chloride:

Germaniumchlorür, $GeCl_2$,

Germaniumchlorid, $GeCl_4$.

Germaniumchlorür, $GeCl_2$, erhält man durch Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über erhitztes pulverförmiges Germanium oder über dessen Sulfür, wobei im ersten Falle Wasserstoff, im anderen Schwefelwasserstoff entweicht. Die Einwirkung beginnt mit dem Auftreten weisser Nebel und bald darauf sammelt sich in der Vorlage eine trübe Flüssigkeit. Man muss für gute Kühlung Sorge tragen, denn der Gasstrom führt leicht viel Chlorür mit sich fort und wenn man denselben dann zum Zweck der Absorption in Wasser leitet, so entsteht darin eine reichliche Ausscheidung von braunrothem Germaniumoxydul.

Die dem Destillate eigene Trübung haftet demselben hartnäckig an und lässt sich auch durch Umdestillation über Phosphorsäureanhydrid nicht beseitigen. Dieselbe wird verursacht durch das minimale Vorhandensein einer anderen noch nicht näher gekannten flüssigen Verbindung, die sich beim längeren Stehen unter Klärung des Destillates in Gestalt weniger gelblicher Oeltropfen abscheidet. Von letzteren gesondert, stellt das Chlorür ein farbloses, dünnes Liquidum dar, welches an der Luft erheblich stärker dampft, als das Tetrachlorid. Sein Dampf beschlägt Glasflächen mit trübem Hauche und färbt Korkverschlüsse intensiv roth. Das specifische Gewicht konnte noch nicht bestimmt werden, der Siedepunkt liegt befremdlicherweise schon bei ungefähr 72°, also niedriger, als derjenige des Chlorids, was der Ver-

muthung Raum giebt, dass die fragliche Verbindung, deren Zusammensetzung und Dampfdichte noch ermittelt werden müssen, gar nicht das Dichlorid ist, sondern möglicherweise dem Siliciumchloroform, mithin der Formel $GeHCl_3$ entspricht.

Setzt man zu dem Chlorür Wasser in beschränkter Menge, d. h. das drei- bis vierfache Volumen, so scheidet sich unter Erhitzung ein völlig weisser, dichter, sich leicht absetzender Niederschlag ab, der ein Oxychlorid zu sein scheint und sich nicht mit Wasser, wohl aber mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol auswaschen lässt. Versetzt man die überstehende Flüssigkeit wiederum mit ihrem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, so erfolgt aufs Neue die Ausscheidung eines Niederschlags, der indessen lebhaft gelb gefärbt ist. Bei noch weiter gesteigertem Wasserzusatz nimmt diese Farbe an Intensität zu, beim Erhitzen zum Kochen geht sie in Orange bis Rothbraun über, indem das Oxychlorid sich in Oxydul umwandelt. In gleicher Weise erleidet auch der anfänglich abgeschiedene weisse Niederschlag in Berührung mit einer grösseren Wassermenge Zersetzung. Durch Salzsäurezusatz lässt sich der gelbe Niederschlag in Lösung bringen und auch das ursprüngliche Chlorid wird von Salzsäure unter Erhitzung aufgenommen, ohne dass dann die Abscheidung eines weissen oder farbigen Niederschlages erfolgt; nur bei hinterheriger Verdünnung tritt die erwähnte Gelbfärbung und darauf die Abscheidung von Oxydul ein.

Die salzsaure Lösung des Chlorürs wirkt kräftig bleichend, äussert überhaupt stark reducirende Wirkung und giebt die beim Oxydul beschriebenen Reactionen. Die nämliche Lösung erhält man auch durch Behandlung von amorphem Germaniumsulfür mit erwärmter Chlorwasserstoffsäure.

Germaniumchlorid, $GeCl_4$. Dieses Chlorid entsteht, wie bereits erwähnt worden ist, durch directe Vereinigung von Germanium mit Chlor unter Feuererscheinung. Auf diesem Wege dargestellt, ist es immer stark mit freiem Chlor beladen, welches man ihm durch öfteres Schütteln mit Quecksilber und darauf folgende Umdestillation entziehen

kann. In völlig reinem Zustande erhält man es ohne Weiteres, indem man pulverförmiges Germanium mit dem Achtfachen seines Gewichtes gut getrocknetem Quecksilberchlorid mischt und das Gemenge der gelinden Erhitzung unterwirft. Es destillirt dann auf das Leichteste über, nur empfiehlt es sich, für gute Kühlung Sorge zu tragen und nach Befinden Rectification über Phosphorsäureanhydrid vorzunehmen.

Das Tetrachlorid ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht nach der von Herrn P. Mann vorgenommenen Bestimmung bei 18,0° 1,887 beträgt und die bei —20° noch nicht erstarrt. Ihr Siedepunkt liegt bei 86°, doch neigt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr zur Verdunstung. An der Luft dampft sie beträchtlich, jedoch weniger stark als das Chlorür. Ihr Dampf beschlägt die Wandung von Glasgefässen mit einem trüben Hauche. Bewahrt man die Flüssigkeit in mangelhaft verschlossenen Gefässen auf, so setzen sich in der Nähe der Oberfläche kleine wasserklare Krystalle an, die wahrscheinlich ein Hydrat sind. Das Durchschnittsergebniss mehrerer Chlorbestimmungen, die zum Zwecke der Ermittelung des Atomgewichts des Germaniums vorgenommen wurden, führte auf die Zusammensetzung:

	berechn.:	gefunden:
Ge = 72,32	33,83	33,83
4 Cl = 141,48	66,17	66,17
213,80	100,00	100,00

Hieraus und aus dem specifischen Gewichte des Germaniumchlorids ergiebt sich sein Volumen = 113,3, während von Mendelejeff das specifische Gewicht von $EsCl_4$ zu ungefähr 1,9, das Volumen zu 113, der Siedepunkt als wahrscheinlich etwas unter 100° liegend vorausberechnet worden war.

Beim Eingiessen des Germaniumchlorides in kaltes Wasser sinkt es sofort als schwere Schicht zu Boden, aber an der Berührungsstelle erfolgt gleichzeitig die Bildung einer durchscheinenden Haut, die einzelne Tropfen auf der Oberfläche des Wassers schwebend erhält und bald zu einer weissen dichten, sich stetig verstärkenden Oxydkruste

anwächst. Gleichzeitig tritt starke Erwärmung ein, und es wird ein knackendes Geräusch hörbar, welches bei Anwendung grösserer Mengen stundenlang fortdauert. Die Umsetzung vollzieht sich verhältnissmässig langsam, weil die entstehende Oxydhülle sehr dicht ist. Auch gelangt bei Weitem nicht alles Germanium in Gestalt von Oxyd zur Abscheidung, ein sehr beträchtlicher Theil bleibt vielmehr in Lösung.

Leitet man den Dampf des Chlorids im Gemenge mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre, so bedeckt sich deren Wandung an der erhitzten Stelle mit einem grauen Spiegel von Germanium, und es zeigt sich wohl auch vorübergehend eine fahle Flamme. Die Reduction ist aber eine ganz unvollkommene; der grösste Theil des Chlorids destillirt neben etwas gebildetem Chlorür unzersetzt über und kann durch Abkühlung wieder condensirt werden.

Die Flüchtigkeit des Germaniumchlorids zeigt sich auch, wenn man die aus der Zersetzung desselben mit Wasser hervorgegangene Lösung zur Trockne verdampft. Die entweichenden Dämpfe beschlagen dann ein darüber gehaltenes Uhrglas mit einer harten, weissen, festsitzenden Oxydkruste. Fügt man ferner der wässerigen Lösung des Germaniumoxyds Chlorwasserstoffsäure zu und dampft hierauf im Wasserbade zur Trockne, so bleibt nicht der mindeste Rückstand, weil alles Germanium sich als Chlorid verflüchtigt. Man erleidet demnach unter solchen Umständen, wie überhaupt beim Verdampfen salzsäurehaltiger Germaniumlösungen, ganz ausserordentliche Verluste.

Germaniumjodid, GeJ_4.

Schliesst man Germaniumchlorid mit Jodkalium in ein Rohr ein, so erfolgt unter Erhitzung bis zu gewissem Grade, immerhin aber sehr unvollständig, Umsetzung unter Bildung von Germaniumjodid. Gleiches Verhalten zeigt auch Bromkalium. Das entstandene Product lässt sich aber hinterher nicht durch fractionirte Destillation von dem unzersetzt verbliebenen Chlorid trennen, vielmehr erhält man ein braunes,

flüssiges Destillat, welches eine Lösung des Jodids im Chlorid ist.

Besser erhält man das Germaniumjodid durch directe Vereinigung der Elemente, indem man pulverförmiges Germanium in einem langsamen Kohlensäurestrome zum beginnenden Glühen erhitzt und dann in demselben Jod zur Verdampfung bringt. Der violette Joddampf verwandelt sich dann in Berührung mit dem Germanium in ein dunkelgelbes Gas, welches sich im kühleren Theile des Rohres zur braunrothen Flüssigkeit verdichtet, während sich weiterhin eine Ablagerung von gelbem, staubförmigem Jodid bildet, die sich bis an das Ende des Rohres fortsetzt und vom Gasstrom wohl auch noch weiter getragen wird. Zuweilen bilden sich auch gelbe Krystallflitter, die jedoch grosse Zartheit besitzen und sich deshalb nicht gut sammeln lassen.

Die Bildung des Jodids erfolgt bei Weitem nicht so leicht, wie diejenige des Chlorides; selbst wenn man das Germanium in bedeutendem Ueberschuss anwendet, mengt sich dem Produkt noch freies Jod bei, und nur durch wiederholtes Umsublimiren im Kohlensäurestrom lässt sich dieses Jod entfernen. Am vollkommensten gelang die Entfernung, wenn man den Dampf des Jodids durch eine Schicht erhitzter, mit Germanium überzogener Glasstücke leitete, wie solche durch das Zerschlagen von Verbrennungsröhren, die zur Reduction von Sulfid gedient hatten, erhalten werden. Auf solche Weise wurde u. A. das für die Dampfdichtebestimmung gewählte Präparat von jedem Jodüberschuss befreit.

Das Germaniumjodid ist orangefarbig, in Pulverform gelb. Es schmilzt bei 144° und scheint zwischen 350° und 400° zu sieden. Sein Dampf ist gelb; nach der jedesmaligen Verdichtung desselben zeigt sich ein schwacher Rest von violettem Joddampf, offenbar weil das Jodid stark zur Dissociation neigt. Wie L. F. Nilson bei Gelegenheit der Dampfdichtebestimmung feststellte, tritt die Dissociation bei 440° noch nicht ein, ist bei 658° aber schon eine beträchtliche. Gerechtfertigt dürfte es sein, aus diesem Verhalten auf die Existenz eines bis jetzt noch nicht dargestellten Jodürs zu schliessen. Das geschmolzene Jodid bildet eine

braunrothe Flüssigkeit, die beim Erstarren unter starker Volumenverminderung krystallisirt und sich dann von selbst vom Glase ablöst. Sein Dampf bildet beim Austritt in die freie Luft einen gelben Qualm. Der Dampf ist entzündlich, ja er vermag im Gemenge mit Luft bei Annäherung einer Flamme schwach zu verpuffen, wobei unter düster rother Flammenerscheinung Germaniumoxyd und Joddampf entstehen.

Die Bestimmung des Jodgehaltes führte auf folgende Zusammensetzung:

		gefunden:	berechn.:
Ge =	72,32	12,50	13,33
4J =	506,12	87,50	86,67
	578,44	100,00	100,00

Das Germaniumjodid ist in hohem Grade hygroskopisch. An der Luft zerfliesst es zu einer von freiem Jod braungefärbten Flüssigkeit, die allmählich unter Verflüchtigung von Jod und Wasser zu weissem Oxyd eintrocknet. Demgemäss findet anfänglich Gewichtszunahme, später Gewichtsabnahme statt. Wie gross die Gewichtsveränderung ist, ergiebt sich aus folgenden Zahlen:

Anfängliches Gewicht	100,0
Gewicht nach 1 Tg.	155,2
„ „ 2 Tgn.	175,8
„ „ 16 „	26,8.

Das Jodid kann im starren und geschmolzenen Zustande mit Wasser zusammengebracht werden, ohne dass lebhafte Reaction eintritt. Die orangefarbene Masse wird dann oberflächlich trübe, und es scheidet sich weisses Oxyd ab, welches bei hinlänglichem Wasserzusatz in Lösung übergeht. Die Lösung ist meist gelb gefärbt, was auf das Vorhandensein von etwas freiem, wohl aus der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure hervorgegangenem Jod hindeutet.

Erkennung und Bestimmung des Germaniums.

Bis jetzt hat sich eine scharfe Reaction auf Germanium nicht ausfindig machen lassen. Das beste Erkennungsmittel bildet noch immer die Entstehung des weissen Sulfids beim Zusatz von etwas Schwefelammonium zu einer alkalischen

Germaniumlösung und hinterherigem reichlichem Salzsäurezusatz.

Dieses Sulfid stellt auch die einzige Form dar, in welche man das Germanium zum Zwecke seiner quantitativen Bestimmung zunächst überzuführen hat. Man bewirkt seine Ausfällung am besten auf die Weise, dass man das Germanium in alkalische Lösung überführt, zu dieser Schwefelnatrium oder Schwefelammonium setzt, sodann einen starken Ueberschuss von Schwefelsäure zugiebt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt. Nach zwölfstündigem Stehen filtrirt man durch ein nicht zu grosses Filter, wäscht den Niederschlag mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure aus, spült ihn sodann vom Filter herunter und extrahirt dieses mit wenig Ammoniak. Die erhaltene ammoniakalische Lösung bringt man sammt Waschwasser in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, fügt die Hauptmenge des mit Schwefelsäure durchtränkten Niederschlags hinzu, dampft ab und raucht den Schwefelsäureüberschuss auf dem Sandbade weg. Der Rückstand wird hierauf schwach geglüht, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, abermals zur Trockne gebracht und geglüht und endlich noch längere Zeit mit concentrirtem Ammoniak digerirt. Hierdurch wird ihm der letzte, fest anhaftende Rest von Schwefelsäure entzogen und nach erneutem Eintrocknen und starkem Glühen kann das nun reine Oxyd zur Wägung gebracht werden.

Da das Germanium zu derjenigen Gruppe von Elementen gehört, welche in alkalischen Schwefelmetallen lösliche Sulfide bilden, so gesellt es sich dem analytischen Gange nach zum Arsen, Antimon und Zinn. Hat man es mit diesen als Sulfosalz in Lösung, so verdünnt man letztere zum Zweck der vorzunehmenden Trennung auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 1 Lit., bestimmt an einem mit der Pipette abgehobenen und in Abzug zu bringenden Theile der Flüssigkeit durch Kochen mit überschüssiger Normalsäure und Rücktitriren mit Normalkali die zur Neutralisation der gesammten Flüssigkeit erforderliche Menge Schwefelsäure, fügt diese hinzu und lässt das Ganze mit Papier bedeckt zwölf Stunden lang stehen. Sodann filtrirt man die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn ab,

dampft das Filtrat auf ein beträchtlich kleineres Volumen ein, setzt Ammoniak und Schwefelammonium und nach dem Erkalten sehr reichlich Schwefelsäure zu und vervollständigt schliesslich die Ausfällung des Germaniumsulfides durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, worauf man dieses in bereits beschriebener Weise in wägbares Oxyd überführt.

Freiberg, Laborat. d. Königl. Bergakademie, Juli 1886.

Beiträge zur Kenntniss der wasserhaltigen Natriumsulfide;

von

Christian Göttig.

Das Natriummonosulfid wurde bisher für analytisch chemische Zwecke meistens nach Vauquelin und Berzelius durch Vermischen einer mässig concentrirten wässrigen Natronhydratlösung mit der gleichen Menge einer mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigten Natronlösung von gleichem specifischem Gewicht und darauf folgende Concentration des Gemenges durch Abdampfen im Vacuum als Hydrat von der Zusammensetzung $Na_2S + 9H_2O$ dargestellt. Bei Anwendung einer Natronlauge von sehr hohem specifischem Gewicht beobachtete Finger[1]) auch ohne Concentration im Vacuum bei partieller Sättigung mit Schwefelwasserstoff eine krystallinische Ausscheidung von wasserhaltigem Natriumsulfid. Böttger[2]) benutzte eine alkoholische

[1]) Ann. Phys. 128, 635.
[2]) Ann. Chem. 223, 335.

Natronhydratlösung zur Darstellung des Schwefelnatriums und erhielt durch vollständiges Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff und Hinzufügen des gleichen Volumens der nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten alkoholischen Natronhydratlösung die Verbindung $Na_2S + 5H_2O$.

Durch nachstehend beschriebene Versuche habe ich gezeigt, dass bei theilweiser Sättigung einer alkoholischen Natronlösung mit Schwefelwasserstoff unter geeigneten, näher ermittelten Umständen, eine äusserst reichliche Abscheidung von Krystallen entsteht, deren Zusammensetzung unter ungleichen Bedingungen den vier verschiedenen Formeln: Na_2S+5H_2O; $2Na_2S+11H_2O$; Na_2S+6H_2O und Na_2S+9H_2O entsprechen kann und die bei weiterem Einleiten von H_2S wieder verschwinden.

Zu den bezüglichen Versuchen wurden alkoholische Natronlösungen von etwas verschiedener Concentration, die auch aus Alkohol von ungleichem Procentgehalt bereitet waren, meistens mit gleichem äusserem Erfolge verwendet, in einzelnen Fällen wurde jedoch Schwefelwasserstoff eingeleitet, auch ohne dass sich eine vorübergehende Ausscheidung von Krystallen zu erkennen gab.

So erzielte ich z. B. bei Anwendung einer Lösung, die aus etwa 99,8 procentigem Alkohol durch zweistündige Berührung mit Natronhydrat dargestellt war, während des Einleitens von Schwefelwasserstoff keine Krystallbildung, wohl aber eine nachträgliche Ausscheidung sehr feiner Krystallaggregate. — Dasselbe negative Resultat zeigte sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in 75 procentigen Alkohol, welcher $^1/_2$ Stunde mit Natronhydrat in Berührung war und dann filtrirt wurde wie auch bei Verwendung einer Natronhydratlösung in etwa 65 procentigem Alkohol vom specifischen Gewicht 0,920. Das specifische Gewicht der beiden zuerst genannten Lösungen hatte ich nicht festgestellt, jedenfalls geht hieraus aber hervor, dass der Wassergehalt des verwendeten Alkohols einerseits und der Gehalt der Lösung an Natronhydrat anderntheils innerhalb gewisser Grenzen liegen muss, wenn sich die Krystalle bilden sollen.

Stets günstige Resultate ergeben sich jedoch bei Ver-

wendung von alkoholischen Natronhydratlösungen, zu deren Bereitung 96- und 96,8 procentiger Alkohol verwendet wurde und deren specifisches Gewicht etwa zwischen 0,900 und 0,933 lag. Es entstanden immer nach kurz dauerndem Einleiten von Schwefelwasserstoff so reichliche Ausscheidungen meist seideglänzender kleiner Krystallnadeln, dass die ganze Lösung zu einem Brei erstarrte. Dasselbe Resultat wurde unter Anderem erzielt bei Verwendung von etwa 75 procent. Alkohol, wenn das specifische Gewicht über 0,900 lag, sowie von ca. 99% Alkohol, wenn dasselbe zwischen 0,908 und 0,910 variirte.

Bei der Analyse dieser auf angegebene Weise gewonnenen Schwefelverbindungen ergaben sich anfangs ziemlich verschiedene Resultate, welche mitunter weder unter sich zusammenstimmten, noch auch im Einzelnen mit einer vorauszusehenden Formel genau in Einklang zu bringen waren. Als Grund für diese Erscheinung ergab sich bei der einschlägigen Untersuchung hauptsächlich der Umstand, dass die aus einer und derselben ursprünglichen Lösung gewonnenen Krystalle meistens aus zwei verschiedenen Hydraten bestehen, was durch fractionirte Fällung und Analyse der einzelnen abfiltrirten Portionen ermittelt wurde, ferner die Unbeständigkeit des Stoffs in getrocknetem Zustande, die Thatsache, dass durch die verschiedensten Einflüsse schon in sehr kurzer Zeit wesentliche Veränderungen in der Zusammensetzung wahrzunehmen waren.

Im Exsiccator über Chlorcalcium gab der getrocknete Krystallbrei Wasser ab wie nachstehend beschrieben:

3,3064	Grm.	wogen	nach	2	Stunden	3,3060	Grm.
3,3064	„	„	„	15	„	3,2529	„
3,3064	„	„	„	20	„	3,2389	„
3,3064	„	„	„	40	„	3,1925	„

Im offenen Gefäss zeigte sich jedoch folgende Gewichtszunahme:

0,8751	Grm.	wogen	nach	2	Stunden	0,9021	Grm.
0,8751	„	„	„	3	„	0,9103	„
0,8751	„	„	„	4	„	0,9196	„
0,8751	„	„	„	5½	„	0,9317	„

Diese Gewichtszunahme war, wie festgestellt wurde, ausser durch angezogenes Wasser, hauptsächlich durch die Bildung von $Na_2S_2O_3$ und Na_2SO_4 begründet:

0,393 Grm. gaben mit Chlorbarium 3 Stunden nach der Bereitung 0,001 Grm. schwefelsaures Barium.

0,406 Grm. gaben 3¼ Stunden nach der Bereitung 0,0015 Grm. schwefelsaures Barium.

Diese Oxydation vollzog sich beim Erhitzen der Substanz an der Luft bedeutend intensiver, so dass der Glühverlust um 9%—10% geringer sich herausstellte, als dem wirklichen Wasser-Gehalt entsprach.

Auch die Kohlensäure zersetzte die Verbindung unter Bildung von kohlensaurem Natrium und Schwefelwasserstoff.

Aus diesen Gründen verwendete ich nach Ausführung vieler Analysen mit verschiedenen Ergebnissen, welche mich zur Ermittelung der vorstehend angegebenen Thatsachen führten, stets ganz frisch bereitete, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschene Substanz und untersuchte die zuerst gebildeten Krystalle getrennt von den zuletzt entstandenen. Doch wurden auch hier kleinere Abweichungen beobachtet, die sich allerdings erklären, wenn man sowohl die Methode der Ausführung der Analyse, wie auch die begleitenden Verhältnisse bei den betreffenden Bestimmungen, welche ich im Folgenden zusammengestellt habe, in Betracht zieht.

Die Natriumbestimmungen wurden theils durch Ueberführung in Chlornatrium, längeres Erhitzen in sehr heissem Luftbade und vorsichtiges Erwärmen mit der Bunsen'schen Flamme (ohne Glühen), zum Theil durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure ausgeführt. Bei der Zersetzung durch Säuren zeigte sich meistens eine äusserst geringe Trübung durch abgeschiedenen Schwefel.

Die Schwefelbestimmungen wurden durch Ueberführung in schwefelsaures Barium sowie in Schwefelcadmium[1]) ausgeführt.

[1]) Beim Auswaschen dieses Niederschlages gab das zum Waschen benutzte Wasser nach achtstündigem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Färbung; dem entsprechend wurde der Schwefelgehalt auch höher gefunden.

Zur Bestimmung des Wassers wurde die Verbindung in Kugelröhren im Luftbade bis über 200° in der Weise erhitzt, dass vor dem Einfüllen der Substanz alle Luft durch Wasserstoff ersetzt war, und dass dieses Gas während des Einfüllens, Erhitzens und Abkühlens bis zum Verschliessen die Röhre durchströmte. Der wasserfreie Rückstand besass eine hellrothe Farbe.

Nachstehend folgt eine tabellarische Uebersicht der Resultate der Analysen:

Tabelle I enthält die Resultate der Analysen der feinen Krystallnadeln, welche immer zuerst beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs sich bilden.

Tabelle II zeigt die Resultate der Analysen der etwas grösseren und festeren, theils nadelförmigen, theils körnigen Krystalle, welche bei der fractionirten Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoffs zuletzt gewonnen wurden.

Tabelle I.

	Gefundene Werthe in Procenten für			Specifisches Gewicht		Bemerkungen über die einzelnen Bestimmungen
	Na	S	H_2O	der ursprüngl. Lösung	des Alkohols	
I	24,19	—	—	1,028	0,901	Die Substanzen wurden aus frisch bereiteter Lauge hergestellt, sofort durch Filtration isolirt, schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und gleich untersucht.
II	24,24	—	—	1,028	0,901	
III	24,68	—	—	0,910	0,795	
IV	24,20	—	—	0,995	0,860	
V	24,16	—	—	0,908	0,795	
VI	24,62	—	57,8	0,922	0,809	
VII	24,63	—	—	0,922	0,809	
VIII	24,8	—	58,48	0,922	0,809	
IX	21,5	—	—	0,995	0,860	Subst. war etwa 1 Stunde vor d. Filtration in d. Mutterlösung.

Die Resultate der Tabelle I entsprechen alle der Formel $Na_2S + 6H_2O$, welche verlangt:

$$Na = 24,73$$
$$S = 17,20$$
$$H_2O = 58,06$$

Tabelle II.

	Gefundene Werthe in Procenten für			Specifisches Gewicht		Bemerkungen über die einzelnen Bestimmungen
	Na	S	H_2O	der ursprüngl. Lösung	des Alkohols	
I	—	—	66,8	0,995	0,868	Gleich nach der Ausfällung isolirt
II	—	—	67,1	0,995	0,858	Substanz stand 18 Stunden in der Mutterlösung vor der Isolirung
III	18,94	—	—	0,995	0,858	
IV	19,04	—	—	0,995	0,858	
V	19,2	—	—	0,995	0,858	Substanz wurde längere Zeit m. 99,8% Alkohol gewasch.
VI	—	—	57,1	0,925	0,808	m. 99,8% Alkohol gewasch.
VII	26,2	—	—	0,915	0,808	wie VI
VIII	—	17,86	—	0,910	0,808	S als $BaSO_4$ best. gleich nach der Ausfäll. isolirt u. analysirt
IX	—	17,80	—	0,910	0,808	wie VIII
X	—	18,47	—	0,915	0,808	S als CdS best.
XI	—	18,14	—	0,915	0,808	wie X
XII	25,8	—	—	0,980	0,808	Substanz war mehrere Stunden mit der Mutterlösung in Berührung
XIII	26,8	—	—	0,980	0,808	
XIV	26,2	—	—	0,980	0,808	
XV	25,7	—	—	0,910	0,795	Gleich nach der Ausfällung isolirt
XVI	25,6	—	56,1	0,990	0,858	gleich isolirt
XVII	26,65	—	—	0,910	0,795	Substanz war 8 Stunden in der Mutterlösung
XVIII	25,45	—	—	0,905	0,808	
XIX	25,8	—	57,4	0,920	0,809	mit Benutzung der Wasserluftpumpe sofort nach dem Entstehen schnell filtrirt, mit 96% Alkohol ausgewaschen, in etwa 20 Minuten zwischen Fliesspapier getrocknet und gleich untersucht
XX	25,2	—	55,7	0,998	0,809	
XXI	25,4	—	56,80	0,921	0,809	
XXII	—	—	56,2	0,920	0,809	
XXIII	25,66	—	55,72	0,920	0,809	
XXIV	25,58	—	57,03	0,915	0,809	
XXV	25,56	—	—	0,920	0,809	
XXVI	25,69	—	—	0,920	0,809	
XXVII	25,48	—	—	0,920	0,809	
XXVIII	25,29	—	—	0,920	0,809	
XXIX	25,85	—	56,48	0,920	0,809	
XXX	25,64	—	—	0,920	0,809	

Die Resultate der Analysen I—V in Tabelle II stehen im Einklang mit der Verbindung $Na_2S + 9H_2O$ welche enthält:

$$\begin{aligned} Na &= 19{,}17 \\ S &= 13{,}33 \\ H_2O &= 67{,}50 \\ \hline & 100{,}00 \end{aligned}$$

Die bei den meisten übrigen Analysen der Tabelle II gefundenen Werthe entsprechen im Durchschnitt der Formel $2Na_2S + 11H_2O$, welche verlangt:

$$\begin{aligned} Na &= 25{,}98 \\ S &= 18{,}09 \\ H_2O &= 55{,}93 \\ \hline & 100{,}00 \end{aligned}$$

In einzelnen Fällen nähert sich der gefundene Natriumgehalt dem für die Formel $Na_2S + 5H_2O$ berechneten Werth: $Na = 27{,}4$, $S = 19{,}0$, $H_2O = 53{,}6$.

Aus vorstehenden Resultaten, welche in Tabelle I und II zusammengestellt sind, schien mir hervorzugehen, dass unter Umständen das specifische Gewicht der alkoholischen Natronlösung und der Procentgehalt des verwendeten Alkohols auf die Zusammensetzung der Sulfurete von Einfluss sein könnte, dass ein längeres Verweilen der Verbindung in einer wasserarmen alkoholischen Mutterlösung den Wassergehalt vermindere, wogegen bei Verwendung von mit Wasser verdünntem Alkohol die längere Berührung mit der Mutterlauge vor der Isolirung eine Vermehrung des Wassergehaltes zur Folge haben müsse.

Um diese Beziehungen mit Sicherheit klar zu legen, wurden folgende Versuche angestellt:

a) Durch partielle Sättigung einer aus etwa 99procent. Alkohol bereiteten Natronhydratlösung mit Schwefelwasserstoff stellte ich einen Krystallbrei dar, der 28 Tage in der ersten Mutterlösung belassen und dann analysirt wurde. Die Substanz hatte sich nach dieser Zeit in ihrem Habitus nicht sichtbar verändert; die Natriumbestimmung ergab jedoch folgendes Resultat:

1. 0,5407 Grm. Substanz gaben 0,3692 NaCl = 26,85% Na.
2. 0,5038 Grm. Substanz gaben 0,3458 NaCl = 26,96% Na.

b) Aus 75procent. Alkohol wurde die Substanz in derselben Weise wie bei a) angegeben dargestellt und nach 30tägiger Berührung mit der Mutterlösung untersucht. Der

Habitus hatte sich vollständig verändert, die Krystallform erschien unter dem Mikroskop nicht mehr nadelförmig, sondern octaëdrisch, die Natriumbestimmung ergab folgendes Resultat, das der Formel $Na_2S + 9H_2O$ entspricht:

1. Aus 0,5133 Grm. Subst. entstanden 0,2509 Grm. NaCl = 19,20% Na.
2. Aus 0,4984 Grm. Subst. entstanden 0,2414 Grm. NaCl = 19,04% Na.

Berechn. nach der Formel:		Gefunden:		
$Na_2S + 9H_2O$	I.	II.	Mittel
Na = 19,17	Na = 19,20	19,04	19,12
S = 13,33	S = —	—	—
H_2O = 67,50	H_2O = —	—	—

c) In derselben Weise wurden die Krystalle aus etwa 96,8 procent. Alkohol dargestellt, mit demselbelben Alkohol gewaschen, isolirt und dann aus etwa 96,8 procent. Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle zeigten eine grössere Beständigkeit, als die des nicht umkrystallisirten Sulfurets; bei der Zersetzung durch Säure ergab sich keine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,8208 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen im H 0,4398 Grm. = 53,58% H_2O ab.

0,4808 Grm. Substanz lieferten mit Schwefelsäure zersetzt 0,4078 Grm. Na_2SO_4 = 27,48% Na.

Berechn. nach der Formel Na_2S+5H_2O:	Gefunden:
Na = 27,4	Na = 27,48
S = 19,0	S = —
H_2O = 53,6	H_2O = 53,58

d) Die aus 96,8 procent. Alkohol hergestellten Nadeln wurden aus etwa 99,8 procent. Alkohol umkrystallisirt; die Analyse der Krystalle ergab folgendes:

0,7543 Grm. Substanz gaben 0,4033 Grm. = 53,47% H_2O.

0,3301 Grm. Substanz gaben 0,2709% Na_2SO_4 = 26,6% Na.

Berechn. nach der Formel Na_2S+5H_2O:	Gefunden:
Na = 27,4	Na = 26,6
S = 19,0	S = —
H_2O = 53,6	H_2O = 53,47

e) Die aus 96,8 procent. Alkohol dargestellte Substanz wurde aus 75 procent. Alkohol umkrystallisirt. Erst nach mehreren Stunden schieden sich büschelförmig strahlige Krystalldrusen aus. — Die Krystalle erschienen unter der Lupe

sehr schön ausgebildet als Combinationen der quadratischen Säule mit dem Quadratoctaëder derselben Ordnung; die Säulenkanten schienen bei einigen Krystallen durch die Säule zweiter Ordnung abgestumpft. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Aus 0,7921 Grm. Substanz wurden 0,3764 Grm. NaCl = 18,68 % Na erhalten.

Berechn. nach der Formel Na_2S+9H_2O.	Gefunden:
Na = 19,17	Na = 18,68
S = 13,33	S = —
H_2O = 67,50	H_2O = —

Die Resultate der vorstehend beschriebenen Versuche lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

I. Durch Behandeln einer nicht zu verdünnten Lösung von Natronhydrat in hochprocentigem Alkohol mit Schwefelwasserstoff entsteht bei einem gewissen Grade der Sättigung mit diesem Gase zunächst die Verbindung $Na_2S + 6H_2O$, darauf, nachdem die Lösung wasserärmer geworden ist, das Hydrat $2Na_2S + 11H_2O$ und unter Umständen das Sulfuret $Na_2S + 5H_2O$, welche Stoffe alle bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs schnell wieder verschwinden. Diese Substanzen verlieren bei Berührung mit annähernd oder ganz wasserfreiem Alkohol allmählich einen Theil ihres Krystallwassers, verwandeln sich dagegen in Alkohol von grösserem Wassergehalt unter Aufnahme von Wasser und Aenderung der Krystallform in die Verbindung Na_2S+9H_2O. Aus hochprocentigem Alkohol umkrystallisirt, entsteht das Sulfuret $Na_2S + 5H_2O$, aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt das Hydrat $Na_2S + 9H_2O$.

II. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von Natronhydrat in wasserreichem Alkohol entsteht zuerst unter dem Einfluss der Zersetzungswärme das Hydrat $Na_2S + 6H_2O$, später die Verbindung $Na_2S + 9H_2O$.

Berlin, im Juli 1886.

Ueber die in käuflichem Lupulin vorkommenden flüchtigen Fettsäuren;

von

J. Ossipow.

Die durch Destilliren des käuflichen Lupulins mit Wasser übergegangene Flüssigkeit enthält flüchtige Säuren. Personne hatte durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf das Hopfenöl eine Valeriansäure erhalten. Unter den Produkten der Oxydation des Hopfenöls mittelst Chromsäuremischung war ich auch im Stande die Anwesenheit einer Säure von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2$ nachzuweisen.[1]) Danach war anzunehmen, dass in der aus Lupulin abdestillirten wässerigen Flüssigkeit mindestens eine Säure von der Formel der Valeriansäure enthalten sei. Ich sättigte darum das saure Destillat mit kohlensaurem Kali, zersetzte die so erhaltenen Salze mit schwacher Schwefelsäure und destillirte die flüchtigen Säuren ab. Nach dem Ausziehen des Destillats mit Aether erhielt ich die Säuren selbst, welche ich nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Fractionirung mit Glinsky's Dephlegmator unterwarf, wobei folgende Fractionen gesammelt wurden:

unter 100° (einige Tropfen),
100°—160°,
160°—164° (etwa 2 Grm.),
164°—168°,
168°—170°,
170°—172°, 172°—174° (etwa 8 Grm.),
174°—175°.

Aus den vereinigten Fractionen 170°—172° und 172°—174° wurden durch eine neue Destillation etwa 7 Grm. Säure vom Siedepunkt 171°—173° (unter 752 Mm. bei 20,5°) erhalten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 447.

Die Säure vom Siedepunkt 162°—164° konnte Buttersäure, die von 171°—173° Siedepunkt eine der zwei Valeriansäuren — Methyläthyl — oder Isopropylessigsäure sein. Da die zwei letzteren Säuren sich durch die Eigenschaften ihrer Barytsalze wesentlich unterscheiden, wie dies aus den Arbeiten von Conrad, Saur u. A. hervorgeht, so studirte ich die Barytsalze der in Rede stehenden Säuren.

Fraction unter 100°.

1. 0,0398 Grm. des Barytsalzes, lange Zeit bei 106° getrocknet, gaben 0,0286 Grm. $BaSO_4$ oder 0,01878 Grm. BaO, d. h. 47,18 %.

2. 0,0536 Grm. desselben Salzes bei 120° getrocknet, gaben 0,0402 Grm. $BaSO_4$ oder 0,02639 Grm. BaO, d. i. 49,23 % BaO.

Fraction 100°—160°.

1. 0,0288 Grm. des Barytsalzes, bei 110° getrocknet, gaben 0,0196 Grm. $BaSO_4$, was 44,44 % BaO entspricht.

2. 0,0270 Grm. desselben, im Exsiccator getrocknet, verloren bei 110° 0,0026 Grm. und gaben alsdann 0,0182 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 9,63 % H_2O und 44,07 % BaO.

Fraction 160°—164°.

1. 0,0292 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0218 Grm. $BaSO_4$ = 48,97 % BaO.

2. 0,2680 Grm. der gesättigten (bei 16°) Lösung des Salzes verloren bei 50° 0,1246 Grm. H_2O, woraus folgt, dass 100 Thle. des Salzes sich in 86,8 Thln. H_2O lösen; die restirenden 0,1434 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,0266 Grm. und gaben 0,0864 Grm. $BaSO_4$ = 18,55 % H_2O und 39,56 % BaO.

Fraction 164°—168°.

0,0366 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0258 Grm. $BaSO_4$ = 46,17 % BaO.

Fraction 168°—170°.

1. 0,0452 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0317 Grm. $BaSO_4$ = 46,02 % BaO.

2. 0,0315 Grm. des Salzes gaben nach langem Stehen im Exsiccator 0,0222 Grm. $BaSO_4$ = 46,35 % BaO.

Fraction 170°—172°.

1. 0,0270 Grm. des bei 70° getrockneten Salzes gaben 0,0174 Grm. $BaSO_4$ oder 0,0114 Grm. BaO = 42,22 % BaO.

2. 0,0394 Grm. des bei 70° getrockneten Salzes gaben 0,0256 Grm. $BaSO_4$ oder 0,0168 Grm. BaO = 42,64 % BaO.

Fraction 172°—174°.

0,0169 Grm. des bei 80° getrockneten Salzes gaben 0,0116 Grm. $BaSO_4$ oder 0,00761 Grm. BaO = 45,03 % BaO.

Fraction 174°—175°.

100 Thle. dieses Salzes lösen sich in 177,7 Thln. H_2O; 0,1456 Grm. desselben, bei 90° getrocknet, gaben 0,0944 Grm. $BaSO_4$ oder 0,06199 Grm. BaO = 42,57 % BaO.

Fraction 170°—173°.

0,0553 Grm. des Salzes verloren beim Erwärmen auf 110° 0,0054 Grm. H_2O und gaben 0,0346 Grm. $BaSO_4$, d. i. 0,0227 Grm. BaO = 9,76 % H_2O und 41,05 % BaO.

Das Silbersalz der Säure von 160°—164° Siedepunkt krystallisirt aus Wasser in zu Büscheln vereinigten Nadeln.

0,0032 Grm. dieses Salzes lösten sich in 0,4104 Grm. H_2O, d. i. 1 Thl. in 128 Thln. H_2O.

Was die Löslichkeit des Silbersalzes der Säure von 170°—175° Siedepunkt betrifft, so habe ich gefunden, dass

1. 0,0254 Grm. (bei 70° getrocknet) sich in 4,8876 Grm. H_2O lösten, d. h. 1 Thl. des Salzes in 192,4 Thln. H_2O bei 16,5°.
2. 0,0250 Grm. des Salzes (bei 70°) sich in 4,6576 Grm. H_2O lösten, d. h. 1 Thl. des Salzes in 194 Thln. H_2O bei 16,5°.

Und weiter:

3. 0,0254 Grm. des Salzes gaben 0,0132 Grm. Ag = 51,96% Ag.
4. 0,0538 Grm. desselben gaben 0,0280 Grm. Ag = 52,04% Ag.

Die Frage nach der Constitution der Säure von 170°—175° Siedepunkt hoffe ich durch das Studium ihrer Aetherificirung lösen zu können.

Charkow, Juni 1886.

Zur Kenntniss der Pikolinsäure und Nikotinsäure;

von

Eugen Seyfferth.

Durch Einwirkung von 5 Mol. Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure im zugeschmolzenen Glasrohr bei 250° gelang es H. Ost[1]), Chlorderivate des Pikolins, das Penta- und Hexachlorpikolin darzustellen.

Die gechlorten Pikoline führte Ost in gechlorte Pikolinsäuren über, indem er dieselben mit Schwefelsäure von 80% erhitzte, und zwar lieferte das Pentachlorpikolin bei dieser Behandlung Dichlorpikolinsäure neben Monochlor-Oxypikolinsäure, das Hexachlorid hingegen nicht Trichlorpikolinsäure, wie ja anfangs zu vermuthen war, sondern Dichlor-Oxypikolinsäure.

Wird die Dichlorpikolinsäure mit rauchender wässriger oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit auf 155° bis 160° erhitzt, so entsteht die Weidel'sche Pikolinsäure neben der sehr interessanten Hexahydro-Pikolinsäure $C_6H_{10}N.COOH$. Ost vermuthete nun, dass die Pikolinsäure, mit Jodwasserstoffsäure unter gleichen Bedingungen behandelt, dieselbe Hydrosäure gebe.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Ost unternahm ich es, das Verhalten der Pikolinsäure gegen Reductionsmittel zu untersuchen, um eventuell zu derselben Hexahydro-Pikolinsäure zu gelangen.

Die Pikolinsäure wurde aus Pikolin[2]) nach dem von Weidel[3]) angegebenen Verfahren dargestellt und aus dem Kupfersalz isolirt; ihr Schmelzpunkt lag wie von Weidel gefunden, bei 136°. Auch die beiden isomeren Pyridincarbonsäuren, die Nikotinsäure und Isonikotinsäure, wurden hierbei erhalten, die Ausbeute an Säuren bestand vorwiegend in Pikolinsäure, deshalb war das verarbeitete Pikolin fast reines α-Pikolin.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 274.

[2]) Bezogen aus der chem. Fabrik in Erkner bei Berlin.

[3]) Weidel, Ber. 12, 1992.

Einwirkung von rauchender Jodwassertoffsäure auf Pikolinsäure.

Pikolinsäure wurde mit etwa dem doppelten Gewicht der berechneten Menge rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohr 8 Tage lang im Paraffinbade auf 160°—170° erhitzt. Bei dieser Temperatur war die Pikolinsäure unverändert geblieben, in nur sehr geringen Mengen hatten sich Ammoniak und Pyridinbasen gebildet. Da Pikolinsäure selbst nach Steigern der Temperatur auf 200° sich unverändert vorfand, so wurde der Röhreninhalt auf 250°—270° erhitzt. Bei dieser Temperatur war die Pikolinsäure fast vollständig verschwunden. Ich verfuhr in folgender Weise.

Je 2 Grm. Pikolinsäure wurden im zugeschmolzenen Glasrohr mit 40 Grm. stärkster rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure 8 Tage lang im Paraffinbade auf 250°—270° erhitzt, der Röhreninhalt hierauf mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und das Jod durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Alsdann wird mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat weiter destillirt, um die Jodwasserstoffsäure auszufällen, sowie Ammoniak und Pyridinbasen, welche sich in reichlicher Menge gebildet hatten, frei zu machen. Diese destillirten über und wurden in einer Vorlage unter Salzsäure aufgefangen. Man kocht so lange mit Bleioxydhydrat, bis das Destillat keine alkalische Reaction mehr zeigt, filtrirt alsdann vom gebildeten basischen Jodblei und überschüssigen Bleioxydhydrat ab, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdampft die Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen, worauf sich beim Erkalten geringe Mengen des salzsauren Salzes der Pikolinsäure, welche sich der Reduction entzogen haben, in stark glänzenden Prismen ausscheiden. Der restirende dünnflüssige Syrup wird mit Platinchlorid versetzt. Aus der sehr concentrirten hellroth gefärbten Lösung krystallisirt ein orangefarbenes Salz in concentrisch gruppirten, anscheinend hexa-

gonalen Säulen heraus, welches krystallwasserfrei ist und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol besonders schön in zolllangen Nadeln erhalten werden kann. Da das Platinsalz, mit Natronlauge übergossen, einen pyridinartigen Geruch entwickelte, so wurde es, behufs Reinigung der Basis, mit Natronlauge destillirt, das Destillat in das salzsaure und letzteres wieder in das Platinsalz übergeführt.

Nach den Zahlen der Analyse hat das Produkt die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{24}N_2PtCl_6$, es wurde als

salzsaures Piperidinplatinchlorid $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$

erkannt. Das Platindoppelsalz der von mir gefundenen Basis erwies sich als identisch mit dem des Piperidins, welches zum Vergleiche dargestellt wurde. Beide lösen sich gleich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisiren aus letzterem Lösungsmittel besonders schön in langen, stark glänzenden Nadeln oder hexagonalen Säulen. Das Platinsalz des synthetischen Piperidins schmolz wie das des aus Pfeffer gewonnenen bei 193° unter Gasentwickelung und Zersetzung.

Die salzsauren Salze krystallisiren in zolllangen, farblosen Nadeln, sind ungemein leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, und entwickeln, mit Natronlauge übergossen, den gleichen Geruch.

Die jodwasserstoffsauren Salze beider Piperidine geben mit Jodwismuth-Jodkaliumlösung rothe Niederschläge, welche aus Alkohol umkrystallisirt in den gleichen zinnoberrothen, metallglänzenden, concentrisch gruppirten Blättchen krystallisiren. Zur Analyse wurde das fein zerriebene Platinsalz über Kalk und Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Analyse:

I. 0,319 Grm. Substanz verloren, bis 120° erhitzt, nichts an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen 0,1067 Grm. Pt.

II. 0,3175 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2426 Grm. CO_2 (entspr. 0,0662 Grm. C) und 0,1245 Grm. H_2O (entspr. 0,0138 Grm. H).

III. 0,3129 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2400 Grm. CO_2 (entspr. 0,0654 Grm. C) und 0,1220 Grm. H_2O (entspr. 0,0135 Grm. H).

IV. 0,4423 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. N bei 15° u. 740 Mm. Bar.

Berechnet für $(C_6H_{11}N.HCl)_4PtCl_4$:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{24} = 120	= 20,71 %		20,84 %	20,91 %	—	—
H_{44} = 24	= 4,14 „		4,84 „	4,82 „	—	—
N_4 = 28	= 4,83 „		—	—	5,09 %	—
Cl_4 = 213	= 36,76 „		—	—	—	—
Pt = 194,4	= 33,55 „		—	—	—	33,45 %
579,4	99,99 %					

Was die Ausbeuten an Piperidin anlangt, so wurden bei sorgfältigem Arbeiten aus 10 Grm. Pikolinsäure 3 Grm. reines Piperidinplatinchlorid, entsprechend ca. 9 % an Piperidin, erhalten.

Obgleich Piperidin schon bei 105° siedet und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist, so wurde es doch, nachdem der Röhreninhalt von Jod und Jodwasserstoffsäure befreit, mit überschüssigem Bleioxydhydrat destillirt worden war, nicht im flüchtigen Theile, sondern bei wiederholten Versuchen stets im Destillationsrückstande aufgefunden.

Der Theil der Basen, welcher durch Erhitzen mit Bleioxydhydrat im Wasserdampfstrome sich verflüchtigt hatte und in Salzsäure aufgefangen worden war, wurde zur Reinigung mit Natronlauge nochmals destillirt, die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade eingeengt und mit Platinchlorid versetzt, wobei sich eine beträchtliche Menge von Platinsalmiak ausschied. Die Mutterlaugen hiervon auf ein kleines Volumen gebracht, lieferten nach dem Erkalten hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Blättchen und leicht lösliche stark glänzende Prismen, welche Individuen trotz ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser wegen der geringen Quantitäten, in welchen sie sich der Untersuchung darboten, ziemlich schwierig von einander zu trennen sind. Die gelben Blättchen wurden aus viel Wasser umkrystallisirt (Pt = 36,48 %), aus den Mutterlaugen derselben wurde noch ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Platinsalz isolirt. Wegen der geringen Mengen konnte die Zusammensetzung derselben nicht ermittelt werden.

Die rothen Prismen waren krystallwasserfrei und gaben mit Natronlauge übergossen einen pyridinartigen Geruch. Sie wurden als salzsaures

α-Pikolinplatinchlorid $(C_5H_4.CH_3.N.HCl)_2PtCl_4$

erkannt.

Analyse:

0,4050 Grm. lufttrockner Substanz verloren, von 100°—120° erhitzt, nichts an Gewicht und hinterliessen 0,1331 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_5H_4.CH_3.N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 32,65 %	32,81 %

Da sich bei der Reduction der Pikolinsäure mit Jodwasserstoffsäure viel Ammoniak gebildet hatte, so lag die Vermuthung nahe, ob nicht vielleicht der Stickstoff eines Theiles der Pikolinsäure abgespalten worden sei, und auf diese Weise eine stickstofffreie Säure sich gebildet hätte. War die stickstofffreie Säure entstanden, welche Weidel[1]) durch Reduction der Pikolinsäure in alkalischer Lösung mittelst Natriumamalgam dargestellt hat, so musste selbige sich, wenn sie bei der zur Reduction angewandten Temperatur noch beständig ist, als Bleisalz, vermengt mit Jodblei und Bleioxydhydrat, in dem oben erhaltenen Filterrückstand vorfinden, da die Säure ein in Wasser unlösliches Bleisalz liefert. Der erwähnte Filterrückstand wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt und zur Trockne verdampft, um die Jodwasserstoffsäure zu verjagen. Der Rückstand enthielt jedoch nur geringe Mengen anorganischer Bestandtheile und keine Spur einer organischen Substanz.

Aus den mitgetheilten Resultaten ergiebt sich nun, dass es mir nicht gelungen ist, wie Ost vermuthete[2]), aus der Pikolinsäure durch Reduction mit Jodwassertoffsäure die Hexahydro-Pikolinsäure oder eine andere Hydrosäure darzustellen. Bei der Temperatur von 150°—160°, welche Ost anwandte, um die Dichlorpikolinsäure in Hexahydro-Pikolinsäure überzuführen, bleibt die Pikolinsäure unverändert, und bei Anwendung höherer Temperaturen ist die Reduction in anderer Weise, als gehofft, eingetreten.

[1]) Ber. 12, 2001.

[2]) Dies. Journ. (2) 27, 288.

Bei der Reduction der Pikolinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure laufen gleichzeitig verschiedene Processe neben einander her.

Zunächst tritt eine Reduction der Pikolinsäure in der Weise ein, dass sich Wasserstoff nicht an den Pyridinkern anlagert, sondern das Carboxyl der Säure zu Methyl unter Bildung von α-Pikolin und Wasser reducirt. Einen analogen Verlauf der Reduction beobachtete schon Ost[1]) bei Behandlung seiner gechlorten Pikolinsäuren mit Jodwasserstoff bei 160°, wenn er dem Gemisch etwas gelben Phosphor zusetzte. Alsdann trat nicht nur Ueberführung derselben in Hexahydro-Pikolinsäure ein, sondern gleichzeitig fand eine Reduction zu Monochlorpikolin statt.

Durch die zur Reduction angewandte hohe Temperatur hat sich ein Theil der Pikolinsäure gespalten in Kohlensäure und Pyridin, welch' letzteres nun der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unterlag und von derselben zu Piperidin reducirt wurde. Begünstigt war letzterer Process vielleicht dadurch, dass das Pyridin sich im Status nascendi befand und deshalb besonders leicht und vollständig unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff in Piperidin verwandelt wurde, denn Pyridin selbst fand sich bei der Untersuchung nicht vor. Die Reduction des Pyridins mit Zinn und Salzsäure hat schon Koenigs[2]) ausgeführt, ohne jedoch genügendes Material zu einer Analyse gewonnen zu haben. Ladenburg[3]) reducirte das Pyridin in alkoholischer Lösung mit Natrium. Das aus der Pikolinsäure entstehende Pikolin wird jedoch nicht analog dem Pyridin weiter zu Methylpiperidin reducirt, wenigstens wurde letztere Verbindung bei der Untersuchung nicht angetroffen.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass auch ferner bei der Reduction der Pikolinsäure unter Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak Kohlenwasserstoffe sich gebildet haben. Ich glaube eine theilweise Bestätigung obiger Annahme in den sehr schlechten Ausbeuten an Basen aus einer doch

[1]) Dies. Journ. (2) **27**, 283.
[2]) Königs, Ber. **14**, 1856.
[3]) Ladenburg, das. **17**, 156.

verhältnissmässig grossen Menge angewandten Materials — es wurden zur Untersuchung 32 Grm. Pikolinsäure verarbeitet — zu finden, da doch bei der von mir verwandten Methode der Verarbeitung sich nur höhere Kohlenwasserstoffe der Untersuchung entzogen haben könnten — ist es doch kaum anzunehmen, dass der grösste Theil der Pikolinsäure bei der Reduction total zerstört worden sei.

Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Pikolinsäure.

Während die Pikolinsäure von rauchender Jodwasserstoffsäure schwer angegriffen wird und erst bei Anwendung höherer Temperaturen sich verändert, wirkt hingegen Wasserstoff im Status nascendi, erzeugt aus Zinkstaub und Eisessig, rasch und vollständig reducirend ein unter Bildung von Pikolin. Ich löste 5 Grm. Pikolinsäure in einem Kölbchen in Eisessig und versetzte sie mit überschüssigem Zinkstaub. Nach etwa 12stündigem Digeriren auf dem Wasserbade konnte in einer entnommenen filtrirten Probe, aus welcher das aufgelöste Zink durch Schwefelwasserstoff entfernt war, Pikolinsäure vermittels der für sie so höchst characteristischen Kupferreaction nicht mehr nachgewiesen werden. Versetzt man nämlich nach Weidel eine Pikolinsäure enthaltende Lösung mit essigsaurem Kupfer, so scheidet sich, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt ist, das Kupfersalz in schiefwinkeligen blauen Blättchen und Nadeln aus, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Ist die Pikolinsäure verschwunden, so trennt man die Flüssigkeit vom überschüssigen Zink, verdünnt mit Wasser und fällt das aufgelöste Zink durch Schwefelwasserstoff aus. Das zinkfreie Filtrat wurde alsdann zur Vertreibung der Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft, wobei es den Geruch nach Acetamid und Pyridin entwickelt. Der syrupöse, dunkelgefärbte, zähflüssige Rückstand erstarrte nach dem Vermischen mit Salzsäure zu einem Krystallbrei, dessen Lösung in Wasser durch Ausschütteln mit Aether nichts entzogen werden konnte. Die dunkelgefärbte Lösung wurde durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und schied nach dem Versetzen

mit Platinchlorid und nach längerem Stehen hellrothe, in Wasser leicht lösliche Prismen ab, welche mit Natronlauge übergossen einen pyridinartigen Geruch entwickelten und nach den Zahlen der Analyse sich als salzsaures α-Pikolinplatinchlorid mit 2 Mol. Krystallwasser zu erkennen gaben.[1])

Analyse:

I. 0,4784 Grm. verloren, von 100° bis 120° erhitzt, 0,0255 Grm. und hinterliessen nach dem Glühen 0,1475 Grm. Pt.

II. 0,4570 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,8884 Grm. CO_2 (entspr. 0,1059 Grm. C) u. 0,1110 Grm. H_2O (entspr. 0,0123 Grm. H).

Berechnet für: $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4 + 2$ aq.		Gefunden: I.	II.
C_{12} = 144	= 22,81 %	23,17 %	—
H_{16} = 16	= 2,53 „	2,69 „	—
N_2 = 28	= 4,43 „	—	—
Cl_6 = 213	= 33,73 „	—	—
Pt = 194,4	= 30,79 „	—	30,63 %
$2H_2O$ = 36	= 5,70 „	—	5,33 „
631,4	99,99 %		

Wie aus dem soeben Mitgetheilten hervorgeht, hatte die Reduction der Pikolinsäure mit Zinkstaub und Eisessig auch nicht den gewünschten Erfolg, es resultirte keine Hydropikolinsäure.

Von anderen Versuchen, die Pikolinsäure zu reduciren, sei kurz Folgendes erwähnt:

Zinn und Salzsäure sind auf Pikolinsäure ohne Einwirkung.

Trägt man in eine alkoholische Lösung der Säure unter Abkühlung Natriumstückchen ein, so wird Ammoniak abgespalten, ein grosser Theil der Säure bleibt unverändert.

Wie Weidel[2]) gezeigt hat, bildet sich beim Erhitzen von Pikolinsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam eine stickstofffreie Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$, während der Stickstoff als Ammoniak entweicht. Der Versuch, Pikolinsäure in schwach salzsaurer, wässriger Lösung durch Natriumamalgam zu reduciren, um so eine stickstoffhaltige

[1]) Das aus α-Pikolin erhaltene Platinchloriddoppelsalz krystallisirt entweder ohne Wasser oder mit 1 Mol. aq. (Weidel, Ber. 12, 2008). Die Ursache zur Bildung der obigen 2 Mol. aq. enthaltenden Verbindung des α-Pikolins lässt sich bis lang nicht angeben.

[2]) Weidel, Ber. 12, 2001.

wasserstoffreichere Säure zu erhalten, scheiterte, denn auch bei dieser Behandlung wurde der Stickstoff abgespalten, und nach Entfernung des Chlornatriums und Chlorammoniums blieb ein zäher Syrup.

Da es sich nun aus dem bislang Mitgetheilten gezeigt hatte, dass die Versuche der Darstellung der Hexahydro- oder überhaupt einer anderen Hydropikolinsäure durch Reduction aus Pikolinsäure von keinem Erfolge gekrönt waren, so unternahm ich jetzt, zu dem mir gesteckten Ziele auf Umwegen zu kommen. Gelang es mir, gechlorte Pikolinsäuren zu erhalten, so war hierdurch zur Darstellung der Hydropikolinsäuren der nächste Schritt gethan, war doch die Hoffnung eine berechtigte, durch Reduction die gechlorten Säuren in Hydrosäuren überführen zu können.

Leitet man Chlor im Sonnenlichte durch eine Auflösung von Pikolinsäure in Essigsäure oder Eisesig, so bleibt dieselbe unverändert.

Chlorsaures Kali und Salzsäure verwandelten die Pikolinsäure nicht.

Bleisuperoxyd und Salzsäure, mit Pikolinsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, dann auf 180° erhitzt, ergaben keine gechlorten Säuren.

Das gleiche Resultat erhielt ich, als die Säure mit Antimonpentachlorid, im grossen Ueberschuss angewandt, erst auf 170°, hierauf auf 240° erhitzt wurde.

War auch die Anwendung aller oben erwähnten Methoden, die Pikolinsäure zu chloriren, ohne Erfolg, so kam ich doch, wenn auch nicht auf directem Wege, zu gechlorten Pikolinsäuren, indem ich Phosphorpentachlorid auf Pikolinsäure einwirken liess. Ich ging dabei von folgenden theoretischen Betrachtungen aus:

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikolinsäure.

Durch Behandlung der Pikolinsäure mit Phosphorpentachlorid hoffte ich, wenn auch nicht direct zu gechlorten Pikolinsäuren, so doch zu gechlorten Pikolinen zu gelangen. Die gechlorten Pikoline mussten alsdann, in analoger Weise wie

Ost das Hexa- und Pentachlorpikolin, welche Verbindungen er aus Komenaminsäure darstellte, behandelte, durch Kochen mit Schwefelsäure von 80% gechlorte Pikolinsäuren ergeben. Freilich waren, um diesen Uebergang zu bewerkstelligen, gechlorte Pikoline mit mindestens 4 Atomen Chlor erforderlich, wie sich aus dem Folgenden ergiebt.

Bei Anwendung eines Moleküls Phosphorpentachlorid wird sich aus der Pikolinsäure ihr Chlorid, mit zwei Molekülen hingegen α-Pikolintrichlorid bilden, indem Chlor nicht nur das Hydroxyl, sondern auch das Sauerstoffatom des Carboxyls ersetzt:

$$C_5H_4N.COOH + 2PCl_5 = C_5H_4N.CCl_3 + 2POCl_3 + HCl.$$

Aus diesem Trichlorid wird durch Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure Pikolinsäure regenerirt werden.

Das Tetrachlorid, dessen Bildung erfolgt, wenn 3 Mol. Phosphorpentachlorid von der Pikolinsäure zersetzt werden, enthält ein Chloratom im Pyridinradikale und kann Monochlorpikolinsäure oder Oxypikolinsäure geben.

Um, wenn möglich, die Pikolinsäure in Penta- und Hexachlorpikolin überzuführen, liess ich bei den von mir angestellten, im Folgenden beschriebenen Versuchen 5 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Pikolinsäure einwirken.

Je 1,5 Grm. Pikolinsäure wurden mit 13 Grm. (5 Mol.) PCl_5 unter Zusatz von $POCl_3$ im zugeschmolzenen Glasrohr im Paraffinbade 4 Stunden auf 250°—270° erhitzt. Das $POCl_3$ dient hierbei bloss als Verdünnungsmittel. Die 5 Mol. PCl_5 waren nicht vollständig verschwunden, die Röhren öffneten sich unter geringem Druck. Man trägt den Röhreninhalt unter Abkühlung in Wasser ein, um PCl_3, $POCl_3$ und unverändertes PCl_5 zu zerstören, wobei sich ein schweres Oel abscheidet, welches in Wasser unlöslich ist, von diesem nicht verändert wird und nach dem Abkühlen erstarrt. Man destillirt nun im Wasserdampfstrome, wobei das Oel als solches leicht übergeht und in der Vorlage, theilweise schon im Kühler, fest wird.

Es besitzt einen an Terpentinöl erinnernden, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack, verbindet sich nicht

mit verdünnten Mineralsäuren und ist in diesen, sowie in verdünnten Alkalien unlöslich, löst sich jedoch leicht in absolutem und wässrigem Alkohol, Aether, Chloroform und Terpentinöl, nicht in Wasser. Nach dem Schmelzen bildet es eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten unter Bildung kugelig gruppirter Aggregate zu einer weissen Masse erstarrt.

18 Grm. Pikolinsäure gaben 23 Grm. an gechlorten Pikolinen, ein Theil der Pikolinsäure verharzt bei dem Processe. Von einer Trennung der gechlorten Pikoline wurde Abstand genommen.

Darstellung der gechlorten Säuren. Die Ueberführung der Chlorpikoline in gechlorte Pikolinsäuren geschah durch Kochen von je 10 Grm. desselben mit 20 Ccm. Schwefelsäure von 80%, welches Verfahren ungefähr eine Stunde Zeit in Anspruch nimmt. Dabei entweicht viel Salzsäure, und das Oel löst sich allmählich. Man nimmt am zweckmässigsten das Erhitzen in einem kleinen mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen vor und sorgt dafür, dass die Schwefelsäure schwach vor dem Sieden erhalten wird. Erwärmt man noch stärker, so verflüchtigt sich ein Theil der Oele und setzt sich in fester Form im Kühler ab oder wird von dem raschen Strome der entweichenden Salzsäure mit fortgerissen, wovon man sich beim Einleiten des Salzsäuregases in Wasser überzeugen kann.

Nachdem die gechlorten Pikoline verschwunden sind, giesst man die schwefelsauren Lösungen in Wasser ein, wobei die gechlorten Säuren, die sich mit verdünnten Mineralsäuren nicht verbinden und in kaltem Wasser schwer löslich sind, ziemlich vollständig als lockere, weisse, krystallinische Masse abgeschieden werden. Man trennt nach vollständigem Erkalten die abgeschiedene feste Masse vom flüssigen Theil und schüttelt hierauf das weinroth gefärbte, im auffallenden Lichte schwachblau fluorescirende Filtrat mit Aether aus. Das Extrahiren setzt man so lange fort, bis der Aether keine Färbung mehr annimmt, worauf man sämmtliche ätherischen Auszüge vereint und den Aether durch Destillation entfernt. Es resultirt nun eine gelbe krystallische Masse, welche stark

sauer reagirt, sich in Aether und kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem und Chloroform auflöst.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether verbleibende stark schwefelsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Trockne verdampft, hierauf fein gepulvert und mit absolutem heissen Alkohol ausgezogen, welch' letzterer jedoch nichts aufnimmt; der Rückstand enthielt keine organische Substanz mehr.

Man erhält im Ganzen einen Theil Säure aus etwa zwei Theilen der verarbeiteten Chloride.

Die Säuren, welche sich nach dem Eintragen der schwefelsauren Lösung in Wasser ausgeschieden hatten, wurden nach dem Trocknen mit heissem Chloroform behandelt, in welchem sich der grösste Theil auflöst. Man erschöpft den verbleibenden Rückstand mit dem erwähnten Lösungsmittel, vereint die Auszüge und entfernt das Chloroform durch Destillation, wonach ein Rückstand bleibt, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Prismen krystallisirt.

Nach der Analyse näherte sich die Zusammensetzung der Säure einer Monochlorpikolinsäure, jedoch lieferte sie, trotzdem die analysirte Substanz unter dem Mikroskop vollkommen homogen erschien, keine befriedigenden Zahlen; der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde zu niedrig, der Chlorgehalt zu hoch gefunden, welche Fehlerquellen allem Anscheine nach durch die Anwesenheit geringer Mengen einer Dichlorpikolinsäure hervorgerufen wurden. Die Reindarstellung der Säure gelang nur äusserst schwierig. Durch öfteres Umkrystallisiren ihres Kalksalzes und Zersetzen desselben durch Salzsäure wurde der Körper rein erhalten.

Monochlorpikolinsäure $C_5H_3ClN.COOH$

krystallisirt in farblosen, verästelten Nädelchen und Prismen, welche Neigung zu Zwillingsbildung zeigen und krystallwasserfrei sind. In kaltem Wasser löst sie sich schwer, leicht hingegen in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und in nicht unbeträchtlichen Mengen in Aether. Einer wässrigen Lösung kann durch Ausschütteln mit Aether die Säure voll-

ständig entzogen werden. Mit Aetzkalk erhitzt, entwickelt sie den Geruch nach Pyridin. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde bei 180° gefunden, bei welcher Temperatur sie sich unter Gasentwickelung zu zersetzen beginnt. Sie verflüchtigt sich beträchtlich bei 100°, auch schon beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung. Mit Eisenchlorid giebt sie eine schwache Rothgelbfärbung.

Analyse:

I. 1,0615 Grm. lufttrockner Substanz verloren über Schwefelsäure nichts an Gewicht; gleiche Zeiten auf 100°—120° erhitzt, die gleiche Menge: 0,0191; 0,0233; 0,0219; 0,0217. Die Säure ist also krystallwasserfrei.

II. 0,3128 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,5224 Grm. CO_2 (entspr. 0,1424 Grm. C) und 0,0765 Grm. H_2O (entspr. 0,0085 Grm. H).

III. 0,1055 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben mit Aetzkalk geglüht 0,0972 Grm. AgCl (entspr. 0,0240 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_3ClN.COOH$:	Gefunden:
C = 45,71 %	45,60 %
H = 2,54 „	2,72 „
Cl = 22,54 „	22,75 „

Monochlorpikolinsäure ist eine starke Säure und verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

Monochlorpikolinsaurer Kalk $(C_5H_3ClN.COO)_2Ca + H_2O$. erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk, krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 130° entweicht; bei 140° tritt schon Zersetzung des Salzes ein, indem vermuthlich Kohlensäure abgespalten wird. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Analyse:

0,2277 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht, bei 180° 0,0105 Grm. H_2O und gaben mit Schwefelsäure eingedampft 0,0828 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_5H_3ClN.COO)_2Ca + 1$ aq.:	Gefunden:
Ca = 10,78 %	10,32 %
H_2O = 4,85 „	4,61 „

Das Barytsalz, in analoger Weise wie das Kalksalz dargestellt, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem

Wasser, aus welchem es in warzenförmigen Aggregaten krystallisirt.

Das Silbersalz scheidet sich nach dem Versetzen der Säurelösung in Wasser mit Silbernitrat in voluminösen Flocken aus, welche sich in heissem Wasser auflösen und beim Erkalten in concentrisch gruppirten Nädelchen krystallisiren. Es ist in Ammoniak löslich und zersetzt sich beim Kochen mit Salpetersäure unter Abscheidung von Chlorsilber und Cyansilber (?).

Monochloroxypikolinsäure $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$

Die nach dem Ausziehen des Rohproduktes mit Chloroform zurückbleibende Säure wurde mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt. In dieser löst sie sich sehr schwer auf und geht mit ihr keine Verbindung ein. Nach dem Ausscheiden wurde sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

Sie krystallisirt in äusserst voluminösen, verfilzten, seidenglänzenden Nadeln, so dass eine concentrirte Lösung derselben nach dem Erkalten zu einer Gallerte erstarrt; sie konnte auch in blattartig gruppirten Nädelchen erhalten werden. Die Säure ist sehr schwer in kaltem, leichter hingegen in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich, in Aether und Chloroform ist sie unlöslich. Mit Aetzkalk erhitzt, entwickelt sie einen pyridinartigen Geruch. Sie ist krystallwasserfrei, bei 100° nicht flüchtig, schmilzt noch nicht bei 315°, schwärzt sich jedoch bei dieser Temperatur und sublimirt in langen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Analyse:

I. 0,4968 Grm. lufttrockner Substanz verloren, auf 130° erhitzt, nichts an Gewicht.

II. 0,2835 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3569 Grm. CO_2 (entspr. 0,0973 Grm. C) u. 0,0572 Grm. H_2O (entspr. 0,0063 Grm. H).

III. 0,2163 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1810 Grm. AgCl (entspr. 0,0447 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$:	Gefunden:
C = 41,50 %	41,65 %
H = 2,31 „	2,71 „
Cl = 20,46 „	20,66 „

Monochloroxypikolinsäure ist eine starke Säure und verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren. Mit Eisenchlorid giebt sie eine gelbrothe Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Der Theil der Säuren, welcher nach dem Ausscheiden des Rohprodukts den stark schwefelsauren Mutterlaugen durch Ausschütteln mit Aether entzogen worden war, löste sich leicht und vollständig in Chloroform auf; er wurde als aus Monochlorpikolinsäure bestehend charakterisirt.

Wie aus den Zersetzungsprodukten der gechlorten Pikoline vermittels Schwefelsäure hervorgeht, resultirt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikolinsäure bei 250°—270° ein Gemenge von Tetra- und Pentachlorpikolin, bildeten sich doch bei dem von mir eingehaltenen Verfahren nur die beiden oben beschriebenen Verbindungen und vermuthlich geringe Mengen einer Dichlorpikolinsäure. Die Hauptmenge des Pentachlorpikolins wurde also nicht in Dichlorpikolinsäure, sondern in Monochlor-Oxypikolinsäure übergeführt, indem durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Mitwirkung von Wasser ausser dem Chlor des Trichlormethyls auch Chlor im Pyridinkern durch Hydroxyl ersetzt wurde.

Die von mir gefundene Monochlorpikolinsäure und Monochlor-Oxypikolinsäure sind nicht identisch mit den von Ost dargestellten Verbindungen. Die Monochlorpikolinsäure erhielt derselbe aus der Dichlorsäure durch Erhitzen mit Eisessigjodwasserstoff auf 140°—150°, die Monochlor-Oxypikolinsäure aus dem Pentachlorpikolin. Einerseits ist die von mir erhaltene Monochlorpikolinsäure krystallwasserfrei, und liegt ihr Schmelzpunkt um 11° höher als der der Ost'schen Säure, andererseits ist die Krystallform, sowie die Löslichkeit des Barytsalzes verschieden von der zum Vergleiche aus der Ost'schen Säure dargestellten Verbindung. Es muss also angenommen werden, dass beide Säuren nicht identische, sondern isomere Monochlorpikolinsäuren, deren ja theoretisch mehrere möglich sind, repräsentiren. Auch die beiden Monochlor-Oxypikolinsäuren unterscheiden sich durch Verschiedenheit der Krystallform und des Schmelzpunktes von einander; auch hier liegen isomere Verbindungen vor.

Um zunächst das Verhältniss genannter Monochlorpikolinsäuren zu einander festzustellen, wurde die von mir erhaltene Säure der Reduktion unterworfen, um so die Bildung von Pikolinsäure, eventuell einer Hexahydropikolinsäure zu bewirken; letztere Verbindung musste alsdann mit der aus der Ost'schen Monochlorpikolinsäure dargestellten Säure identisch sein, denn bestehen auch mehrere isomere Chlorpikolinsäuren, so wird doch wahrscheinlich nur eine Hexahydropikolinsäure existiren.

Reduktion der Monochlorpikolinsäure.

Monochlorpikolinsäure wurde mit rauchender wässeriger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter geringem Druck. Hierbei ist die gechlorte Säure vollständig verschwunden, Abspaltung von Ammoniak und Pyridinbasen fand nicht statt. Die Verarbeitung des Röhreninhaltes erfolgte in analoger Weise, wie bei der Reduktion der Pikolinsäure mit Jodwasserstoff schon beschrieben worden ist. Die nach Entfernung des Jods und der Jodwasserstoffsäure verbleibende chlorfreie Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, vorher aber Salzsäure zugefügt, um so einer Verflüchtigung der darin enthaltenen Pikolinsäure vorzubeugen. Aus der nach starkem Einengen mit Platinchlorid versetzten Flüssigkeit krystallisirte ein Platinsalz in orangerothen bis braunrothen monoklinen Prismen aus, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 100° schon entweicht. Dasselbe erwies sich als das Platinsalz der

Pikolinsäure.

Analyse:

0,3392 Grm. des fein zerriebenen lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0184 Grm. an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen 0,0955 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_6H_4N.COOH\,HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 28,11 %	28,15 %
$2H_2O$ = 5,20 „	5,42 „

Das Salz war identisch mit dem aus Pikolinsäure zum Vergleiche dargestellten. Nach Entfernung des Platins durch

Schwefelwasserstoff wurde das salzsaure Salz und aus diesem durch Versetzen mit essigsaurem Kupfer die Kupferverbindung erhalten, welche Körper mit den Pikolinsäureverbindungen vollständige Uebereinstimmung zeigten.

Setzt man der Jodwasserstoffsäure etwas gelben Phosphor zu, so laufen (bei 160°) gleichzeitig zwei Processe neben einander her. Die Chlorpikolinsäure wird in Pikolinsäure verwandelt und aus letzterer Verbindung bildet sich, indem sich die Reduktion auch auf das Carboxyl richtet,

α-Pikolin.

Das Platindoppelsalz von α-Pikolin krystallisirte in Nadeln und Prismen, welche krystallwasserfrei waren.

Analyse:

0,2255 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren von 100°—120° nichts an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen 0,0795 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_5H_4.CH_3.N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 32,65 %	32,59 %

Gegen Jodwasserstoffsäure verhält sich meine Chlorpikolinsäure wesentlich anders als die Ost's. Während die letztere bei der Reduktion eine Umwandlung in Hexahydropikolinsäure und Pikolinsäure erleidet und bei Zusatz von gelbem Phosphor nur erstere Säure neben Monochlorpikolin ergab, so wird die von mir dargestellte Monochlorpikolinsäure leicht und vollständig nur zu Pikolinsäure reducirt, bei Zusatz von Phosphor erfolgte neben der Bildung genannter Säure Auftreten von α-Pikolin.

Die oben beschriebene Monochloroxysäure ist durch Jodwasserstoff leichter zerstörbar als die Ost'sche Säure. Nach dem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° öffneten sich die Röhren unter Druck, es wurde die Bildung reichlicher Mengen Ammoniaks constatirt, eine Oxypikolinsäure fand sich nicht vor. Wie es scheint, erfolgte unter Abspaltung des Stickstoffs eine Ueberführung der Säure in Kohlenwasserstoffe oder andere Umsetzungsprodukte.

Lässt man auf reines α-Pikolin Phosphorpentachlorid bei 250° unter Druck einwirken, so erhält man auch gechlorte Pikoline und aus diesen nach Behandeln mit Schwefel-

säure von 80% gechlorte Säuren, welche mit den oben beschriebenen aus Pikolinsäure dargestellten identisch sein dürften, und wäre alsdann dieser Weg zur Darstellung grösserer Mengen der Chlorpikolinsäuren der geeignetste.

Es ist mir also nicht gelungen, wie beabsichtigt war, aus der Pikolinsäure dieselben gechlorten Pikoline oder gechlorten Pikolinsäuren oder Hydropikolinsäuren darzustellen, welche Ost aus der Komenaminsäure erhielt; die von mir gefundenen chlorhaltigen Säuren sind mit denen Ost's nicht identisch, sondern isomer und zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Im Phosphorpentachlorid ist ein geeignetes Agens gefunden, Wasserstoff im Pyridinkern durch Chlor zu ersetzen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Nikotinsäure.

Das interessante Verhalten der Pikolinsäure gegen Phosphorpentachlorid veranlasste mich, das der mit der Pikolinsäure isomeren Nikotinsäure zu studieren, welche Versuche ein analoges Resultat erwarten liessen. Zur Verwendung kam Nikotinsäure, welche aus dem Oxydationsprodukte des Chinolins, der Chinolinsäure $C_5H_3N(COOH)_2$ durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° hervorgegangen war[1]) und deren Schmelzpunkt bei 225°—228° gefunden wurde, sowie solche, die bei der Darstellung der Pikolinsäure neben den isomeren sich ergeben hatte. Das Erkner'sche Pikolin, welches alle drei isomeren Pikoline enthält, lieferte bei der Oxydation die 3 isomeren Pyridincarbonsäuren, vorwiegend wurde jedoch von mir Pikolinsäure erhalten. Nachdem pikolinsaures Kupfer von den unlöslichen Kupfersalzen durch Auskochen mit Wasser getrennt worden ist, resultirt aus den letzteren nach Entfernen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff ein Gemenge von Nikotinsäure und Isonikotinsäure. Da die Isonikotinsäure in siedendem Alkohol nur sehr schwierig löslich ist, während die Nikotinsäure davon leicht aufgenommen

[1]) Hoogewerf u. van Dorp, Ber. 16, 425.

wird, so bleibt sie fast ungelöst zurück, wenn man das Gemisch mit wenig Alkohol auskocht und das Verfahren mit dem vom Alkohol ausgezogenen Antheile öfters wiederholt. Auf diese Weise[1]) gelingt die Trennung beider Säuren.

Nikotinsäure wurde bei den von mir angestellten Versuchen mit Phosphorpentachlorid unter den gleichen Bedingungen behandelt wie Pikolinsäure. Bei 250°—270° wurden die 5 Mol. PCl_5 nicht vollkommen verbraucht. Nach dem Eintragen des Röhreninhaltes in Wasser schied sich ein schweres Oel ab, die Flüssigkeit nimmt hierbei eine violette Färbung an, welche beim Abdestilliren des Oeles im Dampfstrome in eine hellgelbe übergeht. Das durch Destillation erhaltene Oel bleibt bei gewönlicher Temperatur flüssig, es besitzt denselben Geruch wie das aus Pikolinsäure dargestellte. Die Ausbeuten sind wenig befriedigend, da sich das Oel bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt, welchem Uebelstande man jedoch durch schnelles Destilliren abhelfen kann. So erhielt ich bei der Destillation im Wasserdampfstrome, ohne dass bei der Operation die das Oel enthaltende Flüssigkeit — ausser vom Wasserdampfe — erwärmt wurde, aus 11 Grm. angewandter Nikotinsäure nur 9 Grm. Oel, während bei rascherem Destilliren aus weiteren 11 Grm. verarbeiteter Säure eine Ausbeute von 17 Grm. erzielt wurde.

Die gechlorten Oele wurden durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 80% in Carbonsäuren übergeführt, und die schwefelsaure Lösung in Wasser eingetragen. Hierdurch erfolgte die Ausscheidung einer dunkelgrün gefärbten, krystallinischen Masse, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen mit siedendem Chloroform behandelt wurde, das jedoch wenig aufnahm. Nach Verjagen des Chloroforms blieb ein leicht schmelzender und sublimirbarer Körper zurück.

Der vom Chloroform ungelöste Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten. Er besitzt nach den Zahlen der Analyse die Zusammensetzung einer

[1]) Weidel u. Herzig, Wien. Mon. 1, 41.

Monochlor-Oxynikotinsäure $C_5H_2ClN\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$.

Sie krystallisirt in schönen wohl ausgebildeten monoklinen Prismen und Nadeln. Die Säure wird schwer von kaltem, leichter von siedendem Wasser und Alkohol aufgenommen, in Aether und Chloroform ist sie unlöslich. Die Lösung in Wasser besitzt stark saure Reaction und giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, in heissem Wasser und Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine schmutzigrothe Fällung. Als starke Säure verbindet sie sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren. Mit Aetzkalk erhitzt, entwickelt sie einen pyridinartigen Geruch. Der Schmelzpunkt wurde bei 302° (uncorr.) gefunden. Die Säure ist krystallwasserfrei und bei 100° nicht flüchtig.

Analyse.

I. 0,2525 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° bis 120° nichts an Gewicht.

II. 0,2525 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3880 Grm. CO_2 (entspr. 0,1058 Grm. C) u. 0,0600 Grm. H_2O (entspr. 0,0067 Grm. H).

III. 0,1775 Grm. lieferten, mit Aetzkalk geglüht, 0,1480 AgCl (entspr. 0,0366 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_2ClN\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$:	Gefunden:
C = 41,50 %	41,90 %
H = 2,31 „	2,65 „
Cl = 20,46 „	20,62 „

Das Barytsalz, erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt, krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, welche zuweilen Zwillingsbildungen wie Arragonit zeigen. Es ist schwer in kaltem, leichter hingegen in heissem Wasser löslich.

Durch Behandeln der Monochlor-Oxynikotinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160°—170° gelang es mir nicht, eine chlorfreie Säure darzustellen, es begann Abspaltung von Ammoniak, ein Theil der Säure fand sich unverändert vor.

Der der Monochlor-Oxynikotinsäure durch Chloroform entzogene Körper wurde, da er leicht flüchtig ist, durch Subli-

mation gereinigt. Nach der Analyse scheint er ein Trichlorpyridin zu sein.

Trichlorpyridin (?) $C_5H_2Cl_3N$.

Das Produkt ist leicht flüchtig, besitzt einen eigenthümlichen scharfen, den gechlorten Pikolinen ähnlichen aromatischen Geruch und sublimirt in langen, farblosen, an den Enden zugespitzten Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Der Körper schmilzt bei 64°—65°, ist stickstoffhaltig und schon bei Zimmertemperatur flüchtig; seine Lösungen reagiren weder sauer noch alkalisch.

Analyse:

I. 0,1786 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2180 Grm. CO_2 (entspr. 0,0594 Grm. C) und 0,0245 Grm. H_2O (entspr. 0,0027 Grm. H).

II. 0,1443 Grm. lieferten, mit Aetzkalk geglüht, 0,3418 Grm. AgCl (entspr. 0,0845 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_2Cl_3N$:	Gefunden:
C = 32,87%	33,26%
H = 1,09 „	1,51 „
Cl = 58,35 „	58,56 „

Weitere Versuche mit dem Körper anzustellen, fehlte das Material.

Die analysirte Substanz könnte nach der Analyse auch bestehen aus einem Gemenge von Tetrachlorpikolin (C = 31,16%; H = 1,20%; Cl = 61,47%) und Trichlorpikolin (C = 36,64%; H = 2,03%; Cl = 54,19%), jedoch glaube ich, dass die vermuthete Zusammensetzung eines Trichlorpyridins mehr Wahrscheinlichkeit hat, und zwar aus folgenden Gründen.

Die Pikolinsäuren spalten sich bei höherer Temperatur leicht in Pyridin und Kohlensäure, und wir haben gesehen, dass bei der Behandlung der α-Säure mit Jodwasserstoff gerade diese leichte Zersetzbarkeit zur Bildung von Piperidin die Veranlassung gab. Bei dem Chlorirungsprocess der Nikotinsäure mit PCl_5 wäre alsdann das auftretende Pyridin dem chlorirenden Agens unterlegen. Ferner gäbe die Bildung von Chlorpyridinen einen guten Schlüssel bei der Lösung

der Frage über den Verbleib der Oele nach der Behandlung derselben mit Schwefelsäure, denn die Ausbeuten an gechlorten Säuren sind ungemein schlechte. Andererseits ist es nicht wahrscheinlich, dass das Tetrachlor- und Trichlorpikolin nach einstündigem Kochen mit Schwefelsäure von 80% sich noch unverändert vorfinden, also ihr Trichlormethyl der Einwirkung der Säure so hartnäckig widersteht.

Dichlornikotinsäure $C_5H_2Cl_2NCOOH$.

Die weinroth gefärbten schwefelsauren Mutterlaugen und der vom abgeschiedenen Harze abfiltrirte stark phosphorsaure und salzsaure Destillationsrückstand aus der Retorte wurden mit Aether ausgeschüttelt. Es scheiden sich nach Entfernen des Aethers bei Wasserbadtemperatur rothgelb gefärbte Oele ab, welche nach dem Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse erstarren. Da beide Produkte ein analoges Verhalten zeigten, wurden sie vereint. Mit siedendem Chloroform behandelt, löst sich der Körper leicht und vollständig auf; nach Verjagen des Lösungsmittels wurde versucht, denselben aus Wasser umzukrystallisiren. Lässt man die wässrige Lösung erkalten, so scheidet sich die Säure in Oeltröpfchen als Emulsion aus, welche, zu grösseren Tropfen sich vereinigend, baldigst erstarren. Die Säure wurde erst aus Chloroform, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt und jetzt, ohne dass die Flüssigkeit von Oel sich trübte, in zu Warzen gruppirten, feinen, weisen Nädelchen vom Schmelzpunkt 138° erhalten. Da der Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisiren der Substanz aus Wasser constant blieb, wurde die Säure der Analyse unterworfen, welche jedoch keine befriedigenden Zahlen lieferte. Der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt rührt vielleicht von der Gegenwart geringer Mengen einer Monochlorsäure her. Da die Salze (Ba, Ca, Na) nicht krystallisiren und in Wasser leicht löslich sind, so wurde die Säure in den Aethyläther übergeführt.

Dichlornikotinsaurer Aethyläther $C_5H_2Cl_2N.COOC_2H_5$

wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas sättigt. Er ist in Alkohol leicht löslich

und scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung in Folge seines niedrigen Schmelzpunktes als schweres Oel ab, welches nach dem Erkalten zu prismatischen, an den Enden zugespitzten und zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln erstarrt. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich der Aethyläther beim Verdunsten unter dem Exsiccator direct in krystallinischer Form ab. Er schmilzt bei 50° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche einen angenehmen ätherischen, an Anisöl erinnernden, erfrischenden Geruch besitzt. In Wasser sehr schwer löslich, löst er sich jedoch leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Zur Analyse wurde der Aether über Schwefelsäure und Kalk bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Analyse:

I. 0,2223 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3583 Grm. CO_2 (entspr. 0,0977 Grm. C) und 0,0675 Grm. H_2O (entspr. 0,0075 Grm. H).

II. 0,0996 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1296 Grm. AgCl (entspr. 0,0320 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_2Cl_4N.COOC_2H_5$:	Gefunden:
C = 43,63 %	43,94 %
H = 3,18 „	3,37 „
Cl = 32,27 „	32,12 „

Es fehlte leider an Material, diese gechlorten Nikotinsäuren der Reduction zu unterwerfen, um Hydropyridincarbonsäuren zu erhalten.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Universitätslaboratorium zu Leipzig begonnen und im chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Hannover vollendet.

Zur Kenntniss der Halogenüberträger;

von

O. Willgerodt.

Nach den vorläufigen Mittheilungen[1]), die ich über Halogenüberträger veröffentlicht habe, komme ich auf diesen Gegenstand zurück und gebe die gewonnenen Resultate einer Arbeit, welche, wenn auch noch nicht vollkommen vollendet, doch bis zu einem gewissen Grade abgeschlossen ist.

Um die halogenübertragenden Eigenschaften von Substanzen festzustellen, wurden abgewogene Mengen derselben in 50 oder 100 Grm. Benzol eingeführt und in dieses eine längere Zeit, bei gewöhnlicher Temperatur und meist im zerstreuten Tageslichte Chlor eingeleitet. Fast alle Versuche wurden in Kolben ausgeführt, die nur mit Kühlröhren versehen waren. — Vor Beginn eines jeden Versuches wurde das Gesammtgewicht des Kolbens ermittelt, damit nach einer bestimmten Zeit der Chlorzufuhr Rechenschaft über die Gewichtszunahme gegeben werden konnte.

Halogenüberträger werden nun daran leicht erkannt, dass sich in ihrer Gegenwart während der ganzen Dauer des Versuches Salzsäure entwickelt. Ein Nichtüberträger dagegen veranlasst keine Gasentwicklung und wenn eine solche dennoch eine kurze Zeit bei Beginn der Operation wahrgenommen wird, so ist dieselbe nicht diesem, sondern den geringen Thiophenmengen, die für gewöhnlich im Benzol enthalten sind, zuzuschreiben. Weiter ist charakteristisch, dass gute Halogenüberträger die Bildung von Benzolhexachlorid nicht zulassen; dieses Additionsprodukt erscheint aber sehr bald nach dem Einleiten des Chlors in den Zuleitungs- und Aufsatzröhren, sowie auch in dem Kolbenhalse, wenn das Benzol mit Nichtüberträgern oder auch kleinen Gewichtsmengen von Ueberträgern geringer Güte versehen wird, und zwar oft in solcher Menge, dass die Röhren ver-

[1]) Dies. Journ. (2) **31**, 539. Tageblatt d. 58. Vers. d. Nat. u. Aerzte in Strassburg, S. 179.

stopft werden. — Ausser diesen leicht in die Augen fallenden Reactionen sprechen noch ganz besonders für oder gegen die Halogenübertragungsfähigkeit einer Substanz die Siedepunkte und Gewichte der zwischen bestimmten Graden überdestillirenden Fractionen des chlorirten Benzols. Das in Gegenwart eines Nichtüberträgers chlorirte Benzol verhält sich wie ein solches, das ohne Zusatz chlorirt wird. Beim Destilliren der so gewonnenen intensiv gelbgrün gefärbten Flüssigkeiten geht die grösseste Fraction zwischen 40°—88° über; dabei entfärbt sich das im Kolben verbleibende Benzol, indem Ströme von Chlorgas und Salzsäure entweichen. Der tiefere Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes ist diesen Gasen zuzuschreiben; das Steigen der Temperatur dagegen wird nicht nur durch die geringen Mengen der sich bildenden Substitutionsprodukte, sondern auch durch das Benzolhexachlorid bedingt, das zum Theil von dem siedenden Benzol mit übergerissen wird, und schliesslich für sich, wenn auch unter Zersetzung, zu destilliren vermag. Ist dagegen das Benzol mit Hülfe eines Halogenüberträgers chlorirt worden, so steigt die Temperatur, wenn nicht zu wenig Chlor eingeleitet wurde, sofort auf ungefähr 130° und weiter auf 160°—170° u. s. w.

Die Gesammtgewichtszunahme des Benzols während des Chlorirens, für sich in Betracht gezogen, ist nicht maassgebend dafür, ob der zugesetzte Körper ein Halogenüberträger ist oder nicht, da eine solche nicht nur auf sich bildende Substitutionsprodukte, sondern auch auf Benzolhexachlorid und auf die Auflösung von Chlor in Benzol zurückgeführt werden muss.

Für die Beurtheilung der Wirkungen, die ein Körper während der Chlorirung des Benzols auf dasselbe ausübt, war es unerlässlich, einige Normalversuche auszuführen, mit denen alle übrigen verglichen werden konnten: Reines Benzol musste zunächst für sich chlorirt werden.

100 Grm. Benzol, ohne Zusatz bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslichte chlorirt, lieferten nach achtstündigem Einleiten des Halogens eine Zunahme von 33 Grm. Salzsäuregas rauchte nur kurze Zeit bei

Beginn des Versuches ab. Die Ein- und Ableitungsröhre füllte sich mit Benzolhexachlorid. Später wurde nochmals ungefähr 6 Stunden Chlor eingeleitet und dadurch eine weitere Zunahme von 10 Grm. erzielt. Das Benzol war vollkommen mit Chlor gesättigt und hatte davon eine intensiv gelbe Färbung angenommen. Bei der Destillation entwichen Chlor und Salzsäure, und es gingen über: von 40°—82° 28 Grm., von 82°—88° 28 Grm., von 88°—108° 22 Grm., von 108°—130° 7 Grm. Wurde über dem Drahtnetz weiter erhitzt, so destillirte bei 130° nur noch eine Spur von Flüssigkeit über, darauf fiel das Thermometer. Der dunkelgefärbte Rest bestand aus zum Theil zersetztem Benzolhexachlorid und wog 22 Grm. Summirt man die Gewichte der Fractionen, so erhält man 107 Grm., und da die von vorn herein gegebenen 100 Grm. um 43 Grm. zugenommen hatten, so fehlen 36 Grm. Diese Differenz erklärt sich zum Theil durch das beim Destilliren entweichende Chlor- und Salzsäuregas und weiter durch das im Chlorirungskolben verbleibende feste Hexachlorid, von dem die Flüssigkeit abgegossen worden war.

Bei einem zweiten Versuche wurden 100 Grm. Benzol für sich bei Lichtabschluss chlorirt. Die Gewichtszunahme betrug nach achtstündiger Einleitung 30 Grm. Die Zuleitungsröhre und der Kolben waren scheinbar frei von Benzolhexachlorid; dasselbe zeigte sich aber in der nicht gegen das Licht geschützten Kühlröhre. Das beim Destilliren in sehr grossen Mengen entweichende Chlor veranlasste die Bildung desselben Additionsproduktes in der vorgelegten U-Röhre, eine Erscheinung, die später bei Anwendung von Nichtüberträgern oft wieder verzeichnet werden musste. Aufgefangen wurden von 40°—80° 53 Grm., von 80°—82° 33 Grm., von 82°—88° 3 Grm., von 88°—100° 3 Grm. Ueber dem Drahtnetz wollte die Temperatur nicht über 100° steigen; der dunkle Rest wog 23 Grm. Der Gewichtsverlust beim Destilliren betrug somit 15 Grm.

Bei den nun folgenden Untersuchungen der Körper auf halogenübertragende Eigenschaften wurde meist mit den Elementen begonnen und erst dann, wenn sich diese als

Halogenüberträger erwiesen, wurden die Versuche in manchen Fällen auch auf Verbindungen derselben: auf Oxyde, Sulfide, Sauerstoffsalze u. s. w. ausgedehnt.

Von den Metalloïden und ihren Verbindungen sind berücksichtigt worden:

I. Die Halogene.

Da die Anwendung des Jods für den gedachten Zweck längst bekannt war, so konnten in dieser Gruppe nur noch Brom und Chlor in Betracht gezogen werden. — Da sich beide Halogene bei gewöhnlicher Temperatur leicht mittelst Ueberträger in das Benzol einführen lassen, so war es nicht unwahrscheinlich, dass sich dieselben auch gegenseitig zu übertragen vermochten. Zur Klarlegung der hier obwaltenden Verhältnisse wurden die folgenden drei Versuche ausgeführt: 1. 50 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Br wurden im zerstreuten Tageslichte chlorirt. Die Gewichtszunahme betrug nach sechsstündigem Einleiten von Chlor 10 Grm. und vermehrte sich nach weiteren 7 Stunden um 12 Grm. Während des ganzen Versuches rauchte Halogenwasserstoffsäure ab, trotzdem bildeten sich im Kolben, sowie in den Röhren Additionsprodukte. 2. 50 Grm. C_6H_6 und 10 Grm. Br wurden bei Lichtabschluss chlorirt. Es stellte sich sofort ein starkes Rauchen ein, das während der Dauer der Chloreinleitung, wenn auch etwas abgeschwächt, anhielt. Nach 7 Stunden betrug die Zunahme nur 12 Grm., und die Farbe war wie beim ersten Versuch hell rothbraun. Am Boden des Kolbens hatten sich kleine, sehr wohl ausgebildete Krystalle eines Additionsproduktes ausgeschieden, dessen Schmelzpunkt gegen 288° liegt. Beim Schmelzen desselben tritt Zersetzung unter lebhafter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure ein. 3. 50 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Br wurden, um die Einwirkung des Broms auf Benzol für sich genauer festzustellen, bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtabschluss stehen gelassen. Es rauchte fortwährend Bromwasserstoffsäure ab, deren Bildung dem Vorhandensein von Thiophen zuzuschreiben war. Nach fast 24stündigem Stehen wurde der noch vollständig dunkelbraunen Flüssig-

keit das Brom mit Kalilauge entzogen. Das organische Liquidum war leicht und schwamm auf der Lauge; 47 Grm. desselben siedeten bis 80°, zwischen 80°—82° ging noch ungefähr 0,5 Grm. über. Der dunkle Rest wog 3 Grm. Das so gewonnene Benzol war vollständig thiophenfrei und zeigte keine Spur der Indopheninreaction. — Die bei den beiden ersten Versuchen gewonnenen Produkte wurden verschieden verarbeitet. Die vom Additionsprodukte abgegossene Flüssigkeit des ersten Versuches wurde, wie sie war, destillirt, die des zweiten Versuches wurde vor der Destillation mit Kalilauge von den freien Halogenen befreit. Die organische Flüssigkeit war hier schwerer, als die Lauge. Die Gewichte der bei den Destillationen erhaltenen Fractionen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	1. Versuch	2. Versuch
— 88°	6 Grm.	10 Grm.
88°—108°	12 „	18 „
108°—130°	8 „	9 „
130°—170°	7 „	6½ „
170°—240°	5 „	10½ „
Rest	7 „	7 „

Die gewonnenen Zahlen und gemachten Beobachtungen besagen, dass das Brom ein untergeordneter Chorüberträger ist. Dass neben den Additionsprodukten Gemische von Chlor- und Bromsubstitutionsprodukten vorlagen, dafür spricht das continuirliche Steigen des Thermometers beim Destilliren.

II. Die Elemente der Sauerstoffgruppe:

Sauerstoff ist kein Halogenüberträger; denn leitet man denselben, mit Chlor gemischt, in reines Benzol, so stellt sich kein Rauchen ein und die Gewichtszunahme ist nur eine äusserst geringe.

Schwefel ist ein Halogenüberträger. In 100 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Schwefelblumen wurde 13 Stunden lang Chlor eingeleitet. Der Schwefel verschwand bald, und die Flüssigkeit nahm eine rothgelbe Farbe an. Während der ganzen Einleitungszeit rauchte Salzsäure ab. Die Gesammt-

gewichtszunahme betrug 41 Grm. und zwar 26 Grm. nach fünfstündigem und 15 Grm. nach weiterem achtstündigem Einleiten. Die Siedepunkte der Fractionen lagen zwischen: 1. 85°—91°, 2. 91°—103°, 3. 103°—120°, 4. 120°—150°, 5. 150°—170°. Ein Rückstand im Kolben schmolz bei 56° und war somit p-Dichlorbenzol. Zur Entfernung des Chlorschwefels wurden die einzelnen Fractionen mit Wasser versetzt. Die erste Fraction war anfangs schwerer als Wasser, aber schon nach kurzer Zeit wurde sie leichter als dieses. Die 2. und 3. Fraction schwamm sofort auf dem Wasser, dagegen hatten die beiden letzten Fractionen bleibend ein höheres spec. Gewicht. Nach der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser wurden die leichten Destillate mit den leichten, die schweren mit den schweren vereinigt und abermals destillirt. Die Leichtöle lieferten von 80°—83° 15 Grm., von 83°—93° 12 Grm., von 93°—137° 8 Grm. Die Schweröle dagegen bis 135° 15 Grm., von 135°—155° 22 Grm., von 155°—156° 3 Grm. Der Rückstand war gering. Mit Hülfe des Schwefels war somit der grösste Theil des Benzols verändert und in Mono- und Dichlorbenzole übergeführt.

Selen. 50 Grm. C_6H_6 wurden mit 2 Grm. amorphem Selen versetzt; letzteres wird beim Eintreten des Chlors sehr bald chlorirt und schwimmt theilweise in Form eines weissen festen Körpers in dem von Chlor sehr gelb gefärbten Benzol umher. Nach vierstündigem Einleiten wurde der Versuch unterbrochen, da sich keine Salzsäure entwickelte. Bei der Destillation gingen 17 Grm. bis 85°, 24 Grm. zwischen 85°—108°, 8 Grm. zwischen 108°—140° über, und der Rest weg 5 Grm. Die Uebergangsprodukte wurden vereinigt und mit verdünnter Lauge versetzt; nach längerem Stehen schied sich rothgefärbtes Selen aus, und das Benzol schwamm oben auf. Das Selen kann somit keine oder doch nur sehr geringe Uebertragungsfähigkeit.

Tellur zählt zu den besten Halogenüberträgern, die wir überhaupt besitzen. 50 Grm. C_6H_6 + 0,5 Grm. Te + Cl lieferten nach $2^1/_2$ Stunden 13 Grm. Zunahme. Das Tellur war nur grob gepulvert. Die Salzsäureentwicklung war eine ausserordentlich starke; interessant war das fortwährende

Aufperlen des Gases von den Tellurkörnern. Die Umwandlung des Tellurs in das Chlorid hatte sich nach der angegebenen Zeit noch nicht vollkommen vollzogen; das Chlorid des Tellurs schwamm in weissen Flocken im Benzol umher. Nach diesen Beobachtungen wurde nochmals 6 Stunden Chlor eingeleitet, wodurch eine weitere Zunahme von 32 Grm. erzielt wurde. Die Gesammteinleitungszeit währte $8^1/_2$ Stunde, und die Gesammtzunahme betrug 45 Grm. Die Substitution in Gegenwart dieses Ueberträgers war dergestalt gefördert worden, dass fast die ganze Masse erstarrte. Bei der Destillation stieg die Temperatur sofort auf 170°; es wurden dabei erhalten: Siedend von 170°—175° 22 Grm., von 175°—180° 11 Grm., von 180°—220° 22 Grm. Der kleine Rückstand wurde nicht gewogen. Ueber 10 Grm. p-Dichlorbenzol waren ausserdem noch mit Alkohol aufgenommen worden. Diese Zahlen sprechen dafür, dass ausschliesslich Di- und Trichlorbenzole gebildet worden waren. o-Dichlorbenzol wurde merkwürdiger Weise fast gar nicht wahrgenommen.

III. Elemente der Stickstoffgruppe.

Stickstoff ist kein Halogenüberträger; es ist dies wegen der geringen Affinität, die Chlor und Stickstoff zu einander besitzen, selbstverständlich, wird aber auch daraus ersichtlich, dass atmosphärische Luft die Chlorirung nicht begünstigt.

Phosphor ist kein oder doch nur ein schlechter Ueberträger. Es beweisen dies die folgenden beiden Versuche: 1. 50 Grm. Benzol, mit 5 Grm. rothem Phosphor versetzt, lieferten, nachdem das Chlor eine unbestimmte Zeit im zerstreuten Tageslichte eingeleitet worden war, beim Destilliren die Siedepunkte und Gewichte der folgenden Fractionen: 80°—88° 12 Grm., 88°—110° 20 Grm., Rückstand 12 Grm., Siedepunkt bis 160°. Der Rückstand des Kolbens, von dem die destillirte Flüssigkeit abgegossen war, bestand zum Theil aus Benzolhexachlorid. Schmelzp. 157°—270°. 2. 50 Grm. C_6H_6+5 Grm. P (roth) wurden bei Lichtabschluss chlorirt. Nach $5^1/_2$stündigem Einleiten des Chlors konnte eine Gewichtszunahme von 24 Grm. constatirt werden, nach einer

weiteren vierstündigen Chlorzufuhr wurde eine Gewichtsabnahme von 4 Grm. wahrgenommen. Benzolhexachlorid wurde in solchem Maasse erzeugt, dass sich die Zuleitungsröhre verstopfte. Die Gewichte und Siedepunkte der bei der Destillation erhaltenen Fractionen sind: 50°—88° 29 Grm., 88°—100° 9 Grm., 100°—200° 3 Grm., Rest 10 Grm. — Bei beiden Versuchen wurde der Phosphor vollständig chlorirt, und es fand während der Dauer der Einleitung ein fortwährendes Rauchen statt; dasselbe schreibe ich auf Rechnung des mit dem Chlorgas übergerissenen Phosphorchlorides, das mit den Wasserdämpfen der Luft Salzsäure liefert.

Arsen ist wie der Phosphor kein oder doch ein sehr schlechter Halogenüberträger; denn 50 Grm. Benzol, mit 2 Grm. As beschickt, lieferten nach zehnstündiger Einleitungszeit nur 13 Grm. Gewichtszunahme. Das anfängliche, dem Thiophen zuzuschreibende Rauchen wurde bald schwächer und hörte dann ganz auf. Die Chlorirung wurde bei Lichtabschluss ausgeführt. Siedepunkte und Gewichte der Fractionen beim Destilliren sind: Bis 83° 15 Grm., 83°—89° 15 Grm., 89°—130° 15 Grm., 130°—190° 5 Grm., Rest 4 Grm.

Antimon ist ein vorzüglicher Halogenüberträger. 100 Grm. Benzol wurden mit 10 Grm. grobgepulvertem Antimon versehen und dann bei einer Temperatur von —6° gegen 16 Stunden lang chlorirt. Die Gewichtszunahme betrug 60 Grm. Das Abrauchen von Salzsäure stellte sich erst nach längerer Zeit ein, wurde dann aber sehr stark. Die Flüssigkeit erwärmte sich bei den stattfindenden Processen bis zum Kochen. Nach Beendigung des Versuches wurde das nicht chlorirte Antimon zurückgewogen und es fanden sich noch 9 Grm.(!) davon vor: 1 Grm. war somit nur verbraucht worden. Ueber den Effect des entstandenen Chlorantimons belehren uns die folgenden bei der Destillation erhaltenen Zahlen: 1. 130°—144° 30 Grm., 2. 144°—150° 35 Grm., 3. 150°—160° 28 Grm., 4. 160°—172° 20 Grm., 5. 172°—176° 26 Grm., 6. Rest 4 Grm. — Die 4. Fraction wurde zum Theil, die 5. dagegen vollständig fest: es war also Mono- und Dichlorbenzol gebildet worden.

Bei den nun folgenden Versuchen werden die gefundenen Daten meist nur kurz aneinander gereiht und die selbstverständlichen Erscheinungen nicht mehr erwähnt werden.

Metantimonsäure ist ein ausgezeichneter Ueberträger. Angewandte Substanz 50 Grm. C_6H_6 + 7 Grm. SbO_3H, Einleitungszeit $9^1/_2$ Stunden, Gewichtszunahme 30 Grm. Die Masse erschien schliesslich zum Theil fest. Die vom p-Dichlorbenzol abgegossene Flüssigkeit wog 49 Grm.; die Siedepunkte und Gewichte der Destillationsfractionen waren: 1. 160° 5 Grm., 2. 160°—170° 13 Grm., 3. 170°—175° 17 Grm., 4. 175°—190° 7 Grm. Der dunkel gefärbte Rest wurde nicht gewogen.

Antimontrisulfid ist ein ausgezeichneter Ueberträger. Angewandte Substanz 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Sb_2S_3, Einleitungszeit 8 Stunden, Gewichtszunahme 25 Grm. Das chlorirte Produkt blieb vollständig flüssig. Die Siedepunkte und Gewichte der Destillationsfractionen waren: 1. 130°—150° 23 Grm., 2. 150°—165° 20 Grm., 3. 165°—185° 25 Grm., 4. 185°—202° 5 Grm. Der dicke dunkle Rest wurde nicht gewogen.

Antimonpentasulfid ist ein ausgezeichneter Ueberträger. Angewandte Substanz 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Sb_2S_5, Einleitungszeit 9 Stunden, Gewichtszunahme 34 Grm. Das chlorirte Produkt erschien zum Theil fest, der Abguss wog 60 Grm.; die Siedepunkte und Gewichte der Destillationsfractionen desselben waren: 1. 170°—180° 24 Grm., 2. 180°—190° 11 Grm., 3. 190°—216° 11 Grm. 4. Der dunkle Rest wurde nicht gewogen. Die letzten Zahlen deuten darauf hin, dass sich ausser Dichlorbenzolen auch a-Trichlorbenzol gebildet hatte.

Bor. Mit dem Elemente Bor selbst sind von mir keine Versuche angestellt worden.

Borsäure ist kein Ueberträger. Angewandte Substanz 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. BO_3H_3, Einleitungszeit $6^1/_2$ Stunden, Gewichtszunahme 10 Grm., Siedepunkte und Gewichte der Destillationsfractionen: 1. 82° 20 Grm., 2. 82°—88° 7 Grm., 3. 88°—108° 3 Grm., 4. Rest 8 Grm.

IV. Elemente der Kohlenstoffgruppe.

Kohlenstoff ist kein Halogenüberträger; diese Thatsache war vorauszusehen, da sich die Kohle nicht direkt mit Chlor zu verbinden vermag. Angewandte Substanz 50 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. gepulverte Holzkohle, Einleitungszeit 6 Stunden, Gewichtszunahme 8 Grm., Gewicht der von der Kohle abgegossenen Flüssigkeit 25 Grm., Siedep. und Gew. der Dest. derselben: 1. 85° 15 Grm., 2. 85°—108° 5 Grm., 3. Gew. des Restes gering.

Silicium ist kein Halogenüberträger. 1. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_2$ Grm. Si, Einleitungszeit 13 Stunden, Gewichtszunahme $9^1/_2$ Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 82°—88° 4 Grm., 2. 88°—108° 17 Grm., 3. 108°—130° 17 Grm., 4. 130°—137° 6 Grm., Rest 6 Grm. Diese bei der Destillation gefundenen Zahlen führten zu der Annahme, dass das Silicium ein schlechter Ueberträger sei; gegen dieselbe sprachen aber: die geringe Gewichtszunahme, das Nichtrauchen und die Bildung von Benzolhexachlorid während des Chlorirens. Der Versuch war bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslichte ausgeführt worden. Das Silicium wurde vollständig unverändert zurückgewonnen.

2. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_2$ Grm. Si wurden 7 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und chlorirt. Gewichtsverlust 8 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 82° 35 Grm., 2. 82°—85° 3 Grm., 3. 85°—135° 4 Grm. Auch bei dieser Operation tritt nur anfangs ein Abrauchen von HCl ein, das Si blieb unangegriffen: es ist kein Halogenüberträger.

Von den Metallen und ihren Verbindungen fanden bis jetzt bei meinen Untersuchungen Berücksichtigung:

I. Alkalimetall und Silber.

Die Metalle dieser Gruppe sind keine Halogenüberträger. 1. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + Grm. Na wurden chlorirt, Einleitungszeit gegen 10 Stunden Gewichtszunahme 13 Grm.; es bildete sich Benzolhexachlorid. Siedep. und Gew. der Dest. 1. 82° 18 Grm., 2. 82°—88° 5 Grm.,

3. 88°—150° 5 Grm., 4. Rest 5 Grm. Die Destillation wurde erst ausgeführt, nachdem die Flüssigkeit eine längere Zeit gestanden hatte; daher der Gewichtsverlust.

2. Versuch. 20 Grm. Benzol wurden mit 0,18 Grm. Silberfolie versetzt und alsdann während eines hellen Tages im zerstreuten Licht Chlor eingeleitet; dasselbe addirte sich so energisch zu dem Benzol, dass die Zuleitungsröhre verstopft wurde. Die Gewichtszunahme betrug 20 Grm. und ein grosser Theil des Benzols wurde in fester Form als Benzolhexachlorid abgeschieden.

II. Alkalische Erdmetalle.

Dieselben sind keine Halogenüberträger, wie aus den drei folgenden Versuchen, die bei Lichtabschluss ausgeführt wurden, hervorgeht: 1. Versuch. Angewandt 50 Grm. C_6H_6 + 0,35 Grm. Ba, Einleitungszeit 7 Stunden, Gewichtszunahme 10 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. —88° 31 Grm., 2. 88°—105° 9 Grm., 3. 105°—135° 2 Grm., 4. Rest 13 Grm. Es hatte sich $C_6H_6Cl_6$ gebildet.

2. Versuch. Angewandte Substanz 50 Grm. C_6H_6 + 3 Grm. $SrCO_3$, Einleitungszeit 8 Stunden, Gewichtszunahme 9 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. —82° 28 Grm., 2. 82°—88° 6½ Grm., 3. 88°—108° 2⅓ Grm., 4. 108°—130° 0 Grm., Rest 5 Grm.

3. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 3 Grm. CaO, Einleitungszeit gegen 7 Stunden, Gewichtszunahme 18 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. —82° 24 Grm., 2. 82°—88° 5 Grm., 3. 88°—108° 0 Grm., Rest 14 Grm. Keine der in diesen drei Versuchen dem Benzol zugesetzten Substanzen verursacht ein Abrauchen von Salzsäure.

III. Metalle der Magnesium-Zinkgruppe.

Beryllium. 50 Grm. C_6H_6 wurden mit 1 Grm. $BeCO_3$ versetzt; beim Eintragen dieses Körpers in das Benzol nahm dasselbe eine sehr schöne blauviolette Fluorescenz an, die beim Einleiten des Chlors verschwand. Der Versuch wurde im zerstreuten Tageslichte ausgeführt; die Gewichtszunahme

des Benzols betrug nach $9^1/_2$ Stunden 32,5 Grm. Das Gewicht des flüssigen Kolbeninhaltes war 41 Grm., das des Rückstandes 42,5 Grm. Es ist nicht zu verkennen, dass das Berylliumcarbonat einen Einfluss auf die Addition des Chlors zum Benzol ausübte. Das Abrauchen von Salzsäure erfolgte nur sehr schwach, und es war sehr interessant zu beobachten, dass dasselbe vollständig aufhörte, sobald der Kolben gegen das Licht geschützt, also umwickelt wurde, und dass es bald wieder begann, wenn das Licht wieder zugelassen wurde. Benzolhexachlorid bildete sich in dem Maasse, dass die Zuleitungsröhre verstopft wurde. Die Siedep. und Gew. der Fractionen, die bei der Destillation des 41 Grm. schweren Abgusses erhalten wurden, sind: 1. 82° 20 Grm., 2. 82°—88° 2 Grm., 3. 88°—235° 3 Grm., 4. Rest 13 Grm. Die gegebenen Zahlen beweisen, dass das Berylliumcarbonat die Addition des Chlors zu befördern, aber die Substitution des Benzolwasserstoffes durch Chlor nicht zu bewirken vermag.

Magnesium. 100 Grm. C_6H_6 wurden mit 5 Grm. feinvertheiltem Magnesium versetzt; da beim Einleiten des Chlors durchaus keine Salzsäure entwich, so wurde der Versuch schon nach 2 Stunden unterbrochen. Das Benzol war von dem absorbirten Chlor sehr gelb gefärbt, und die Gewichtszunahme belief sich auf 28 Grm. Das Magnesium war vollständig blank geblieben und wurde auch nicht angegriffen, als der Kolben noch einen ganzen Tag stehen gelassen wurde. Während dieser Zeit bildete sich Benzolhexachlorid, das sich am Boden des Gefässes ausschied. Beim Destilliren ging der grösste Theil der Flüssigkeit bis gegen 88° über, dann stieg das Thermometer rasch; zwischen 131°—141° wurden noch 7 Grm. erhalten; zwischen 141°—148° destillirte nur noch eine sehr geringe Menge; dann fiel die Temperatur. Aus den erzielten Daten ist zu schliessen, dass auch das Mg kein Halogenüberträger ist.

Zink. Angew. Subst. 100 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Zn, Einleitungszeit gegen 14 Stunden während zweier Tage, Gewichtszunahme 37 Grm. Es bildete sich Benzolhexachlorid; Salzsäureentwicklung wurde kaum wahrgenommen.

Die Siedep. und Gew. der bei der Destillation gemachten Fractionen sind: 1. 83° 20 Grm., 2. 83°—88° 30 Grm., 3. 88°—108° 32 Grm., 4. 108°—130° 5 Grm., 5. 130°—140° 6 Grm., 6. Rest 24 Grm. Zink ist kein Halogenüberträger.

Mit Cadmium sind keine Versuche angestellt worden.

IV. Kupfer und Quecksilber.

1. Angewandte Subst. 100 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Cu-Spiralen, Einleitungszeit an 2 Tagen je $6^1/_2$ Stunden, in Summa also 13 Stunden, Gesammtzunahme 61 Grm. Es rauchte kaum Salzsäure ab; aber die Bildung von Benzolhexachlorid war sehr beträchtlich; die Spiralenstücke waren davon mit einer dicken Kruste überzogen. Beim Destilliren der abgegossenen Flüssigkeit erhielt ich folgende Zahlen für Siedep. und Gew. der einzelnen Fracktionen: 1. —85° 37 Grm., 2. 85°—100° 22 Grm., 3. 100°—130° 7 Grm., 4. 130° 3 Grm., 5. Rest 16 Grm. Kupfer ist somit kein Halogenüberträger im gewöhnlichen Sinne.

2. Angew. Subst. 100 Grm. C_6H_6 + 40 Grm. Hg, Einleitungszeit $10^1/_2$ Stunden, Gewichtszunahme 28 Grm., keine HCl-Bildung, Siedep. und Gew. der Destillationsfractionen des Abgusses: 1. —84° 22 Grm., 2. 84°—104° 38 Grm., 3. 104°—130° 23 Grm. (blaugrün), 4. 130°—146° 7—8 Grm. (stärker blaugrün), 5. Rest 13 Grm. Wenngleich bei dieser Chlorirung noch ein grosser Theil metallischen Quecksilbers unangegriffen zurückgeblieben ist, so war der verwandelte Theil doch in das Dichlorid übergegangen. Da ausser den gegebenen Beobachtungen auch noch die Anwesenheit von $C_6H_6Cl_6$ constatirt wurde, so folgt daraus, dass Quecksilber kein Halogenüberträger ist.

V. Gold und Thallium.

Beide Elemente müssen nach den ausgeführten Versuchen als gute Halogenüberträger angesprochen werden.

1. Versuch. a) 50 Grm. C_6H_6 wurden mit 0,35 Grm. zerschnittener Goldfolie versetzt und darauf 4 Stunden Chlor eingeleitet. Während der ganzen Zeit erfolgte ein sehr starkes Abrauchen von Salzsäure. Die Gewichtszunahme

betrug 10 Grm. Der Versuch wurde nun unterbrochen, die goldgelbe Flüssigkeit vom Golde abgegossen und dieses zurückgewogen; das Gewicht desselben betrug 0,27 Grm.: somit war nur 0,08 Grm. Au in Action getreten.

b) Das gereinigte Gold wurde nun in 35 Grm. frisches Benzol geworfen. Beim Hinzutreten des Chlor trat sofort wieder eine starke, anhaltende Salzsäureentwicklung auf; aus diesem Grunde wurde das gechlorte Benzol des Versuches a) mit dem von b) vereinigt und während des Tages eine unbestimmte Zeit weiter Chlor zugeführt, wodurch eine Gewichtszunahme von 13 Grm. erzielt wurde. — Beim Stehen der gelbgefärbten Flüssigkeit schied sich metallisches Gold an den Gefässwänden aus.

c) Nach monatelangem Stehen wurde in das nach a) und b) behandelte Benzol 4 Stunden Chlor eingeleitet; dabei fand durchaus kein Auftreten von Salzsäure statt. Die Halogenübertragung hatte wohl aus dem Grunde aufgehört, weil das halogenirte Benzol durch das lange Stehen Feuchtigkeit angezogen hatte. Die neue Gewichtszunahme betrug 21 Grm. — Die Gewichte und Siedep. der bei der Destillation gewonnenen Fractionen sind: 1. —130° 30 Grm., 2. 130°—137° 31 Grm., 3. 137°—160° 15 Grm., 4. 160°—300° 25 Grm., 5. Rest war klein. Von vorn herein stieg das Thermometer sehr rasch auf 130°; es hatte sich also viel Monochlorbenzol gebildet. Die 4. Fraction wurde ohne Drahtnetz destillirt, dieselbe sah gelb aus und enthielt jedenfalls Additionsprodukte.

2. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 0,5 Grm. Tl, Einleitungszeit a) $5^1/_2$ Stunden, Gewichtszunahme a) 14 Grm., Einleitungszeit b) 6 Stunden, Gewichtszunahme b) 20 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 135°—165° 29 Grm., 2. 165°—175° 23 Grm., 3. 175°—205° 9 Grm., 4. Rest 10 Grm. Da das Thallium nicht einmal vollständig in das Chlorid übergegangen war, so ist die Uebertragung durch ganz geringe Mengen desselben vollzogen worden. Die Dichlorbenzole bestanden hier aus einem Gemenge der o- und p-Verbindung.

VI. Metalle der Aluminiumgruppe.

Von den Metallen dieser Gruppe wurde nur das Aluminium mit einigen seiner Verbindungen untersucht.

1. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. Al. Beim Einleiten des Chlors erwärmt sich das Benzol bis zum Kochen, wird zunächst gelb und später dunkelbraun. Die Salzsäureentwicklung war eine heftige. Einleitungszeit 6½ Stunden, Gewichtszunahme 30 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 130°—155° 14 Grm., 2. 155°—165° 18 Grm., 3. 165°—175° 25 Grm., 4. Rest gering. In dem vom destillirten Abguss geschiedenen dunkelbraunen Rückstande waren grosse Tafeln von p-Dichlorbenzol wahrzunehmen.

2. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Al_2O_3, Einleitungszeit 7 Stunden, Gewichtszunahme 13 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. —82° 18 Grm., 2. 82°—88° 10 Grm., 3. 88°—108° 7 Grm., 4. 108°—152° 5 Grm., 5. Rest 5 Grm. Das Aluminiumoxyd übte durchaus keine Wirkung aus.

3. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. $Al(OH)_3$(?), Einleitungszeit 7 Stunden, Gewichtszunahme 57 Grm.(!), Siedep. und Gew. der Fractionen des 33 Grm. schweren Abgusses: 1. —82° 10 Grm., 2. 82°—90° Grm., 3. der Rest enthielt das Uebrige; da das Thermometer fiel, wurde nicht weiter destillirt. Die Addition des Chlors zum Benzol im zerstreuten Tageslichte vollzog sich hier mit solcher Energie, dass der Kolben während des ganzen Versuches erwärmt und die Zuleitungsröhre verstopft wurde. Der Rückstand im Kolben, der zum grösten Theil aus Benzolhexachlorid bestand, wog nach den vorliegenden Zahlen 75 Grm.

4. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. $(Al_2(SO_4)_3, K_2SO_4 + 24H_2O)$ als Pulver. Einleitungszeit a) 9 Stunden, Gewichtszunahme a) 52 Grm., Einleitungszeit b) am folgenden Tage 7 Stunden, Gewichtszunahme b) nur noch 7 Grm. — Die Addition des Chlors zum Benzol vollzog sich in Gegenwart des Alauns bei zerstreutem Tageslicht sehr schnell unter starker Erwärmung der Flüssigkeit. Schon

nach dreistündigem Einleiten des Chlors schieden sich an den Wänden des Kolben wohl ausgebildete Krystalle des Hexachlorides ab; nach sechsstündigem Chloriren war der grösste Theil des Inhaltes fest geworden.

5. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Kalialaun. Das Glasgefäss, worin die Chlorirung vorgenommen wurde, war durch dichtes Umwickeln mit Tüchern vollständig vor dem Lichte geschützt. Nach siebenstündiger Einleitung des Chlors war eine Gewichtsabnahme von 6 Grm. zu verzeichnen, am zweiten Tage wiederholte sich bei der gleichen Arbeit derselbe Verlust, am dritten Tage war der Verlust = 2 Grm. Am vierten Tage wurde im zerstreuten Tageslichte chlorirt, trotzdem betrug nun die Zunahme nur 7 Grm.

6. Versuch. Um die addirende Chlorübertragung der genannten Aluminiumverbindungen mit Sicherheit festzustellen, wurden noch 50 Grm. Benzol ohne Zusatz im direkten Sonnenlicht chlorirt. Die Einleitungszeit betrug 8 Stunden, die Gewichtszunahme dagegen nur 33 Grm.; dieselbe wird also von der, die durch Alaun und Aluminiumhydroxyd im zerstreuten Tageslichte erzielt wurde, übertroffen. Die Ausscheidungen von Benzolhexachlorid waren dann auch in der That bei diesem Versuche geringer als bei dem 3. und 4. Versuche. — Versuche mit Alaun etc. bei der Chlorirung im Sonnenlichte sollen im Laufe des Sommers ausgeführt werden.

VII. Metalle der Eisengruppe.

Nickel und Kobalt sind keine Halogenüberträger. Das in Münzenform angewandte Nickel übte durchaus keinen Einfluss beim Chloriren auf das Benzol aus und ebenso verhält sich das Kobalt. Als in 50 Grm. C_6H_6, das mit $^1/_2$ Grm. met. Kobalt versetzt war, 2 Stunden Chlor eingeleitet wurde, entwickelte sich keine Salzsäure; der Versuch wurde deshalb eingestellt. Das Co war während des Einleitens scheinbar unverändert geblieben. Schon vor diesem Versuche war ein solcher mit Kobaltoxyd ausgeführt worden, der ebenfalls ein negatives Resultat geliefert hatte: Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Kobaltoxyd, Einleitungszeit $6^1/_2$ Stunden, Gewichtszunahme 14 Grm., Siedep. und Gew. der

Destillationsfractionen: 1. —82° 10 Grm., 2. 82°—88° 10 Grm., 3. 88°—108° 10 Grm., 4. 130°—145° 5 Grm., 5. Rest 10 Grm.

Das Eisen und seine Verbindungen ist, wie aus den schönen Arbeiten von L. Meyer und seinen Schülern[1]), sowie auch aus den meinigen hervorgeht, dasjenige Material, womit man in Zukunft diejenigen aromatischen Verbindungen halogeniren wird, die sich in Gegenwart desselben halogeniren lassen und die für diesen Process eines Ueberträgers bedürfen. — Im Folgenden gebe ich nur einige der von mir ausgeführten Versuche.

Versuche mit dem metallischen Eisen selbst. 1. Versuch. Angew. Subst. 100 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Fe-Drehspähne, Einleitungszeit 7 Stunden, Gewichtszunahme 25 Grm. Bei der Destillation des chlorirten Benzols ging ungefähr die Hälfte zwischen 80°—131° über; die zweite Hälfte des Destillats war fast reines, wasserhelles Monochlorbenzol vom Siedep. 131°—139°. Das Eisen ist bei der gedachten Operation dem Jode bei weitem vorzuziehen. Die Ausbeute des Monochlorides dürfte sich noch steigern, wenn man die Gewichtszunahme des Benzols beim Chloriren bis auf 30—35 Grm. anwachsen lässt; erreicht man dabei aber die auf das Monochlorid berechnete Gewichtszunahme von 44,2 Grm., so werden nebenbei schon erheblichere Mengen von Dichlorbenzolen erhalten. — Während des Chlorirungsprocesses bleibt der grösste Theil des Eisens unangegriffen.

2. Versuch. In 100 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Fe-Drehspähne wurde so lange Chlor eingeleitet, bis sich beim Erkalten der Masse Krystalle ausschieden. Die abgegossene Flüssigkeit enthielt nur noch wenig Monochlorbenzol, der grösste Theil derselben war o- und p-Dichlorbenzol.

3. Versuch. In 100 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Fe-Drehspähne wurde unter Wärmezufuhr eine längere Zeit Chlor eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 133 Grm. erhalten wurde: es war die Chlorirung bis zur Bildung des Tetrachlorides fortgeschritten, das die festen organischen Be-

[1]) Ann. Chem. 225, 196. 231, 152.

standtheile des Kolbeninhaltes ausmachte; bei einer vollständigen Umwandlung von 100 Grm. Benzol in Tetrachlorbenzol wird eine Gewichtszunahme von 177 Grm. verlangt.

4. Versuch. 100 Grm. C_6H_6, wie vorhin behandelt, lieferten bei einer Gewichtszunahme von 120 Grm. Di- und Trichlorbenzol.

Versuche, das s-Tetrachlorbenzol in Gegenwart von Eisen höher zu chloriren, sind mir bis jetzt nicht gelungen.

Versuche mit Eisenverbindungen. 1. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Fe_2Cl_6 + $12H_2O$, Einleitungszeit 12 Stunden, Gewichtszunahme 19 Grm., Siedep. und Gew. der Destillationsfractionen: 1. 130°—160° 30 Grm., 2. 166°—177° 20 Grm., 3. Rest 12 Grm.

2. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Fe_2Cl_6 + $12H_2O$ + 10 Ccm. H_2O, Einleitungszeit 8 Stunden, Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 82° 25 Grm., 2. 130°—150° 10 Grm., Rest 5 Grm. Die organische Flüssigkeit wurde hier vor der Destillation mittelst Scheidetrichters von der wässrigen Lösung des Eisenchlorides getrennt.

3. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. $FeSO_4$ + $7H_2O$, Einleitungszeit gegen 13 Stunden, Gewichtszunahme 35 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 130°—140° 13 Grm., 2. 140°—160° 28 Grm., 3. 160°—172° 8 Grm., 4. 172°—176° 3 Grm., Rest 18 Grm. Der wässrige Eisenvitriol ist also ein ganz brauchbarer Chlorüberträger.

4. und 5. Versuch. Eisenphosphat und Eisenacetat sind ebenfalls Halogenüberträger.

6. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Hammerschlag, Einleitungszeit 10 Stunden, Gewichtszunahme 44 Grm., Siedep. und Gew. der Dest. des flüssigen Abgusses: 1. 170°—190° 45 Grm., 2. 190°—210° 17 Grm., 3. Rest war gering. Der im Kolben ausgeschiedene feste Körper war p-Dichlorbenzol; es hatte sich ausser den Dichlorbenzolen auch Trichlorbenzol gebildet. Der Hammerschlag ist ein ganz vorzüglicher Ueberträger.

7. Versuch. Angew. Subst. 50 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Magneteisenstein, Einleitungszeit ca. 6 Stunden, Gewichtszunahme 43 Grm., Siedep. und Gew. der Dest. des Abgusses:

1. 170°—190° 35 Grm., 2. 190°—215° 20 Grm., 3. Rest gering. Es war also auch hier, trotzdem das Mineral in groben Stücken zugesetzt war, Di- und Trichlorbenzol erzeugt worden.

8. Versuch. 100 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Fe_2O_3, Einleitungszeit 10 Stunden, Gewichtszunahme 55 Grm., Siedep. und Gew. der Destillationsfractionen der abfiltrirten Flüssigkeit: 1. 130°—150° 29 Grm., 2. 150°—160° 23 Grm., 3. 160°—170° 17 Grm., 4. 170°—180° 32 Grm., 5. 180°—190° 17 Grm., Rückstand 8 Grm. Es war nur eine geringe Menge von Eisenoxyd in Reaction getreten.

9. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Ziegelmehl. Die Chlorirung ging mit Hülfe des rothen Ziegelpulvers langsam aber sicher von statten. Nach vierstündigem Einleiten war die Gewichtszunahme 10 Grm., durch eine weitere Chlorzufuhr wurde sie erhöht. Die Siedep. und Gew. der Dest. waren: 1. 130°—140° 17 Grm., 1. 140°—160° 18 Grm., 3. 160°—180° 7 Grm., 4. Rest 19 Grm.

10. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. FeS, Einleitungszeit $7^1/_4$ Stunden, Gewichtszunahme 32 Grm. Die Reactionsmasse erschien durch das ausgeschiedene p-Dichlorbenzol zum grössten Theil fest. Der 35 Grm. wiegende Abguss begann bei 160° zu sieden; Siedep. und Gew. der Dest. desselben sind: 1. 160°—170° 10 Grm., 2. 170°—180° 22 Grm. Fast das ganze Benzol war somit während der kurzen Zeit in Dichlorbenzol verwandelt worden.

VIII. Metalle der Chromgruppe und Mangan.

1. Das Chrom und seine Verbindungen eignen sich nicht als Materialien für Halogenübertragung.

1. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_2$ Grm. Cr, Einleitungszeit 9 Stunden, Gewichtszunahme 17 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. —85° 41 Grm., 2. Rest 7 Grm. Bei der Destillation ging der grösste Theil bei 80° über. In dem von vorn herein stark entweichenden Chlor setzten sich in der vorgelegten U-Röhre Krystalle an, die von 157°—245° schmolzen, also aus Benzol- und Chlorbenzolhexachlorid bestanden.

2. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + $1^1/_2$ Grm. $Cr_2(OH)_6$(?), Einleitungszeit ungefähr 6 Stunden, Gewichtszunahme 22 Grm., Siedep. und Gew. der Dest. des 25 Grm. wiegenden Abgusses: 1. 80°—85° 9 Grm., 2. 85°—135° 3 Grm., 3. 135°—150° 3 Grm., 4. Rest gegen 10 Grm. Das Chromoxydhydrat ist kein substituirender Halogenüberträger, dasselbe scheint aber die Addition fördern zu können.

2. Molybdän. Wenngleich die Chloride des Molybdäns erwiesenermassen ausgezeichnete Halogenüberträger sind, scheinen sich, wie ein Blick auf die folgenden beiden Versuche lehrt, die Sulfide und Oxyde dieses Elementes nicht besonders als solche zu qualificiren.

1. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. Molybdänglanz, Einleitungszeit $9^1/_2$ Stunden, Gewichtszunahme nur 3 Grm., weil das Kühlrohr abgesetzt werden musste, Gewicht des Abgusses 43 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 82°—88° einige Tropfen, 2. 88°—100° 11 Grm., 3. 100°—130° 16 Grm., 4. 130°—140° 5 Grm., 5. 140°—180° wurde nicht gewogen; diese Fraction krystallisirt zum Theil. Diese Zahlen deuten auf eine geringe substituirende Uebertragungsfähigkeit des angewandten Sulfides, wenn dasselbe vollständig eisenfrei war, was jedoch nicht untersucht wurde.

2. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. MoO_3, Einleitungszeit über 6 Stunden, Gewichtszunahme 12 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 82° 23 Grm., 2. 82°—88° 8 Grm., 3. 88° — 108° — 150° etc., besteht aus nicht gewogenen Additionsprodukten. Dieses Oxyd ist also kein Halogenüberträger. Mit dem Metall Molybdän selbst ist noch zu experimentiren.

3. Wolfram ist kein Halogenüberträger. 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_2$ Grm. W, Einleitungszeit 6 Stunden, Gewichtszunahme 10 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 80° fast Alles, 2. Rest 4 Grm.

Das Uran ist noch auf seine halogenübertragenden Eigenschaften zu prüfen.

4. Mangan ist kein Halogenüberträger.

1. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_2$ Grm. Mn, Einleitungszeit 8 Stunden, Gewichtszunahme 21 Grm., Siedep. und Gew.

der Dest: 1. 82° 25 Grm., 2. 82°—88° 9 Grm., 3. 88°—148° 5 Grm., 4. 148°—210° 1½ Grm., 5. Rest, $C_6H_6Cl_6$ etc., 15½ Grm.

2. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + 2 Grm. MnO_2 (Pulver, eisenfrei!), Einleitungszeit 7 Stunden, Gewichtszunahme 20 Grm., Gewicht des Abgusses 45 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 85° 15 Grm., 2. 85°—88° 5 Grm., 3. 88°—108° 5 Grm., 4. 108°—125° 2 Grm., 5. Rest wurde nicht gewogen.

Der gewöhnliche eisenhaltige Braunstein ist selbstverständlich ungeeignet für diese Versuche.

IX. Metalle der Platingruppe.

Von den Metallen der Platingruppe zog ich bis jetzt nur das Platin in den Kreis meiner Betrachtungen. 50 Grm. C_6H_6 + 0,5 Grm. Pt-Draht, Einleitungszeit 8 Stunden, Gewichtszunahme des Benzols 26 Grm., Gewichtsabnahme des Platindrahtes 0,04 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 80° 25 Grm., 2. 80°—82° 10 Grm., 3. 82°—224° 10 Grm., 4. 224°—235° 10 Grm. (Aus dieser Fraction schied sich $C_6H_6Cl_6$ aus). Das Platin kann also als solches zur Halogenübertragung nicht angewandt werden.

X. Metalle der Zinn-Bleigruppe.

Zinn. Der erste Versuch, der hier mit dem Zinn selbst ausgeführt wurde, lehrte, dass dieses Metall ein recht guter Halogenüberträger ist. Beim Destilliren des gechlorten Benzols ging Zinnchlorid mit über; nach längerem Stehen schied sich dasselbe in Form eines weissen, krystallinischen Hydrates an den Gefässwandungen aus. Durch einen Wasserzusatz konnte das anorganische Chlorid von den organischen Verbindungen getrennt werden.

2. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + SnO_3H_2 aus 5 Grm. Sn, Einleitungszeit gegen 9 Stunden, Gewichtszunahme 25 Grm. Während der ganzen Operation wurde starkes Rauchen und Erwärmung der Flüssigkeit wahrgenommen. Siedep. und Gew. der Dest. des 53 Grm. wiegenden Abgusses: 1. 130°—140° 22 Grm., 2. 140°—160° 17 Grm., 3. 160°—175° 7 Grm., 4. der dunkle Rest blieb ungewogen.

3. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + 5 Grm. SnS, Einleitungs-

zeit 8 Stunden, Gewichtszunahme 35 Grm. Ein grosser Theil der Reactionsmasse wurde fest, der Abguss wog 40 Grm. Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 140°—170° 7 Grm., 2. 170°—180° 15 Grm. (wird vollständig fest, p-Dichlorbenzol), 3. 180°—190° 10 Grm., 4. 190°—205° 2 Grm., 5. Rest blieb ungewogen. Bei diesem Versuche hatten sehr wahrscheinlich Zinn und Schwefel vereint übertragend gewirkt. Diese von mir ausgeführten Versuche mit den Zinnverbindungen lassen nicht verkennen, dass auch sie, wie das zu Grunde liegende Metall, zur Halogenirung aromatischer Verbindungen dienen können.

Blei. 100 Grm. C_6H_6 + 20 Grm. Pb, Einleitungszeit an zwei Tagen $6 + 7^1/_2 = 13^1/_2$ Stunden, Gewichtszunahme 24 + 7 Grm. = 31 Grm. Im Kolben, wie im Rückflussrohr setzten sich Krystalle von $C_6H_6Cl_6$ ab, das Abrauchen von Salzsäure war äusserst schwach. Siedep. und Gew. der Dest. waren: 1. Bis 90° 37 Grm., 2. 90°—100° 23 Grm., 3. 100°—130° 15 Grm., 4. 130°—156° 8 Grm., 5. Rest 23 Grm. Hiernach muss das Blei als ein Nichtüberträger oder doch als ein schlechter Ueberträger angesehen werden.

XI. Metalle der Wismuth-Vanadingruppe.

Wismuth. 1. Versuch. 100 Grm. C_6H_6 + 10 Grm. Bi, Einleitungszeit gegen 14 Stunden, Gewichtszunahme 32 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. Bis 100° 25 Grm., 2. 100°—120° 26 Grm., 3. 120°—130° 15 Grm., 4. 130°—137° 25 Grm., 5. 137°—150° 10 Grm., 6. 150°—170° 4 Grm., 7. 170°—230° 3 Grm., 8. Rest 17 Grm. Das Abrauchen von HCl war mittelmässig, im Kühlrohr bildete sich $C_6H_6Cl_6$. Wismuth ist hiernach ein Ueberträger mittlerer Güte. Es sei indessen noch bemerkt, dass nur 0,6 Grm. des Metalles in Reaction traten.

2. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. BiOCl, Einleitungszeit fast $8^1/_2$ Stunden, Gewichtszunahme 25 Grm., Siedep. und Gew. der Dest.: 1. 90°—130° 17 Grm., 2. 130°—145° 15 Grm., 3. 160°—230° 8 Grm., Rest blieb ungewogen. Auch bei diesem Versuche hatte sich Benzolhexachlorid neben den Substitutionsprodukten gebildet.

3. Versuch. 50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. Wismuthcarbonat,

Einleitungszeit nicht genau festgestellt, Zunahme des Gew. 26 Grm. Auch dies Carbonat ist nur ein mittlerer Ueberträger.

Vanadin, Niob und Tantal wurden auf ihre Halogenübertragungsfähigkeit nicht untersucht.

Betrachtungen über die in vorstehender Arbeit mitgetheilten Resultate.

Es giebt addirende und substituirende Halogenüberträger.

A. Addirende Ueberträger sind Thonerdehydrat, Alaun und andere Körper; dieselben müssen vor allem die Eigenschaft besitzen, keine Substitution von Wasserstoff durch die Halogene zu veranlassen, denn überall da, wo Substitution stattfindet, verschwindet die Addition oder tritt doch sehr in den Hintergrund. Es will mir scheinen, dass ein Körper nicht addirender und substituirender Ueberträger zugleich sein kann.

Die addirende Uebertragung genannter Körper scheint nicht auf chemischen, sondern rein mechanischen Processen zu beruhen und durch das Verhalten derselben zum Licht bedingt zu werden. — Die Anwendung derselben ist keine allgemeine, sondern eine beschränkte.

B. Substituirende Ueberträger. 1. Alle Elemente, die nur ein Mono-, Mono- und Di- oder auch nur ein Dihaloïd zu bilden vermögen, sind keine substituirenden Halogenüberträger. 2. Halogenübertragende Elemente sind im Stande entweder Tri- (wie XCl_3 oder $(XCl_3)_2$), Tetra- oder Pentahaloïde zu erzeugen; aber nicht alle Verbindungen dieser Haloïdstufen sind Halogenüberträger: die Uebertragungsfähigkeit eines Körpers wird nicht allein durch die Haloïdstufe, sondern auch noch durch die Beweglichkeit der Halogenatome in der Verbindung bedingt, und diese wiederum scheint zum Theil wenigstens eine Function der chemischen Verwandtschaft, d. h. der Verbindungsfähigkeit des anorganischen Haloïdes und des organischen Körpers zu sein.

Ordnet man die halogenübertragenden Elemente nach den natürlichen Gruppen des periodischen Systems, so ergiebt sich Folgendes:

I. Die Haloïde der Elemente der ersten Gruppe, der Alkalien, des Ag und Cu sind keine Halogenüberträger.

Das Gold, das man in diese Gruppe gesetzt hat, macht eine Ausnahme; dieses Element gehört, nach seinen Verbindungsformen geordnet, in die natürliche Gruppe des Aluminiums und des Thalliums; ich habe dasselbe deshalb in meiner Arbeit zum Thallium gestellt und auf dieses das Aluminium folgen lassen. Belassen wir das Gold in der ersten Gruppe, so ersehen wir, dass dieses ein- und dreiwerthige Element das höchste Atomgewicht in derselben aufzuweisen hat, und können dadurch auf den Gedanken kommen, dass die Uebertragungsfähigkeit eines Elementes einer Gruppe mit dem Atomgewichte im Zusammenhange steht. Betrachtet man die Elemente der folgenden Gruppen von diesem Gesichtspunkte aus, so lässt sich wohl schon jetzt die folgende Regel aufstellen: Die Halogenübertragung der Elemente ist zum Theil eine Function ihrer Atomgewichte, und sobald sie in einer natürlichen Gruppe mit einem Elemente von bestimmtem Atomgewichte begonnen hat, scheint diese Eigenschaft auch den folgenden Gliedern mit höheren Atomgewichten eigen zu sein, wenn dieselben die zur Uebertragung erforderlichen Verbindungsformen zu bilden vermögen.

II. Die Elemente der zweiten natürlichen Gruppe, der alkalischen Erden, der Mg-Zn-Gruppe und des Hg sind keine Halogenüberträger.

III. Von den Elementen der dritten Gruppe des per. Syst. scheint das Bor mit dem kleinsten Atomgewichte kein Ueberträger zu sein (es soll jedoch nochmals ein Versuch mit BCl_3 und Benzol ausgeführt werden).[1]) Al mit dem Gew. 27 ist schon ein vorzüglicher Ueberträger, Tl, das augenblickliche Schlusselement dieser Gruppe, mit dem Gew. 204, ist ein brillanter Ueberträger. — Ich glaube, dass man nach den von mir aufgestellten Grundsätzen im Stande ist, die Halogenübertragungsfähigkeit der Elemente vorauszusagen: die selteneren Elemente der Gruppe der Erdmetalle, wie Sc, Y, Yb, La sowie auch das Ga und In sollten nach ihrer Stellung im System und ihren Atomgewichten nach Halogenüberträger sein.

[1]) BCl_3, CCl_4 und $SiCl_4$ sind jetzt durch die mit ihnen angestellten Versuche als Nichtüberträger erkannt worden.

IV. Es ist bis jetzt noch nicht erwiesen ob CCl_4 und $SiCl_4$ die Halogene auf Benzol zu übertragen vermögen. Die von mir mit den Elementen angestellten und zu negativen Resultaten führenden Versuche, sind aus dem Grunde nicht ganz massgebend, weil sich sehr wahrscheinlich das Chlor mit keinem der Elemente verbunden hat. Voraussichtlich sind diese, in der vierten Gruppe mit den niedrigsten Atomgewichten begabten Elemente keine Halogenüberträger; wird dies bewiesen (es sollen von mir Versuche in dieser Richtung ausgeführt werden), so bewährt sich hier die aufgestellte Regel, denn das Zinn, mit dem Atomgewicht 117, ist nach meinen Versuchen schon ein recht guter Halogenüberträger. Das Pb, mit dem Atomgewicht 206, ist aus dem Grunde kein Halogenüberträger, weil unter den bis jetzt gegebenen Verhältnissen kein $PbCl_4$ gebildet worden ist. Das Th aber müsste, da es $ThCl_4$ bildet, ein Halogenüberträger sein; bei Prüfung dieses Elementes wird es sich zeigen, ob die gegebene Regel stichhaltig ist.

V. Von den Elementen der fünften natürlichen Gruppe des per. Syst. sind N, P, As mit den Atomgewichten 14, 31, 75 keine Halogenüberträger; dagegen ist das Sb, mit dem Atomgewicht 120, ein vorzüglicher Ueberträger. Es wurde von mir constatirt, dass das Bi, mit dem Atomgewicht 210, ein Halogenüberträger ist; die Wirkung des Sb ist aber entschieden eine hervorragendere, was darin seine Erklärung finden dürfte dass beim Sb das $SbCl_5$, beim Bi dagegen das $BiCl_3$ der Ueberträger sein wird. Es ist wohl selbstverständlich, dass das Halogen bei den Elementen derselben Gruppe in den Pentaverbindungen beweglicher ist, als in den Triverbindungen.

VI. Der Schwefel ist von den Elementen der sechsten Gruppe das erste übertragende Element, weit energischer wirkt das Te mit dem Atomgewicht 126; weshalb nun aber das dazwischen liegende Se nur wenig oder nicht überträgt, ist noch nicht eruirt, es hängt dies vielleicht mit der sich bildenden Haloïdstufe zusammen. Mo, ein Element einer anderen Periode, ist in Form seines Pentachlorides ein vor-

züglicher Ueberträger. Das Uran, mit dem höchsten Atomgewicht 240, sollte ein Halogenüberträger sein.

VII. Von den bis siebenwerthigen Elementen der siebenten Gruppe ist nur das Jod mit dem höchsten Atomgewicht 126,5 ein wirksamer Ueberträger. Das Mangan dürfte wegen seines geringen Atomgewichts (in dieser Gruppe) und deshalb kein Ueberträger sein, weil sich die Bildung eines Trichlorides in Gegenwart von Benzol etc. nicht vollziehen wird.

VIII. Das Eisen, mit dem Atomgewicht 56, hat man in eine achte Gruppe gestellt; es ist ein vorzüglicher Ueberträger.

Ordnet man die Halogenüberträger nach den Perioden, so stellt sich heraus, dass kein Element der ersten Periode, mit den kleinsten Atomgewichten der Elemente der natürlichen Gruppen ein Halogenüberträger ist; in der zweiten Periode ist das Al ein hervorragender, der S ein unbedeutender Ueberträger; für die dritte Periode ist nur das Fe bemerkenswerth und das Sc fraglich. Die vierte Periode zeichnet sich durch eine auffallende Impotenz hinsichtlich der Halogenübertragung aus; vermuthlich ist jedoch das Ga ein Ueberträger; von den Elementen der fünften Gruppe ist augenblicklich nur das Mo nennenswerth. Die sechste Periode zeichnet sich ganz besonders aus, denn das (Jn?), Sn, Sb, Te und J sind vorzügliche Ueberträger. Zum Schlusse will ich nur noch darauf aufmerksam machen, dass auch die zehnte Periode unsere Beachtung verdient, da sich in derselben Au, Tl und Bi zur Uebertragung der Halogene eignen.

Die vorstehenden Betrachtungen lehren, dass dieses Capitel durchaus noch nicht als abgeschlossen angesehen wird. Vor allen Dingen muss noch mit den Elementen experimentirt werden, die bis jetzt bei dieser Arbeit noch keine Berücksichtigung fanden, weiter muss bei allen Elementen genau die Verbindungsstufe festgestellt werden, welche die Halogenübertragung vermittelt und endlich drittens muss bei gleichmässig ausgeführten Arbeiten nochmals genau die Qualität und Quantität der entstehenden organischen Haloïdverbindungen eruirt werden.

Nach Vollendung dieser Arbeiten wird man dann nicht

nur die Leistungen der übertragenden Elemente ein und derselben, sondern auch der verschiedenen natürlichen Gruppen des periodischen Systems mit einander vergleichen können.

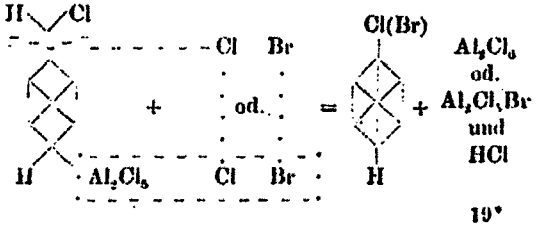
Die jetzt herrschenden Ansichten über die substituirende Uebertragung der Halogene durch die Halogenüberträger sind von Lothar Meyer und seinen Schülern[1]) zusammengestellt und gegeben worden. — A. Scheufelen[2]) spricht sich darüber folgendermassen aus: . . . „Die Chlorirung bei Gegenwart von Eisenchlorid vollzieht sich demnach sehr wahrscheinlich in folgender Weise. Das Chlor des Eisenchlorides bemächtigt sich des Wasserstoffes von Benzol und gleichzeitig spalten sich die freien Chlormoleküle in Atome, welche sich successive einerseits an den Benzolrest und andererseits an das Eisen lagern etc.“ — Da sich das Benzol und die darauf zurückzuführenden Kohlenwasserstoffe durch Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht direkt chloriren lassen, Chlor und Brom aber auch ohne Ueberträger zu Substitutionsprodukten führen, so kann ich mich jener Anschauung nicht anschliessen. — Ich bin vielmehr schon lange der von Page ausgesprochenen Ansicht, dass die Halogenüberträger dadurch wirksam werden, dass sie Molekularadditionen mit den zu halogenirenden aromatischen Substanzen veranlassen, die durch die Halogene leichter angreifbar sind, als die freien organischen Verbindungen. Diese unsere Ansicht wird einmal dadurch gestützt, dass sich die Halogenirung conjugirter Verbindungen mittelst Ueberträger immer nur am aromatischen Kern vollzieht, weiter aber auch durch die Arbeiten von Gustavson[3]), dem es gelang, die Körper Al_2Cl_6, $6C_6H_6$ und Al_2Cl_6, $6C_7H_8$ darzustellen. Ich vermuthe, dass die Kohlenwasserstoffmoleküle in diesen Verbindungen nicht sämmtlich gleichmässig funktioniren, wenngleich dies schon denkbar wäre; sehr wahrscheinlich ist immer nur das eine davon chemisch mit dem Aluminiumchlorid verbunden, während die anderen 5 Moleküle die Rolle von Krystallkohlenwasserstoffen spielen. — Die Molekularadditionen von Benzol und Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6

[1]) A. a. O. [2]) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1885, S. 47.
[3]) Ber. 11, 2151.

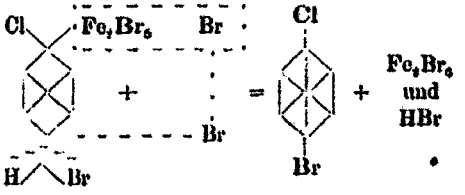
(vielleicht lassen sich auch Oxychloride wie BiOCl addiren) müssen dann, je nachdem man die Benzolformeln von Kekulé, Claus oder Ladenburg zu Grunde legt, etwas verschieden aufgefasst werden: dieselben werden aber nur dadurch begreiflich, dass man annimmt, dass eine der doppelten oder diagonalen etc. Bindungen des Benzolkernes gesprengt wird, und die dadurch erzeugten beiden Valenzen durch das anorganische Haloïd neutralisirt werden; dieses kann geschehen, indem sich das letztere in ein Halogenatom und ein einwerthiges zusammengesetztes Radical spaltet. Trifft eine solche additionelle Verbindung mit den Halogenen Chlor oder Brom zusammen, so vollzieht sich die Reaction in der Weise, dass Halogenwasserstoffsäure, sowie ein organisches Substitutionsprodukt gebildet, das anorganische Haloïd dagegen regenerirt oder doch in ein anderes von gleicher Haloïdstufe umgesetzt wird. — Die Halogenwasserstoffsäure wird höchst wahrscheinlich von ein und demselben Kohlenstoffatome abgespalten werden; und die organischen und anorganischen Halogenverbindungen werden dadurch entstehen, dass sich das eine Halogenatom des je wirkenden Moleküls an dieses C-Atom, das andere dagegen an das zusammengesetzte anorganische Radical lagert. Auf diese Weise lässt sich die Neubildung der durch die Addition in der aromatischen Substanz aufgehobenen Bindung, sowie die Substitution des Wasserstoffes durch die Halogene erklären. — Bei heftigen Reactionen wäre die gleichzeitige Einwirkung von zwei Halogenmolekülen auf die additionelle Verbindung immerhin auch denkbar. In solchen Fällen würde das zweite Molekül noch an dem Punkte substituirend wirken, an dem das anorganische Radical angelagert ist, und alsdann zu einem Disubstitutionsprodukt führen.

Die folgenden Beispiele werden das Gesagte erläutern:

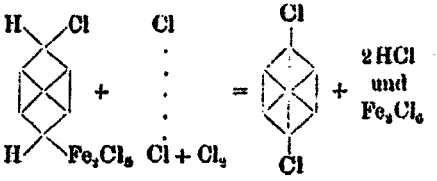
1)



2)



3)



Freiburg i. B., im April 1886.

Ueber Tropfengewichte und deren Beziehung zu den Capillaritätsconstanten, und über den capillaren Randwinkel;

von

J. Traube.

1. Ueber die Capillaritätsconstanten.

In einer früheren Abhandlung[1]) hatte ich, anknüpfend an die Versuche Wolf's[2]) durch Steighöhenbeobachtungen zwischen Platten aus verschiedenem Material und Meniscusmessungen bei wechselnder Temperatur — den Satz aufgestellt.

Es giebt für jede Flüssigkeit nur eine einzige von der Natur der Flüssigkeit und der Wand abhängende Temperatur, bei welcher der Meniscus eine Halbkugel ist, oberhalb deren der Randwinkel endlich ist und stetig wächst.

---

[1]) J. Traube. Dies. Journ. [2] 31, 515.

[2]) C. Wolf, Compt. rend. 42, 968 und Ann. Phys. 102, 571.

Dieser Satz ist zwar gerichtet gegen eine der wichtigsten Hypothesen der Capillaritätstheorien, der bekannten Hypothese, nach welcher der Randwinkel $\vartheta = 0$ ist, doch zeigte ich, dass alle Gründe, welche für diese Hypothese sprechen, nur scheinbare sind, und dass bereits viele der neueren Versuche, wie die von Wilhelmy, Guthrie, Bède und Quincke im Gegensatze zu jener Hypothese stehen.

Ich bin nun auf einem ganz anderen Wege — durch Aufstellung der Beziehungen zwischen Tropfengrössen und den Capillaritätsconstanten — zu demselben Resultate gelangt, wie in jener citirten Abhandlung, und ich glaube nunmehr annehmen zu dürfen, dass der Randwinkel bei Berechnung der Capillaritätsgrössen nicht mehr vernachlässigt werden darf, und dass die Adhäsion der Flüssigkeit zur Wand einen erheblichen Einfluss auf die Steighöhe ausübt.

Bevor ich meine an Tropfen gemachten Beobachtungen veröffentliche, will ich die von mir neuerdings bestimmten Steighöhenwerthe im capillaren Rohre vorausschicken.

Ich habe mich vorläufig auf die Untersuchung der Tropfen und Steighöhen von Körpern aus der Reihe der Fettsäuren, der gewöhnlichen Alkohole und ihrer wässrigen Lösungen beschränken müssen. Obwohl ich bereits in meiner ersten Abhandlung auf diesem Gebiete[1]) von einigen dieser Lösungen Bestimmungen der Steighöhen veröffentlicht habe, so glaubte ich dennoch stets eine Neubestimmung vornehmen zu sollen, um eine möglichst grosse Genauigkeit in den Steighöhenwerthen zu erzielen.

Diese Bestimmungen wurden in demjenigen kleinen Apparate ausgeführt, welcher in dies. Journ. [2] 31, S. 177 von mir beschrieben wurde. Die Reinigung geschah in der dort S. 178 angegebenen Weise. Im Gegensatze zu meinen früheren Arbeiten zog ich es diesmal vor, Gewichtsprocente anzugeben, und zwar benutzte ich dieselben Lösungen und Flüssigkeiten, welche mir zur Bestimmung der Reibungsconstanten gedient hatten. Es wurden zu den Bestimmungen

[1]) J. Traube, Ber. 17, 2294.

zwei ausserordentlich gleichmässige Röhren mit sehr angenähert kreisförmigem Durchschnitt verwandt, deren mittlerer Radius mittelst Quecksilber bestimmt wurde.

Es wurde gefunden für:

Röhre A $r = 0{,}1698$ Mm.; 0,1696 Mm.; 0,1697 Mm.; 0,1697 Mm.;
Mittelw. $r' = 0{,}1697$ Mm.
Röhre B $r = 0{,}1731$ Mm.

Jene Röhrenweiten erwiesen sich als sehr geeignet zur Bestimmung der Steighöhen.

Die Reibung wirkt hier selbst bei sehr zähen Flüssigkeiten, wie Isobutyl- und Isoamylalkohol oder concentrirten Ameisensäurelösungen noch nicht störend, denn es zeigte sich, dass die beim Steigen und Fallen der Flüssigkeit beobachteten Steighöhen nur verschwindende Unterschiede zeigten. Doch wurde im Allgemeinen die Gleichgewichtslage nur durch Aufsaugen und Fallenlassen der Flüssigkeit hergestellt, da beim Herabdrücken und Emporsteigen sehr leicht die Benetzung der Wände gefährdet wird.

Leider ist es in den Sommermonaten, in denen diese Bestimmungen grösstentheils ausgeführt wurden, nicht leicht möglich, die Zimmertemperatur constant zu erhalten. Ich sah daher von der Anstellung aller Versuche bei einheitlicher Temperatur ab, zumal es mir hier in erster Linie nur auf das Verhältniss der Steighöhe der Lösung zu derjenigen des Wassers ankam. Es wurde aber vor jeder Versuchsreihe die Steighöhe des Wassers bestimmt, und die Temperatur festgestellt.

Jeder Versuch wurde wenigstens zweimal ausgeführt, und zwar derart, dass stets eine völlige Reinigung und Trocknen der Röhre vorherging. Es zeigten sich selten Abweichungen von mehr als $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Mm. in Bezug auf den Werth der Steighöhen, sodass in den Constanten $rh = a^2 \cos \vartheta$ und $\frac{r \cdot h \cdot s}{2} = a \cos \vartheta$ die zweite Decimale nur selten von den Fehlerquellen beeinflusst sein dürfte. Der Meniscus wurde $= \frac{r}{3}$ in Rechnung gezogen. Ueber die

Reinheit der Substanzen und die Bestimmung der specifischen Gewichte siehe dies. Journ. [2] 31, 177.

Bemerkt sei noch, dass der geringe Feuchtigkeitsgehalt einiger von mir angewandter Substanzen die Genauigkeit der Capillaritätsconstanten nicht beeinflusst.

Methylalkohol

$r = 0{,}1731$ Mm. $T = 19°$

Gew. %	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,56	14,637
10	0,9802	66,35	11,485
20	0,9667	57,24	9,908
30	0,9520	50,80	8,793
40	0,9350	46,45	8,040
50	0,9164	43,55	7,539
60	0,8953	41,05	7,106
80	0,8477	37,16	6,432
100	0,7931	32,90	5,695

Aethylalkohol

$r = 0{,}1731$ Mm. $T = 17{,}5°$

Gew. %	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,84	14,686
10	0,9822	57,25	9,910
20	0,9690	46,45	8,040
30	0,9544	40,30	6,976
40	0,9355	37,51	6,493
50	0,9143	36,06	6,242
60	0,8913	35,44	6,135
80	0,8424	34,53	5,977
100	0,7906	32,81	5,679

Propylalkohol

$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 21°$

Gew. %	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,58	14,698
10	0,9840	42,01	7,129
30	0,9510	32,54	5,522
50	0,9141	33,06	5,610
70	0,8697	34,04	5,777
100	0,8051	35,03	5,945

Isopropylalkohol

$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 21{,}5°$

Gew. %	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,45	14,671
10	0,9835	47,92	8,132
30	0,9574	33,05	5,609
50	—	31,93	5,419
—	—	—	—
100(?)	0,8076	32,25	5,473

Norm. Butylalkohol

$r = 0{,}1731$ Mm. $T = 18{,}5°$

Gew. %	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,75	14,670
2	0,9955	51,52	8,918
4	0,9927	40,93	7,085
6	—	33,31	5,768

Isobutylalkohol

$r = 0{,}1731$ Mm. $T = 18{,}5°$

Gew. %	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,75	14,670
2	0,9949	51,55	8,923
4	0,9922	41,16	7,125
6	0,9895	34,71	6,008
8	0,9869	30,05	5,202
100	0,8029	32,98	5,709

Isoamylalkohol

$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 18{,}5°$

Gew. %	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,70	14,713
1	0,9967	47,90	8,129
2	0,9951	36,10	6,126
2,5	0,9946	33,55	5,693
100	0,8121	35,05	5,948

Ameisensäure
$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 19°$

Gew.%	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,62	14,699
10	1,0168	74,56	12,653
30	1,0700	62,45	10,597
50	1,1159	54,26	9,208
100	1,2196	36,92	6,265

Essigsäure
$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 20°$

Gew.%	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,50	14,679
10	1,0125	65,05	11,039
30	1,0379	50,82	8,624
50	1,0576	43,95	7,458
70	1,0689	38,65	6,559
77	1,0704	37,15	6,304
80	1,0705	36,50	6,194
99,6	1,0535	31,05	5,269

Propionsäure
$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 18°$

Gew.%	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,82	14,733
10	1,0075	53,05	9,003
30	1,0214	40,81	6,925
50	1,0267	37,75	6,406
100	0,9956	31,79	5,395

Buttersäure
$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 18°$

Gew.%	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,82	14,733
10	1,0036	36,75	6,236
30	1,0047	33,70	5,719
50	1,0008	33,95	5,761
100	0,9624	32,90	5,583

Isobuttersäure
$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 17{,}5°$

Gew.%	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	87,03	14,769
5	1,0006	46,62	7,911
10	1,0035	34,98	5,936
15	1,0039	33,53	5,690
20	1,0037	32,48	5,512
100	0,9519	31,48	5,342

Isovaleriansäure
$r = 0{,}1697$ Mm. $T = 19{,}5°$

Gew.%	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,57	14,691
2	0,9987	45,55	7,730
4	0,9991	35,25	5,982
100	0,9318	32,50	5,515

In Bezug auf die Resultate dieser Untersuchungen kann ich mich darauf beschränken, auf die bereits citirte erste Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand hinzuweisen. Hier will ich nur darauf aufmerksam machen, dass, ebenso wie schon gelegentlich in Bezug auf die Lösungen des Isobutyl- und Isoamylalkohols hervorgehoben wurde, auch die Lösungen des Propyl- und Isopropylalkohols für gewisse mittlere Concentrationen ein Minimum in der Constante $a^2 \cos \vartheta$ zeigen. Interessant ist auch die Steighöhencurve der Buttersäure-

[1]) J. Traube, Ber. 17, 2294.

lösungen, welche mit wachsender Concentration der Lösungen zunächst steil abfällt, dann aber zwischen 30% und 50% ein wenig ansteigt, um bei weiterer Concentration wieder zu fallen.

2. Geschichtliches über Tropfengrössen.

Bevor ich zu meinen eigenen Beobachtungen an Tropfen übergehe, ist es erforderlich, dass ich diejenigen Arbeiten einer kurzen Besprechung unterwerfe, welche theoretisch wie experimentell sich mit dem Probleme der Tropfenbildung befasst haben.

Leider muss hier vorausgeschickt werden, dass von einer theoretischen Grundlage dieser interessanten Erscheinungen nach den hier in Frage kommenden Richtungen hin kaum die Rede sein kann.

Weder bei Laplace noch bei Poisson fand ich irgend etwas auf die Theorie hängender Tropfen Bezügliches.

Den ersten Versuch, dieses Gebiet mit anderen Cohäsionserscheinungen, namentlich denen der Capillarität, in Beziehung zu setzen, machte Hagen[1]) in seiner bereits erwähnten Abhandlung. Quincke[2]), welcher, wie übrigens auch Hagen, vielfache Versuche über die Bildung von Tropfen angestellt, bekennt sich zu der Theorie Hagen's. Einige neuere theoretische Entwicklungen über die Gesetze der Tropfenbildung (Volkmann[3]), Matthieu[4]), Worthington[5]) stehen nicht im direkten Zusammenhange mit den Fragen, um welche es sich hier handelt, und wird daher die Erwähnung dieser Arbeiten hier genügen. Dagegen werde ich wiederholt eingehen müssen auf die schon citirte glänzende Experimental-

---

[1]) Hagen, Berl. Acad. 1845, S. 78.

[2]) Quincke, Berichte üb. d. Fortschr. d. Phys. 1865, 21, S. 99. u. Ann. Phys. 134, 135 u. 138.

[3]) P. Volkmann, Ann. Phys. [2] 11, S. 206.

[4]) Matthieu, Journ. de Phys. [2] 3, (1884) p. 203.

[5]) Worthington, Phil. Mag. [5] 18, p. 461, 1884 u. 19, 1885, vgl. Wiedem. Beibl. 6 u. 8.

arbeit von Guthrie[1]), eine Arbeit, in welcher die Erscheinungen der Tropfenbildung einem gründlichen experimentellen Studium unterworfen sind. Auch die bereits in meinen früheren Arbeiten mehrfach erwähnte Abhandlung von Duclaux[2]) verdient hier Beachtung, denn Duclaux ist, soweit mir bekannt, ausser Quincke der einzige, welcher zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten die Tropfenmethode in Anwendung brachte.

Hagen geht zunächst von der Annahme aus, dass die Festigkeit T gleich ist dem Gewicht G eines von einer horizontalen Scheibe oder vertikalen Röhre herabfallenden Tropfens dividirt durch den Scheiben-, bez. Röhrenumfang $2r\pi$.

In der That, insofern für die Grösse T auch die Capillaritätsconstante α gesetzt werden darf, liegt ja auch die Annahme nahe, dass diese Constante, welche — unter der von Hagen gemachten Voraussetzung dass $\vartheta = 0$ — die von der Längeneinheit der Contactlinie (mm) zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragene Flüssigkeitsmenge (mg) bezeichnet, wiedergegeben werden kann durch den Ausdruck $\frac{G}{2r\pi}$, d. h. durch den Quotienten aus Tropfengewicht und Röhrenumfang.

Hagen hat die Gleichung $T = \alpha = \frac{G}{2r\pi}$ oder wie wir schreiben wollen $\alpha \cos\vartheta = \frac{G}{2r\pi}$ experimentell geprüft, indem er die Gewichte von Wassertropfen bestimmte, welche von horizontalen Messingscheiben von verschiedenen Durchmessern herabfielen.

In der folgenden, von Hagen veröffentlichten Tabelle bezeichnet r den Radius der Scheibe in Par. Linien, während sich in den folgenden Columnen die Werthe $\frac{G}{2r\pi}$ (Grm.) finden, wenn die Abflusszeit des Tropfens $= t''$ ist.

---

[1]) Guthrie, On Drops, Proc. Roy. Soc. 1864. 8, 444.
[2]) Duclaux, Ann. Chim. [5] 13, 98.

$2r$	$t = 1^1/_2''$	$t = 1'$	$t = 3/_4''$
0,62	0,208	0,212	0,217
0,88	0,206	0,209	0,212
1,20	0,194	0,198	0,202
1,70	0,187	0,191	0,192
2,42	0,182	0,188	0,198

Es ergeben sich aus diesen Versuchen Hagen's die wichtigen Folgerungen:

1. Das Gewicht des Tropfens wächst mit Zunahme der Abflussgeschwindigkeit.

2. Die Grösse $\frac{G}{2r\pi}$ nimmt ab mit zunehmendem Röhrenradius.

3. Der mittlere Werth der Grösse $\frac{G}{2r\pi}$ beträgt 5,4688 Mgrm.

Aus diesen Beobachtungen folgert Hagen, dass die Gleichung $\frac{G}{2r\pi} = \alpha \cos\vartheta$ nicht erfüllt werde. Der Werth letzterer Constanten, wie sich derselbe durch die Beobachtung der Steighöhen im capillaren Rohre ergiebt, ist bekanntlich um nahezu ein Drittel grösser als der hier gefundene Mittelwerth; Hagen selbst fand ihn = 7,558 Mgrm.; Gay Lussac = 7,565 Mgrm.

Hagen sucht seine Beobachtungen mit der Theorie in Einklang zu bringen. Er sagt:

„Ueber die Ursache derselben (d. h. der Abweichungen der Ergebnisse obiger Tabelle von der Formel $\alpha \cos\vartheta = \frac{G}{2r\pi}$) lässt die Erscheinung keinen Zweifel. Wenn der Tropfen sich nämlich löst, so nimmt er nicht die ganze Wassermenge fort, sondern man bemerkt, dass ein Theil derselben zurückbleibt, und dass unmittelbar nach dem Abfallen des Tropfens wieder ein sphärisches Segment von bedeutender Pfeilhöhe unter der Scheibe hängt. Wenn der Tropfen bei möglichst geringem Zufluss sich recht langsam ausbildet, so dass nur etwa alle Minuten ein Tropfen abfällt, so zeigt es sich sehr deutlich, in welcher Weise das Abreissen geschieht. Die

Oberfläche zieht sich nämlich in einigem Abstande von der Scheibe merklich zusammen, und wie sie an dieser Stelle eine geringere Ausdehnung erhält, so erfolgt das Ausziehen sehr schnell, so dass die darüber befindliche Wassermenge, welche natürlich auch drückt, und daher auf das Abreissen von Einfluss ist, zurückbleibt. Es folgt hieraus, dass an der Bruchstelle keineswegs eine ganz frische Oberfläche stattfindet."

„Man darf wohl annehmen" sagt Hagen weiter, „dass die zurückbleibende Wassermenge der dritten Potenz des Durchmessers der Scheibe oder der Röhre proportional sei, alsdann hat man $G + r^3 x = 2r\pi T$."

Hagen berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate $T = \alpha$ und x, und findet auf diese Weise, dass die Pfeilhöhe des haftenbleibenden Kugelsegments nahezu $= {}^1/_6 r$ zu setzen ist.

Quincke bekennt sich zu dieser Formel Hagen's. Er findet aus eigenen Beobachtungen als Mittelwerth für $\frac{G}{2r\pi} = 4{,}8353$ Mgrm., ein Werth, welcher demjenigen Hagen's sehr nahe liegt. Da ferner Quincke findet, dass die Tropfengewichte angenähert proportional sind den nach der Steighöhenmethode berechneten Constanten $\alpha \cos\vartheta$, so benutzt derselbe die Tropfenmethode zur angenäherten Bestimmung der Capillaritätsconstanten vieler Elemente und Salze in der Nähe ihres Schmelzpunktes. Auf die sich hierbei ergebenden Gesetzmässigkeiten kann hier nicht näher eingegangen werden; nur sei bemerkt, dass Quincke bei diesen seinen Versuchen entweder Metalldrähte oder dünnwandige vertikale Röhren mit geringen Durchmessern benutzte.

In Bezug auf die Arbeit Guthrie's muss ich mich hier begnügen, nur deren wichtigste Resultate anzuführen, und besonders auf die zahlreichen ausführlichen Tabellen hinzuweisen, durch welche die Ergebnisse der Arbeit gestützt werden. (Siehe auch Quincke, Fortschr. d. Phys. 1865, 99.)

Guthrie hat unter constanten Drucken Flüssigkeiten auf oben zur Hälfte mit Baumwolle bekleidete Kugeln fliessen

lassen, und das Gewicht der unten sich bildenden Tropfen bestimmt.

Guthrie stellt fest:

1. Einen Einfluss der Abflusszeit auf die Grösse des Tropfengewichts. Er findet gleich Hagen, dass mit wachsender Zuflussgeschwindigkeit das Tropfengewicht zunimmt.

2. Einen Einfluss der Krümmung der Kugel auf die Tropfengrösse. Die Tropfengrösse nimmt zu mit wachsendem Kugelradius.

3. Die Abhängigkeit der Tropfengrösse von der Natur der Flüssigkeit. Die veröffentlichten Werthe zeigen, dass die Tropfengewichte in naher Beziehung stehen zu den Capillaritätsconstanten a, doch findet keine genaue Proportionalität statt, da sich sehr regelmässige Abweichungen zeigen, welche nicht auf Fehlerquellen zurückzuführen sind.

(Siehe die Tabellen über die Tropfengewichte von Chlorcalcium- und Kaliumnitratlösungen.)

4. Die Abhängigkeit der Tropfengrösse von der Substanz der Kugel.

5. Die Abnahme des Tropfengewichts mit Zunahme der Temperatur.

6. Der Einfluss des umgebenden Mediums auf die Tropfengrösse.

Dies sind die wesentlichsten Punkte jener wichtigen Arbeit Guthrie's, auf die wir im weiteren Verlaufe dieser Arbeit wiederholt werden zurückkommen müssen.

Von der erwähnten Arbeit Duclaux' interessiren uns hier ebensowohl die Methode als die Resultate der Arbeit.

Duclaux hat die relativen Volumina und Gewichte von Tropfen bestimmt, welche von einer vertikalen dickwandigen Capillarröhre abtropfen, deren Radius leider nicht angegeben ist.

Duclaux geht von dem Satze aus, dass die Tropfengewichte proportional seien den Werthen der Oberflächenspannung a. Doch glaubt Duclaux, dass dieser Satz nur streng gültig wäre, wenn man sich für verschiedene Flüssigkeiten bei den Versuchen auch verschiedener vertikaler Röhren

bediene, und zwar: je grösser das Tropfengewicht einer Flüssigkeit ist, um so grösser muss auch nach Duclaux der Radius der anzuwendenden Röhre sein, an welcher die Bildung des Tropfens vor sich geht. Um diese Schwierigkeit umgehen zu können, sagt Duclaux:

„Mais il est plus commode et tout aussi sûr, de n'avoir qu'un seul compte-gouttes et de dresser en comparant ses indications avec celles que fournit la méthode des tubes capillaires, une table de corrections disant de combien les nombres de gouttes qu'il fournit diffèrent des nombres qu'il devrait fournir, si la similitude entre les gouttes existait à tous les degrès de l'échelle.“ (p. 84.)

Duclaux stellt sich eine solche Correctionstabelle her, und findet, dass eine Proportionalität von Steighöhe und Tropfenvolumen dann statt hat, wenn er von der in einem constanten Volumen enthaltenen Tropfenzahl um so mehr Tropfen subtrahirt, je grösser diese Tropfenzahl, d. h. je geringer die Cohäsion der Flüssigkeit ist. Bei einer Anzahl von 140 bis 260 Tropfen muss durchschnittlich auf eine Zunahme von je 10 Tropfen 1 Tropfen subtrahirt werden, während über 260 Tropfen hinaus auf ein Plus von je 20 Tropfen 1 Tropfen abzuziehen ist.

Duclaux bedenkt nicht, dass dieses Abziehen der Tropfen in geradem Widerspruche steht mit den Betrachtungen, von welchen er ausging, denn nach diesen hätte man erwarten sollen, dass gerade umgekehrt mit Zunahme der Tropfenzahl keine Subtraction, sondern eine Addition von Tropfen stattfinden musste!

Uebrigens zeigt sich, dass trotz dieser fehlerhaften Correction die von Duclaux veröffentlichten zahlreichen Tropfengewichte wässriger Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren den Produkten aus Steighöhe und specifischem Gewicht keineswegs genau proportional sind.

Es finden regelmässige, theils beträchtliche Abweichungen statt, deren Grund nach weiter unten folgenden Erörterungen nicht zweifelhaft bleiben wird.

3. Ueber den Beobachtungs-Apparat.

Mit grossem Vortheil habe ich mich bei meinen Untersuchungen, zu denen ich jetzt übergehe, desjenigen Apparates bedienen können, welcher bei der Bestimmung der Reibungsconstanten benutzt wurde und in den Ber. d. d. chem. Ges. 19, 874 beschrieben und abgebildet ist. Dieser Apparat gestattet die Bildung der Tropfen von Flüssigkeiten zu beobachten, welche unter constanten oder veränderlichen Drucken, bei einheitlicher oder verschiedener Temperatur abfliessen; er gestattet ferner, anstatt der zeitraubenden Feststellung der Tropfengewichte durch Abwägen, diese Gewichte zu bestimmen aus dem specifischen Gewichte und der Anzahl der in einem constanten Volumen befindlichen Tropfen, ohne dass dieses auf Kosten der Genauigkeit geschähe. Der Hauptvortheil, welchen dieser Apparat gewährt, besteht darin, dass seine Anwendung eine gleichzeitige Bestimmung der Reibungsconstanten und Tropfengewichte ermöglicht. Durch je einen Versuch war es möglich, beide Grössen gleichzeitig festzustellen. Je nach der Absicht, die Tropfenbildung an horizontalen oder vertikalen Röhren, an Kugeln oder an der Ebene zu untersuchen, hatte man nur nöthig, derartige Röhren oder kleine geeignete Apparate an der Ausflussmündung zu befestigen.

4. Beobachtungen an vertikalen Röhren. — Beziehungen der Tropfengewichte zu den Capillaritätsconstanten.

Anfangs hatte ich mich, dem Vorgange Quincke's folgend, dünnwandiger Capillaren mit kleinen Durchmessern bedient, doch erschien im Verlaufe der Versuche die Anwendung dickwandiger Capillaren mit grossen äusseren Durchmessern weitaus zweckmässiger.

Es wurde stets darauf gesehen, dass die untere Fläche, an welcher sich der Tropfen bildet, völlig rein war, dagegen wurde die äussere Seitenwand am unteren Ende vorsichtig

mit einer dünnen Fettschicht überzogen, damit kein Emporziehen der Flüssigkeit an dieser Wand stattfände. Auf die Herstellung der Fettschicht musste grosse Sorgfalt gerichtet werden: bei Wasser und Flüssigkeiten, welche das Fett nicht benetzen, durfte diese Schicht beliebige Dicke haben, nicht aber bei Alkoholen, höheren Fettsäuren und anderen Flüssigkeiten, welche das Fett benetzen oder lösen. Auch musste bei diesen Flüssigkeiten nach jedem Versuche darauf geachtet werden, ob die Fettschicht keinen Schaden erlitten hatte.

In den folgenden Versuchen bediente ich mich dreier, kreisförmig gebogener Capillarröhren, deren äusserer Durchmesser 6,05 Mm., 4,0 Mm. und 2,5 Mm. betrug.[1]) Ich werde diese Röhren mit A, B und C bezeichnen.

Zunächst wurden durch direkte Beobachtung von einer grösseren Zahl derselben Flüssigkeiten, welche mir zur Bestimmung der Steighöhen gedient hatten, die Anzahl der Tropfen bestimmt, welche in dem (constanten) Volumen $v = 7{,}960$ Ccm. meines Apparates enthalten waren, und zwar, wenn die Flüssigkeit unter dem constanten Drucke von 154 Cm. ausfloss. Die Versuche wurden an verschiedenen Tagen, nicht bei constanten Temperaturen angestellt. Doch wurde vor jeder Versuchsreihe die Tropfenzahl für Wasser bestimmt, und diejenige der übrigen Flüssigkeiten auf diese bezogen.

In Columne I der folgenden Tabelle findet sich die beobachtete Tropfenzahl, aus welcher sich leicht Tropfenvolumen und Tropfengewicht berechnen, in II findet sich das Produkt aus der mittleren Tropfenzahl von Wasser Zr und dem aus den obigen Tabellen berechneten Quotienten der Steighöhen von Wasser und der betreffenden Flüssigkeit $\frac{h_v}{h_r}$. D bezeichnet die Differenzen der beobachteteten und berechneten Werthe.

---

[1]) Der innere Durchmesser der Röhren betrug etwa 0,6—0,8 Mm. Die Tropfengrösse wurde durch geringe Abweichungen desselben nicht nachweisbar beeinflusst.

	Gew.-Proc. der wässr. Lös.	Röhre A $2r = 6{,}05$ Mm. I	D	II $Zr\frac{h_v}{h_r}$	Röhre B $2r = 4$ Mm. I	D	II	Röhre C $2r = 2{,}5$ Mm. I	D	II
Wasser . . .	—	90, 91, 92, 93 (Mittelw. = 91,25)	—	—	126, 127 (Mittelw. = 126,5)	—	—	168, 167, 169, 169 (Mittelw. = 168,25)	—	—
Aethylalkoh.	99,65	232	4	236	328	0,9	327,1	442	8,1	435,1
Isobutylalk.	100	235	0,9	234,1	—	—	—	—	—	—
Isoamylalkoh.	100	232	6,8	225,7	—	—	—	—	—	—
„	1	166	0,8	165,2	230	1,0	229,0	—	—	—
„	2,5	230,5	5,8	235,8	324	2,9	326,9	—	—	—
Propylalkoh.	10	198	0	188,0	257,5	3,2	260,7	340	6,7	346,7
„	30	246	3,4	242,6	335	1,6	336,6	—	—	—
„	50	239	0,1	238,9	331	0,3	331,3	—	—	—
„	70	232	0	232,0	319	2,7	321,7	—	—	—
Wasser . . .	—	93, 92,5, 91 (Mittelw. = 92,2)	—	—	—	—	—	—	—	—
Aethylalkoh.	20	169	0,6	168,4	—	—	—	—	—	—
„	40	209,5	0,9	208,6	—	—	—	—	—	—
„	60	215,5	5,2	220,7	—	—	—	—	—	—
„	80	222	4,4	226,4	—	—	—	—	—	—
Isobutylalkoh.	4	188,5	1,3	189,8	—	—	—	—	—	—
„	8	250,5	9,5	260,0	—	—	—	—	—	—
Wasser . . .	—	91,75, 91,75, 91,75 (Mittelw. = 91,75)	—	—	—	—	—	—	—	—
Ameisensäure	10	107,5	0,9	106,6	—	—	—	—	—	—
„	30	128,75	1,4	127,3	—	—	—	—	—	—
„	50	149	2,6	146,4	—	—	—	—	—	—
Wasser . . .	—	92, 93,5, 94 (Mittelw. = 93,25)	—	—	129, 127, 130, 130 (Mittelw. = 129)	—	—	172,5, 172, 173 (Mittelw. = 172,5)	—	—
Essigsäure .	10	125	1,1	123,9	174	2,5	171,5	225	4,4	229,4
„	30	160	1,4	158,6	223	3,4	219,6	298	4,4	293,6
„	50	182,5	0,9	183,4	253	0,9	253,9	339	0,5	339,5
„	70	205	3,5	208,5	284	4,7	288,7	388	1,9	386,1
Wasser . . .	—	92,5, 92, 92 (Mittelw. = 92,2)	—	—	—	—	—	—	—	—
Propionsäure	10	152	1,2	150,8	—	—	—	—	—	—
„	30	196,0	0,1	196,1	—	—	—	—	—	—

	Gew.-Proc. der wässr. Lös.	Röhre A $2r = 6{,}05$ Mm. I	D	II $Zr\frac{hv}{hr}$	Röhre B $2r = 4$ Mm. I	D	II	Röhre C $2r = 2{,}5$ Mm. I	D	II
Propionsäure	50	212,0	0	212	—	—	—	—	—	—
Wasser . . .	—	90,5 / 91 / 91 (Mittel = 90,8)	—	—	—	—	—	—	—	—
Buttersäure.	10	214	0,6	214,6	—	—	—	—	—	—
„	30	234	0,1	233,9	—	—	—	—	—	—
„	50	235	2,8	232,2	—	—	—	—	—	—
Wasser . . .	—	93 / 91 / 92 (Mittel. = 92)	—	—	—	—	—	—	—	—
Isobutters. .	5	173	1,2	171,8	—	—	—	—	—	—
„	10	227	1,9	228,9	—	—	—	—	—	—
„	15	237	1,8	238,8	—	—	—	—	—	—
„	20	243	3,5	246,5	—	—	—	—	—	—
Wasser . . .	—	92,5 / 92 / 92 (Mittel. = 92,2)	—	—	—	—	—	—	—	—
Isovalerians.	2	177	1,7	175,3	—	—	—	—	—	—
„	4	225	1,4	226,4	—	—	—	—	—	—

Aus der Tabelle ergiebt sich das für vertikale Röhren von den angegebenen Dimensionen geltende Gesetz:

Die Tropfenvolumina sind proportional den Steighöhen im capillaren Rohre, oder: die Tropfengewichte sind proportional den Produkten aus Steighöhe und specifischem Gewichte.

Es soll ausdrücklich hervorgehoben werden, dass ausser zwei bis drei Werthen, wo augenscheinlich auf unvollkommener Fettung der Seitenwände beruhende Fehler stattfanden, sämmtliche von mir beobachteten Werthe veröffentlicht wurden. Danach muss die gute Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werthen fast auffallend erscheinen. Bedenkt man, dass die grösste Abweichung kaum 4 Tropfen auf 100 beträgt, so kann wohl kein Zweifel an der strengen Gültigkeit obigen Satzes bestehen. Die geringen Abweichungen sind gewiss meist auf Kosten der verschiedenen Zähigkeit, resp. Ausflussgeschwindigkeit der

Flüssigkeiten zu setzen.[1]) Dass sich in der von Quincke veröffentlichten Tabelle[2]) meist keine genauere Proportionalität zeigt, liegt gewiss daran, dass die entsprechenden Beobachtungen von verschiedenen Forschern mit verschiedenen Flüssigkeiten bei ungleichen Temperaturen angestellt wurden. Wenn ferner bei Duclaux keine genaue Proportionalität stattfindet, so ist dies wohl auf den Umstand zurückzuführen, dass derselbe sich einer Röhre bediente, deren Durchmesser weit mehr betrug als 6 Mm. Es wird sich weiter unten zeigen, dass für solche Röhren, ebenso für die Kugeln, an welchen Guthrie seine Versuche anstellte, andere Verhältnisse gelten.

Werden die aus obigen Werthen der beobachteten Tropfenzahlen berechneten mittleren Tropfengewichte G durch den Röhrenumfang dividirt, so ergiebt sich für Wasser (spec. Gew. = 0,9983 gesetzt) bei der Temperatur 20,5°:

	$2r$	G	$\frac{G}{2r\pi}$ (Mmgrm.)
Röhre A	6,05 Mm.	0,08525 Grm.	4,487
„ B	4,0 „	0,06161 „	4,903
„ C	2,5 „	0,04606 „	5,865

[1]) Vielleicht gilt obiger Satz genau nur, wenn, wie bei meinen Versuchen, die Ausflussgeschwindigkeiten im Verhältniss der Reibungsconstanten stehen. Ueber den Einfluss der Ausflussgeschwindigkeit auf die Tropfengrösse siehe J. Traube, Ber. 19, 1679.

[2]) Quincke veröffentlicht Fortschr. d. Phys. 1865, 21, S. 108 die folgende Tabelle:

	Berechn. aus d. Gewichte d. Tropfen $\alpha\left(\frac{G}{2r\pi}\right)$	Beobacht. mit and. Method. α	
Wasser	9,421	8	Quincke
Glycerin	8,130	5,7; 6,8	Wilhelmy u. Mendelejeff
Buttersäure	3,690	2,807	Wilhelmy
Quecksilber	49,99	45,56—55,21	Quincke
Benzol	3,036	2,998	Wilhelmy
Terpentinöl	2,751	2,861	Frankenheim
Alkohol	2,509	2,509	
Essigäther	2,636	2,564	Wilhelmy
Essigsäure	2,884	2,973	Wilhelmy

Die Werthe sind auf Alkohol bezogen; die Beobachtungen an Tropfen sind sämmtlich von Quincke angestellt.

Hieraus folgt:

1. Der Quotient $\frac{G}{2r\pi}$ ist in Bezug auf obige Röhren für alle untersuchten Flüssigkeiten kleiner, als die Capillaritätsconstante $\alpha \cos \vartheta$.

2. Der Quotient $\frac{G}{2r\pi}$ nimmt für alle untersuchten Flüssigkeiten zu mit abnehmendem Röhrenradius.

Beide Sätze waren schon aus den Beobachtungen Hagen's und Quincke's abgeleitet.

Indem wir zunächst von der zuerst von Hagen aufgestellten und wieder verworfenen Gleichung $\frac{G}{2r\pi} = \cos \vartheta$ absehen, wollen wir prüfen, ob dessen zweite Gleichung $G + r^3 x = 2r\pi\alpha \cos \vartheta$ den Beobachtungen gerecht wird.

Wir finden, dass dies nicht der Fall ist. Verliert diese Formel schon ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit durch den Satz der Proportionalität von Tropfengewicht und Produkt aus Steighöhe und specifischem Gewichte, so ist sie als völlig unhaltbar zu verwerfen, da nach meinen Beobachtungen und Messungen die Höhe des Kugelsegments, welches nach Hagen beim Herabfallen des Tropfens haften bleibt, unzweifelhaft bei weitem grösser ist, als der nach jener Formel berechnete Werth. Hagen berechnet nach jener Formel für Wasser jene Höhe nahezu $= {}^1/_6 r$, während nach meinen weiter unten folgenden Messungen jene Höhe wenigstens den dreifachen Werth erreichen muss.

In der That, unterwerfen wir den Vorgang, welcher sich bei der Bildung der Tropfen abspielt, einer genaueren Analyse, so werden wir sehen, welchen Fehler Hagen bei der Erklärung seiner Beobachtungen macht.

Wenn Tropfen einer Flüssigkeit sich an vertikalen Röhren von verschiedenen Durchmessern bilden, so ist zunächst die Form der Tropfen von der Grösse des Röhrenradius abhängig. Für Wassertropfen, welche sich an Röhren bilden von sehr kleinen Durchmessern bis zu Durchmessern von etwa 3 bis 4 Mm., ist die Form mehr oder weniger

sphäroïdal (Fig. 1), für Röhren von etwa 6 Mm. Durchmesser bildet der Wassertropfen nahezu einen Cylinder mit nach unten convexen Grundflächen (Fig. 2), für Röhren mit grösseren Durchmessern nimmt der Tropfen eine mehr und mehr paraboloïdische Form an (Fig. 3). Es zeigt sich ferner, dass dieser Uebergang von sphäroïdaler in cylindrische, und von cylindrischer in paraboloïdische Form bei um so geringerem Röhrenradius erfolgt, je kleiner die Oberflächenspannung der betreffenden Flüssigkeit ist.

Verfolgen wir nun die Entstehung eines Tropfens, welcher sich in einem langen Zeitintervall, etwa innerhalb 1 bis 2 Minuten, an der horizontalen Endfläche einer vertikalen Röhre bildet, so machen wir dieselben Beobachtungen, welche bereits Hagen angiebt, und die weiter oben citirt wurden.

Um die Vorstellungen zu fixiren, sei angenommen, der Röhrenradius wäre so beschaffen, dass der Tropfen die in Fig. 2 abgebildete cylindrische Form besitze.



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Es überzieht sich zunächst die horizontale Röhrenwand mit einer nach unten convexen Flüssigkeitsschicht, deren Krümmung mehr und mehr zunimmt. Hat das so entstandene Segment eine gewisse Grösse erreicht, so findet keine Zunahme der Krümmung statt, vielmehr bilden sich an der Oberfläche des Segments nach und nach eine grössere Zahl concentrischer Schichten, welche in ihrer Gesammtheit die Form eines Cylinders mit nach unten convexen Grundflächen besitzen. Bei einer bestimmten Höhe des Cylinders ist zu beobachten, (siehe Hagen), wie sich in einigem Abstande von der Endfläche der Röhre eine Verengung in der Oberfläche bildet, (Fig. 4), wie diese Verengung mehr und mehr wächst, und von dieser Stelle aus eine Loslösung, ein Heruntergleiten der abtropfenden Flüssigkeitsmasse erfolgt. In dem Moment, wo der Tropfen sich losgelöst hat, sieht man, dass ein beträchtliches Segment von Flüssigkeit an der Röhrenwand haften geblieben ist, ein Segment, welches z. B. für Wasser nahezu halbkugelförmig ist. Die bedeutende Grösse dieses Segments wird nicht etwa erzeugt durch die während der

Loslösung des Tropfens zufliessende Flüssigkeitsmenge. Bei sehr langsamem Wasserzufluss habe ich leicht beobachten können, dass die Zeit, welche die Bildung eines solchen halbkugelförmigen Segmentes bedurfte, oft mehr als 20 Secunden betrug, während die Zeit vom Moment des Eintritts der Verengung bis zur völligen Löslösung des Tropfens selten mehr als 1 Secunde ausmachte.

Woher kommt es, dass ein Segment von so bedeutender Grösse haften bleibt?

Es ergiebt sich, dass jene erste Flüssigkeitsschicht, welche beim Ausfliessen der Flüssigkeit sich an der Röhrenwand bildet, nicht eben und horizontal sein kann, sondern gewölbt und nach oben concav sein muss. Infolgedessen wird ein gewisser Zug der Flüssigkeit nach oben ausgeübt, welcher erheblich grösser ist als die Wirkung der Gravitation; dieser Zug wird durch die sich an die erstere Schicht ansetzenden weiteren Schichten nicht vermindert, weil (bis zu einem gewissen, von der Natur der Flüssigkeit und der Grösse des Röhrenradius abhängigen Grade) die Grösse der Krümmung mit jeder folgenden Schicht zunimmt. Daher kommt es, dass die letzte Segmentschicht mit derselben Festigkeit an der Glaswand haftet, wie die erste. Der Grund der beträchtlichen Grösse des haftenbleibenden Segments ist daher in dem durch die stetig wachsende Krümmung der Oberfläche bedingten und nach oben gerichteten Zuge zu suchen. Ein Gleichbleiben dieses Zuges tritt erst dann ein, wenn keine Vermehrung der Krümmung mehr stattfindet, erst dann kann die Wirkung der der Cohäsion entgegenwirkenden Gravitation wesentlich in Betracht kommen, während die innerhalb des Segments befindlichen Flüssigkeitstheilchen so fest an der Glaswand haften, wie die Wandschicht im capillaren Rohre. Das Segment entspricht dieser Wandschicht wie auch andrerseits dem Steighöhenmeniscus in Capillarröhren. Es hat auf dem Gebiete der Tropfenerscheinungen eine grosse Bedeutung, und wird daher von mir mit einem eigenen Namen kurz als das Wandstück des Tropfens oder besser noch als der Meniscus des Tropfens bezeichnet werden.

Nach diesen Erörterungen erscheint der Vorgang der Tropfenbildung von selbst gegeben:

Das Tropfengewicht bezeichnet das Gewicht derjenigen Flüssigkeitsmenge, welche von der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche des Tropfen-Meniscus getragen werden kann. Diese Oberfläche ist es, an welcher die abtropfende Flüssigkeit herabgleitet, sie und nicht die ebene untere Röhrenfläche ist als die Trägerin der Tropfenmasse zu betrachten.[1])

Diese durch die Beobachtung gegebene Hypothese vermag auch allen denjenigen Erscheinungen gerecht zu werden, welche mit Hagen's Formeln im Widerspruche stehen.

(Schluss folgt.)

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Neunte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Homologen des Phenols;

von

F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg.

1. Oxytoluole $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$

a. Orthokresol.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde in Natronhydrat gelöst und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, um einen durch Destillation nicht zu beseitigenden, Gelbfärbung verursachenden, fremden Körper zu entfernen. Nach der Ausscheidung mit Salzsäure wurde das Kresol mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert und das Produkt nach dem Verdampfen des Aethers rectificirt. Das so gereinigte Ortho-

[1]) Weiter unten wird ein anderer experimenteller Beweis dieses Satzes erbracht werden.

kresol siedete bei 189° bei 745 Mm. Druck. Nach dem Erkalten bleibt das Orthokresol lange im flüssigen Zustande, erstarrt dann aber zur völlig farblosen krystallinischen Masse, welche bei 31° schmilzt.

Die Verbrennung wurde wie bei allen folgenden Körpern, mit Ausnahme des Orcins, in freiem Sauerstoff ausgeführt. Bei dem Ortho- und Parakresol, sowie beim Thymol wurde ihre Eigenschaft, lange im unterkalteten Zustande zu verharren, benutzt, um sie in flüssiger Form zu verbrennen. Eine direkte Bestimmung der beim Erstarren frei werdenden Wärme liess den Wärmewerth der festen Verbindung aus dem für den flüssigen Zustand ermittelten ableiten.

Die Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

Wärmewerth des flüssigen Orthokresols

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8176	883 008
2.	8170	882 360
3.	8181	883 548
Mittel	8176	883 008
Bildungswärme[1]		50 992

Zur Ermittelung der Erstarrungswärme bedienten wir uns unseres gewöhnlichen Calorimeters. Die Substanz wurde, in Mengen bis zu 50 Grm., in einem dünnwandigen, grossen Reagensrohr, welches oben ausgezogen und durch Anschmelzen eines engen Rohres verlängert war, in das Calorimeter eingeführt. Nachdem die flüssige Substanz durch längeres Verweilen des Rohres im Calorimeter auf die Temperatur des Calorimeterwassers gebracht war, wurde ein winziges, kaum sichtbares Krystallfragment, welches zu dem Behufe an einem feinen Glasfaden befestigt war, in die Flüssigkeit eingeführt, wodurch die Erstarrung momentan begann und in kürzester Frist beendigt war. Die Beobachtungen der durch das Freiwerden der Schmelzwärme bewirkten Temperaturveränderung des Calorimeterwassers erfolgte unter denselben Cautelen, wie bei der Ausführung einer Verbrennung. Wir nehmen unsere Messungen zwischen 17° und 18° vor, es ergeben daher unsere Beobachtungen

[1]) C = 94 Cal, H_2 = 69 Cal.

der Erstarrungswärme nicht die wirkliche Schmelzwärme, sondern die Differenz des Energieinhaltes zwischen den flüssigen und festen Körpern von gleicher, zwischen 17° und 18° liegender, Temperatur. Da wir hier den Wärmewerth der festen Verbindungen von 17° aus dem für flüssige Verbindungen bei 17° ermittelten Werthe ableiten wollen, so kommt es uns nur auf die hier obwaltende Differenz des Energieinhaltes an, und diese ermitteln wir nach unserer Methode.

Angewandt wurde 46,188 Grm. flüssiges Orthokresol und dies gab in drei Versuchen die Erstarrungswärme bei 17°:

	Erstarrungswärme pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	−30,25	−3267
2.	−28,98	−3288
3.	−30,03	−3243
Mittel	−30,09	−3250

Hiernach wird der Wärmewerth des festen Orthokresols pro Molekül 883008 − 3250 = 879758 cal. und seine Bildungswärme 54242 cal.

b. Metakresol.

Aus dem von Kahlbaum bezogenen Präparat wurde durch mehrfaches Rectificiren der grössere, zwischen 201° und 202° siedende Antheil abgesondert und für die Bestimmungen des Wärmewerthes verwandt. Letztere ergaben:

Wärmewerth des Metakresols (flüssig)	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8189	882252
2.	8159	881172
3.	8143	879444
Mittel	8157	880956
Bildungswärme		53044

c. Parakresol.

Schwachgelb gefärbt, von Kahlbaum bezogen, wurde, um die Gelbfärbung zu beseitigen, zweimal rectificirt. Der

Siedepunkt lag dann zwischen 198° bis 199° unter einem Druck von 755 Mm. Schmelzpunkt 35° bis 36°. Das Parakresol zeigt dieselbe Eigenschaft wie das Orthokresol, bei niederer Temperatur lange flüssig zu bleiben. Es wurde daher, wie bei der Orthoverbindung angegeben, im unterkalteten Zustande verbrannt.

Wärmewerth des flüssigen Parakresols.

	pro Grm. cal.	pro Grm.Mol. cal.
1.	8198	885 384
2.	8183	883 764
3.	8152	880 416
4.	8182	883 656
5.	8162	881 496
Mittel	8175	882 900
Bildungswärme		51 100

Zur Bestimmung der Erstarrungswärme wurden 50,410 Grm. Substanz von 17° verwandt, es ergab sich dabei:

Erstarrungswärme

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	—22,87	—2470
2.	—22,67	—2448
Mittel	—22,77	—2459

Darnach wird der Wärmewerth des festen Parakresols 882 900 — 2459 = 880 441 cal. und seine Bildungswärme 53559 cal.

Durch die Verbrennung des Ortho- und Parakresols im flüssigen, unterkalteten Zustande haben wir den Vortheil erreicht, den Wärmewerth der drei Isomeren bei gleichem Aggregatzustande mit einander vergleichen zu können. Wir fanden für das Molekül der drei Verbindungen im flüssigen Zustande bei 17°:

Orthokresol	883 008 cal.
Metakresol	880 956 „
Parakresol	882 900 „

Es treten hier ähnliche kleine Differenzen auf, wie sie früher von uns bei den Di- und Trioxybenzolen[1]) beobachtet

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 467.

worden sind. Die Abweichungen sind aber hier wie dort so klein, dass sie höchst wahrscheinlich auf Zufälligkeiten zurückzuführen sind. Es wird dies fast zur Sicherheit erhoben, da die geringfügigen Differenzen sich nicht in gleicher Richtung geltend machen, denn bei den Dioxybenzolen besitzt nach unseren Beobachtungen die Metaverbindung den höchsten Wärmewerth, während dieser hier bei der Orthoverbindung zu finden ist. Wir folgern daher:

Der Wärmewerth der nur durch Stellungsisomerie verschiedenen Körper ist gleich.

Ortho- und Parakresol haben nach Berthelot[1]) ausserdem gleiche Lösungs- und Neutralisationswärme.

d. Metadioxytoluol, Orcin $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$.

Das von Trommsdorff erhaltene Rohmaterial bildete ein Gemenge von farblosen, gelblichen und röthlichen Krystallen. Ausgesuchte farblose Krystalle schmolzen bei 58°. Das Material wurde in einer Retorte im Kohlensäurestrom bei 140° erhalten, so lange noch Wasser überging. Bei gesteigerter Temperatur destillirte das Orcin als wasserhelle, schon im Halse der Retorte farblos krystallinisch erstarrende Masse, die durch vorsichtiges Erhitzen des Retortenhalses in die Vorlage getrieben wurde. Der Schmelzpunkt des reinen wasserfreien Orcins lag bei 86°.

Die Verbrennung erfolgte mit Kaliumchlorat. Sie ergab:

Wärmewerth des Orcins.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	6642 . . .	823 608
2.	6673 . . .	827 452
3.	6644 . . .	823 856
4.	6647 . . .	824 228
Mittel	6651 . . .	824 724
Bildungswärme	. . .	109 276

Vergleichen wir diesen Werth mit dem Mittelwerth der beiden festen Kresole, so ergiebt sich, dass der Wärmewerth

[1]) Compt. rend, **101**, 687; Centr. **1885**, S. 851.

durch den Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe um 55376 cal. verringert wird. Für die analogen Benzolverbindungen[1]) hatten wir als Mittelwerth der durch diese Reaction bewirkten Wärmetönung —53,6 Cal. gefunden.

2. Oxyxylole $C_6H_3(OH)\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$.

Die drei folgenden Xylenole stammen aus der chemischen Fabrik von Langfeld und Reuter, Bramow bei Rostock. Sie erwiesen sich bei der Prüfung als sehr rein.

a. Orthoxylenol.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte das Präparat den Schmelzpunkt 61,5°. Die festen Xylenole unterscheiden sich von den festen Kresolen dadurch, dass sie sich im geschmolzenen Zustande nicht unterkalten lassen, sondern unmittelbar aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen. Die Verbrennung konnte daher nur mit der festen Substanz vorgenommen werden. Ein in den Asbestdocht des Lämpchens eingeschobener Platindraht diente zur Verflüssigung der angewandten Substanz.

Wärmewerth des festen Orthoxylenols.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8491	1035 902
2.	8486	1035 292
3.	8475	1033 950
4.	8476	1034 072
5.	8492	1036 024
6.	8503	1037 366
Mittel	8487	1035 431
Bildungswärme		61 566

b. Metaxylenol. (1. 3. 4).

Das flüssige Präparat siedete ganz constant bis zum letzten Tropfen zwischen 203,5° und 204,5° bei einem Baro-

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 471.

meterstand von 752 Mm. Von Jacobsen[1]) wird der Siedepunkt zu 211,5°, von Lako zu 206,5° bis 208,5° und von Wroblewski zu 214,2° angegeben.

Wärmewerth des flüssigen Metaxylenols.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8464	1032 608
2.	8489	1035 658
3.	8541	1042 002
4.	8559	1044 198
5.	8512	1038 464
6.	8518	1039 196
7.	8462	1032 864
Mittel	8506	1037 499
Bildungswärme		59 501

c. Paraxylenol.

Schöne weisse Nadeln, Schmelzpunkt 74,5°. Die Verbrennung wurde wie bei dem Orthoxylenol angegeben ausgeführt.

Wärmewerth des festen Paraxylenols.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8460	1032 120
2.	8536	1041 392
3.	8513	1038 586
4.	8486	1035 292
5.	8466	1032 852
6.	8472	1033 584
Mittel	8489	1035 688
Bildungswärme		61 362

Ortho- und Paraxylenol stimmen genau untereinander überein, der etwas höhere Werth des Metaxylenols ist auf den flüssigen Aggregatzustand zurückzuführen. Die oben aufgestellte Behauptung, dass die Stellungsisomerie keine Verschiedenheit des Wärmewerthes bedinge, findet also hier ihre Bestätigung.

[1]) Ber. 11, 24.

3. Oxycumole $C_6H_2(OH)\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$.

Pseudocumenol $C_6H_2{}^{1}(OH)\begin{cases}CH_3 & (2.)\\CH_3 & (4.)\\CH_3 & (6.)\end{cases}$

Dasselbe wurde von uns dargestellt. Die dazu benutzte Pseudocumolsulfonsäure war von Langfeld und Reuter bezogen. Das trockne Natriumsalz derselben wurde mit der doppelten Menge Kalihydrat in einer Nickelschale unter fortwährendem Umrühren mässig erhitzt, bis die ganze Masse zu einer homogenen Schmelze zusammengeflossen war. Durch vorsichtige Regulirung der Wärme und ununterbrochenes Rühren wurde eine weitergehende Zersetzung so viel wie möglich vermieden. Die Schmelze wurde etwa 10 Minuten lang im Fluss erhalten, da vorläufige Versuche uns gezeigt hatten, dass die Reaction bei kürzerer Einwirkung sehr unvollkommen verlaufe. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure übersättigt. Es schieden sich dabei braune Oeltropfen aus und die Flüssigkeit, welche sich bei der Neutralisation stark erwärmt hatte, erstarrte nach dem Erkalten zu einem lockeren Krystallbrei. Das Ganze wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat behandelt, um etwa gebildete Carbonsäure zu entfernen, worauf der Aether abdestillirt wurde. Das zurückbleibende Oel wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei das Pseudocumenol theils in der Kühlröhre, theils im Destillat sich in weissen, nadelförmigen Krystallen abschied.

Das Pseudocumenol bildet schöne weisse, nadelförmige Krystalle, welche bei 69° schmelzen und, ohne Unterkaltung zu zeigen, bei sinkender Temperatur sofort erstarren.

Die Verbrennung wurde im kurzhalsigen Lämpchen, unter Einführung eines Platindrahtes in den Asbestdocht, ausgeführt.

Wärmewerth des festen Pseudocumenols.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8795	1196 120
2.	8714	1185 104
3.	8773	1193 128
Mittel	8761	1191 451
Bildungswärme		68 549

4. Oxycymole $C_6H_3(OH)\diagup\!\!\diagdown^{CH_3}_{C_3H_7}$

a. Carvacrol, Ortho-Isopropylmethylphenol.

Das benutzte Präparat wurde in der Fabrik von Kahlbaum für unsere Untersuchungen dargestellt. Die ganze Menge der Flüssigkeit siedete constant zwischen 230° und 231° bei einem Barometerstande von 754 Mm. Nach Kekulé und Fleischer[1] ist der Siedepunkt des Carvacrols 232° bis 235°.

Wärmewerth des flüssigen Carvacrols.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	9092	1354 800
2.	9048	1357 200
3.	9053	1357 950
4.	9005	1351 050
5.	9061	1359 150
6.	9020	1353 000
7.	9015	1352 250
8.	9021	1353 150
Mittel	9032	1354 819
Bildungswärme		68 181

b. Thymol, Meta-Isopropylmethylphenol.

Thymol ist bereits vor längerer Zeit von uns mit Kaliumchlorat verbrannt.[2] Da die damals gefundene Zahl, 1328400 cal. für festes Thymol, von der für Carvacrol

[1] Ber. 6, 1088.
[2] Dies. Journ. [2] 31, 305.

gefundenen weiter abweicht, als dies bei der Isomerie beider Körper zu erwarten war, so haben wir die Bestimmung durch Verbrennen in freiem Sauerstoff wiederholt. Der Versuch bestätigte unsere Vermuthung. Die früher ermittelte Zahl ist zu niedrig. Die Ursache der Abweichung liegt höchst wahrscheinlich darin, dass bei der Verbrennung mit Kaliumchlorat eine geringe Menge von Thymol unverbrannt in den entweichenden Gasen abgedunstet ist.

Die Verbrennung des Thymols wurde, um einen unmittelbaren Vergleich mit dem Carvacrol zu ermöglichen, im geschmolzenen, unterkalteten Zustande ausgeführt. Das Thymol zeigt die Eigenschaft, im unterkalteten Zustande zu verharren, auf höchst ausgezeichnete Weise. Die kalte, geschmolzene Masse kann stark bewegt, erschüttert, mit einem Glasstabe gerührt oder mit fremden Körpern, Asbest, gemischt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, sobald aber der kleinste, mit dem Auge kaum wahrnehmbare Thymolkrystall eingeführt wird, erstarrt das Ganze plötzlich, unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einer Masse von farblosen Krystallen. Es giebt keinen Körper, welcher sich für die Demonstration des Phänomens der Unterkaltung so gut eignet, wie das Thymol.

Das von uns benutzte Thymol bestand aus prachtvollen, trocknen, farblosen Krystallen aus der Fabrik von Schimmel und Comp. (Leipzig). Der Schmelzpunkt dieser absolut reinen Krystalle liegt bei 51,5°.

Wärmewerth des flüssigen Thymols.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	9097	1355 550
2.	9087	1355 550
3.	9033	1354 950
4.	9028	1354 200
5.	9025	1353 750
6.	8997	1349 550
7.	9021	1353 140
Mittel	9025	1353 750
Bildungswärme		69 250

Der Wärmewerth auch dieser beiden Isomeren ist daher gleich.

Die Erstarrungswärme des Thymols bei 17° wurde auf gleiche Weise ermittelt, wie bei den Kresolen angegeben. Um eine Controlle für die Genauigkeit der Beobachtungen zu haben, wurden zwei Versuchsreihen mit ganz verschiedenen Mengen von Substanz ausgeführt. In der ersten (Versuch 1 bis 3) wurde 8,8986 Grm., in der zweiten (Versuch 4 und 5) wurde 42,786 Grm. Thymol verwandt.

Erstarrungswärme des Thymols bei 17°

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	25,46	3819
2.	24,99	3749
3.	25,32	3798
4.	24,90	3735
5.	24,94	3741
Mittel	—25,12	—3768

Hiernach wird der Wärmewerth des festen Thymols von 17° 1353 750 — 3768 = 1349 982 cal. und seine Bildungswärme 73018 cal.

Carvol $C_{10}H_{14}O$.

Obgleich nicht zu den Phenolen gehörig, so möge doch das Carvol, so lange seine Constitution nicht bekannt ist, hier seinen Platz finden. Das Studium desselben bietet besonderes Interesse, da es so leicht in das ihm gleich zusammengesetzte Carvacrol übergeht, und da bei dieser Umwandlung, nach Beobachtungen von Kekulé und Fleischer[1]), eine gewaltsame Wärmeentwicklung erfolgt. In der Fabrik von Schimmel und Comp. dargestelltes, fast reines Carvol wurde nach dem Verfahren von Varrentrapp in die krystallisirte Schwefelwasserstoffverbindung übergeführt und diese, nach gründlichem Waschen mit Alkohol, mit alkoholischem Kali zersetzt. Die Zersetzung geht unter bedeutender Wärmebindung vor sich, die Flüssigkeit kühlt sich dabei stark ab. Die Abscheidung des grösseren Theiles des Carvols erfolgte direkt auf Zusatz der alkoholischen Kalilösung, der Rest wurde durch Vermischen mit Wasser gewonnen. Das vom Wasser getrennte Oel wurde mit Chlorcalcium entwässert und destillirt.

[1]) Ber. 6, 1088.

Hierbei zeigte sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff. Das Destillat wurde mit Kalilösung geschüttelt, um Reste der noch vorhandenen Schwefelverbindungen zu entfernen. Da hierbei ein grosser Theil des Carvols sich in eine emulsionsartige, nicht von der Flüssigkeit zu trennende, Masse verwandelte, so wurde das Ganze mit Aether ausgeschüttelt, und das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Carvol mit Chlorcalcium von neuem entwässert und destillirt. Das Destillat hatte einen ganz reinen Geruch, sein Siedepunkt lag constant zwischen 223° und 224° bei einem Barometerstande von 756 Mm.

Wärmewerth des Carvols

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	9181	1377 150
2.	9150	1372 500
3.	9135	1370 250
4.	9203	1380 450
5.	9155	1373 250
Mittel	9165	1374 750
Bildungswärme		48 250

Die Bildung des Carvacrols aus seinen Elementen lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$C_{10}, H_{14}, O = C_6H_3(OH)CH_3C_3H_7$ . . . +68 181 cal.

Dagegen ist die Bildung des Carvols:

$C_{10}, H_{14}, O = C_{10}H_{14}O$ . . . . . +48 250 cal.

Es müssen daher bei der Umwandlung des Carvols in Carvacrol rund 20000 cal. frei werden.

Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der Details aller Versuche. Die Bedeutung der Ueberschriften der Columnen ergiebt sich aus dem Bd. 33, S. 254 Gesagten. Es sei darauf hingewiesen, dass die Verbrennungen bei den Phenolen durchgehends weit rascher verliefen, als bei dem Benzol. Die durchschnittliche Verbrennungsdauer (n) betrug hier bei 53 Beobachtungen 26 Minuten. Das Auftreten von freiem Wasserstoff unter den Produkten der Verbrennung konnte in keinem einzigen Falle constatirt werden, dagegen fehlte Kohlenoxyd nie, seine Menge war zwar nicht beträchtlich, immerhin aber doch berücksichtigenswerth.

Versuche-Nr.	t pp.	v pp.	ϑ_1 pp.	ϑ_n pp.	n	$\sum_1^{n-1}\vartheta\tau$	t' pp.	v' pp.	$\Sigma\Delta t$ pp.	Correction für Kohlenoxyd cal.	Correction für Wasserdampf cal.	Kohlensäure im Ganzen Grm.	Verbrannte Substanz Grm.	Gewichtsverlust des Lämpch. Grm.	Wärmew. von 1 Grm. Substanz cal.
						Ortho-Kresol (flüssig)									
1	130,1	0,244	131,5	318,7	25	6046	318,3	−0,100	+0,58	14,5	11,5	1,9621	0,6879	0,6882	8176
2	162,7	0,233	163,9	338,4	32	8510	338,0	−0,078	+1,17	11,0	12,4	1,8234	0,6393	0,6410	8170
3	112,7	0,300	114,3	303,3	23	5081	303,0	−0,067	+1,69	11,0	13,3	1,9674	0,6898	0,6940	8181
						Meta-Kresol									
1	146,2	0,200	147,3	409,2	47	14227	407,7	−0,278	−4,55	22,3	38,1	2,8119	0,9859	0,9865	8169
2	141,9	0,200	143,0	382,2	27	7702	381,4	−0,200	−1,50	14,4	25,2	2,5380	0,8896	0,8902	8159
3	130,2	0,222	131,4	356,3	43	11374	355,4	−0,178	−1,16	18,0	28,5	2,3920	0,8386	0,8373	8143
						Para-Kresol (flüssig)									
1	124,7	0,144	125,5	328,5	67	17117	327,5	−0,211	−6,08	21,4	35,1	2,2023	0,7720	0,7715	8198
2	152,0	0,155	152,9	328,4	30	7853	327,3	−0,189	−2,28	9,8	19,4	1,8691	0,6553	0,6577	8183
3	148,3	0,144	149,0	326,4	31	7923	325,2	−0,200	−2,45	13,2	9,8	1,8960	0,6647	0,6681	8152
4	167,6	0,200	168,7	332,9	27	7063	332,3	−0,111	+0,16	12,2	8,2	1,7224	0,6039	0,6060	8182
5	140,5	0,189	141,5	318,3	27	6628	317,4	−0,155	−1,04	11,3	15,1	1,8736	0,6569	0,6588	8162
						Ortho-Xylenol									
1	136,6	0,167	137,5	317,1	20	4420	316,2	−0,167	−0,22	7,7	21,8	1,8434	0,6388	0,6440	8491
2	125,7	0,189	126,6	310,6	21	4581	309,7	−0,155	−0,07	8,4	19,9	1,8872	0,6541	0,6627	8486
3	117,7	0,200	118,8	323,6	21	4876	322,5	−0,189	−0,79	10,0	21,9	2,1106	0,7315	0,7367	8475
4	137,6	0,189	138,6	319,7	28	6600	318,9	−0,144	−0,17	11,3	26,2	1,8638	0,6460	0,6539	8476
5	152,0	0,278	153,6	362,7	30	7742	362,3	+0,011	+3,97	10,4	28,1	2,1038	0,7292	0,7331	8492
6	137,0	0,322	138,7	398,9	33	9564	398,3	−0,022	+4,64	6,2	31,6	2,1053	0,7297	0,7330	8503

Versuchs	τ	v	ϑ_1	ϑ_n	n	$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	τ'	v'	$\Sigma \Delta t$	Correction für Kohlenoxyd	Correction für Wasserdampf	Kohlensäure im Ganzen	Verbrannte Substanz	Gewichtsverlust des Lämpch.	Wärmew. von 1 Grm. Substanz
	pp.	pp.	pp.	pp.			pp.	pp.	pp.	cal.	cal.	Grm.	Grm.	Grm.	cal.
							Meta-Xylenol								
1	97,0	0,111	97,6	301,7	43	9557	300,4	−0,222	− 4,39	18,0	51,3	2,1558	0,7472	0,7488	8464
2	124,1	0,133	124,9	340,8	29	7533	339,3	−0,289	− 4,31	10,8	32,2	2,2516	0,7833	0,7875	8489
3	128,3	0,178	129,2	415,4	29	8879	413,1	− 0,411	− 5,04	13,4	32,4	2,9669	1,0283	1,0343	8541
4	161,1	0,189	162,2	375,7	44	12853	374,1	−0,255	− 4,23	13,6	49,1	2,2231	0,7705	0,7740	8559
5	165,6	0,344	167,5	360,6	25	6984	360,3	− 0,067	+ 2,04	10,3	27,0	1,9556	0,6778	0,6805	8512
6	142,2	0,267	143,7	341,2	19	4849	340,5	−0,111	+ 0,51	7,0	20,4	2,0109	0,6970	0,7029	8518
7	142,8	0,311	144,5	317,0	35	8976	316,8	−0,044	+ 2,29	11,3	39,0	1,7384	0,6094	0,6093	8462
							Para-Xylenol								
1	145,3	0,189	146,3	327,3	20	4679	326,5	−0,144	+ 0,09	8,2	19,2	1,8605	0,6448	0,6522	8460
2	145,4	0,100	146,0	335,3	20	4666	334,0	−0,244	− 1,65	7,3	21,1	1,9457	0,6744	0,6800	8536
3	129,5	0,178	130,5	318,9	21	4621	317,9	−0,189	− 0,40	9,1	19,0	1,9291	0,6686	0,6735	8513
4	148,2	0,133	149,0	307,6	33	7376	306,3	−0,244	− 2,07	10,3	31.3	1,6580	0,5729	0,5730	8486
5	114,8	0,289	116,4	289,0	16	3087	288,6	−0,067	+ 1,65	10.8	14,7	1,7564	0,6088	0,6190	8466
6	142,9	0,255	144,3	324,5	21	4908	323,2	−0,233	− 0,44	11,9	22,2	1,8573	0,6437	0,6513	8472
							Pseudocumenol								
1	377,7	0,544	380,6	555,8	19	8563	557,1	+0,211	+ 3,91	13,7	21,1	1,7127	0,5882	0,5907	8795
2	321,4	0,778	325,6	518,0	23	9519	520,1	+0,378	+12,76	15,5	19,6	1,8127	0,6225	0,6268	8714
3	316,6	0,389	318,8	468,6	17	6349	469,0	+0,067	+ 3,74	11,5	20,3	1,4650	0,5031	0,5038	8773

Carvacrol

1	255,1	0,311	256,8	414,1	18	5987	414,1	0,000	+2,22	12,5	21,8	1,5222	0,5189	0,5198	9032
2	259,8	0,322	261,5	411,9	16	5926	411,9	0,000	+1,96	5,2	19,7	1,4518	0,4949	0,4976	9048
3	215,3	0,500	218,1	439,7	20	6974	439,9	+0,044	+3,91	9,8	26,9	2,1280	0,7254	0,7287	9053
4	292,5	0,355	294,5	510,8	22	8971	510,9	+0,011	+3,17	8,4	18,1	2,0909	0,7128	0,7160	9005
5	228,5	0,233	229,8	452,1	21	7298	451,6	−0,100	+0,66	10,3	29,7	2,1656	0,7382	0,7425	9061
6	205,2	0,133	205,9	443,1	22	7239	442,0	−0,222	−1,64	9,4	32,5	2,3439	0,7990	0,8012	9020
7	193,0	0,244	194,3	444,8	21	6907	443,4	−0,133	+0,36	7,6	21,3	2,4462	0,8339	0,8360	9015
8	205,2	0,244	206,6	432,5	24	7748	431,9	−0,100	+1,98	7,2	28,4	2,2049	0,7516	0,7528	9021

Thymol (flüssig)

1	243,9	0,222	245,1	452,3	22	7654	451,7	−0,111	+0,66	9,1	26,2	2,0230	0,6896	0,6907	9037
2	273,2	0,211	274,8	494,7	22	8579	493,9	−0,133	+0,03	5,5	26,3	2,1564	0,7351	0,7405	9037
3	209,9	0,233	211,2	483,7	22	7292	483,1	−0,111	+0,52	8,4	28,3	2,1745	0,7413	0,7417	9033
4	278,0	0,178	279,0	477,1	19	7090	476,4	−0,122	+0,07	6,0	21,2	1,9392	0,6611	0,6648	9028
5	108,9	0,178	109,9	366,8	29	7284	365,9	−0,178	−0,88	8,1	35,6	2,5277	0,8617	0,8650	9025
6	139,0	0,211	140,2	364,8	25	6342	364,2	−0,111	+0,81	7,3	23,9	2,1991	0,7497	0,7533	8997
7	147,4	0,244	148,8	386,4	28	7763	386,1	−0,067	+1,74	11,3	29,5	2,3141	0,7889	0,7921	9021

Carvol

1	139,1	0,289	140.7	391,0	21	5735	390,6	−0,078	+1,58	6,0	23,8	2,4009	0,8165	0,8211	9181
2	112,7	0,255	114,1	323,2	19	4323	322,9	−0,044	+1,42	6,7	20,8	2,0061	0,6839	0,6877	9150
3	172,3	0,244	173,6	379,2	18	4944	379,0	−0,055	+1,33	8,6	24,6	1,9785	0,6745	0,6752	9135
4	187,8	0,155	188,6	393,1	20	5867	392,5	−0,111	−0,02	11,5	25,6	1,9676	0,6707	0,6788	9203
5	181,9	0,311	183,6	389,4	22	6353	388,9	−0,089	+1,74	11,8	26,1	1,9737	0,6728	0,6750	9155

Zehnte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Phenolen.

Vergleichen wir die in vorstehender Abhandlung nachgewiesenen Verbrennungswärmen der höheren Homologen des Phenols mit dem früher gefundenen Wärmewerth des Phenols[1]), so ergiebt uns die Differenz derselben den Werth der substituirenden Methylgruppen, oder den Werth der Gleichung: $x = -H + CH_3$.

Da die Schmelzwärme des Phenols, nach den Untersuchungen von Pettersson[2]), 2343 cal. beträgt, so können wir den Wärmewerth der flüssigen Verbindung aus dem der festen ableiten, und somit die festen Körper mit festem und die flüssigen mit flüssigem Phenol vergleichen. Zum Vergleich mit dem Orcin haben wir das Resorcin, dessen Verbrennungswärme sich in unserer Arbeit über die Oxybenzole (siebente Abhandlung) findet.[3])

	Wärmewerth cal.	Diff. gegen Phenol von gleich. Aggregatzust. cal.
Phenol fest	723 659	—
„ flüssig	726 002	—
Ortho-Kresol flüssig . . .	883 008	157 006
„ „ fest	879 758	156 099
Meta-Kresol flüssig . . .	880 956	154 954
Para-Kresol flüssig . . .	882 900	156 898
„ „ fest	880 441	156 782
Orcin fest	824 724	153 944
Ortho-Xylenol fest . . .	1035 434	155 888 . 2
Meta-Xylenol flüssig . .	1037 499	155 748 . 2
Para-Xylenol fest . . .	1035 638	155 989 . 2
Pseudocumenol fest . . .	1191 451	155 931 . 3
Carvacrol flüssig	1354 819	157 204 . 4
Thymol flüssig	1353 750	156 937 . 4
„ fest	1340 982	156 581 . 4
	Mittel	156 356

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 464.
[2]) Das. **24**, 161.
[3]) Das. **33**, 467.

Der Werth x in obiger Gleichung wird daher:

$$-H + CH_3 = + 156\,356 \text{ cal.}$$

Dieser Werth stimmt aber völlig überein mit dem Werth 156 168 cal., welchen wir früher (fünfte Abhandlung)[1]) für die Homologen des Methylalkohols, auf Grundlage des Wärmewerthes der zugehörigen Säuren abgeleitet haben.

In den Phenolen, bis zu den Xylenolen, haben wir die Substitution der Methyle im Benzolkern. Da diese Substitution dieselbe Vermehrung des Wärmewerthes bedingt, wie die Substitution des Methyls in der Alkoholreihe, so ergiebt sich aber auch, dass diejenigen Isomere des Phenols, bei welchen die Substitution in den Seitenketten erfolgt ist, gleichen Wärmewerth besitzen müssen, wie diejenigen, bei denen die Substitution im Kern erfolgt ist. So müssen z. B. die Aethylphenole $C_6H_4\langle^{OH}_{C_2H_5}$ gleichen Wärmewerth haben wie die Xylenole $C_6H_3(OH)\langle^{CH_3}_{CH_3}$ u. s. w.

Die beiden letzten Glieder der obigen Phenolreihe, das Carvacrol und das Thymol, unterscheiden sich von den vorhergehenden durch den Eintritt der Isopropylgruppe $-CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$. Da hier dieselbe Wärmetönung erfolgt, wie beim Eintritt von drei einzelnen Methylgruppen in den Kern, und da diese gleich ist der Substitution in der normalen Reihe, so folgt hieraus auch, dass der Wärmewerth der Isoverbindungen dem der normalen Verbindungen gleich sein müsse.

Leipzig, im Juli 1886.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 420.

Ultramarinblau auf nassem Wege;

von

F. Knapp.

(Fortsetzung.)

Schon in der vorigen Mittheilung[1]) ist die mitunter auffallende Unsicherheit hervorgehoben worden, welcher man bei der Umwandlung der Ultramarinmutter in Blau auf nassem Wege zuweilen begegnet. Sie beweist, dass das Auftreten des Blau noch von weiteren Bedingungen abhängt, als die bis jetzt erkannten, — Bedingungen, die sich zuweilen ohne Zuthun von selbst erledigen, zuweilen aber unversehens auftreten und, weil unerfüllt, sich störend geltend machen.

Es ist inzwischen gelungen, noch einige für das Ergebniss entscheidende Bedingungen zu erkennen und aufzufinden, die ich hiermit nachtrage.

Die Mischung zu Ultramarinmutter geht beim Glühen durch Gelb in den schön braunen Ton über, der das Kennzeichen der Gare ist, der Fähigkeit, sich auf nassem Wege blau zu färben. Es können nun in dieser Beziehung starke Täuschungen unterlaufen, wenn durch irgend Undichtheit der Gefässe sich Gelegenheit zum Eindringen der Luft, zur Oxydation ergiebt. Die bereits eingetretene normale braune Farbe des Kuchens (Glühproduktes) geht alsdann wieder zurück in Gelb, in ein Gelb, welches von dem normalen in Braun übergehenden nicht wohl zu unterscheiden ist. So, durch Schwinden der glühenden Mischung, die sich dann etwas von Wand und Boden des Tiegels loszieht, so dass Luft eindringen kann; so hinterlassen Risse, die der Tiegel im Feuer zieht, ihr Abbild in gelben Streifen auf braunem Grund. Solche durch Oxydation gelb gewordene Proben sind verloren und nicht zu verbessern. Das Aufkitten des Tiegeldeckels mit Thon, bis auf eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Gase und Dämpfe, ist ein verlässiges Schutzmittel.

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 375.

Beim Aufsuchen der den Erfolg der Herstellung von Ultramarinblau auf nassem Wege störenden Ursachen hatte man an die Möglichkeit eines Einflusses kleiner Ueberschreitungen in dem Mischungsverhältniss der Bestandtheile, oder anscheinend unbedeutender Abweichungen in der Art und Weise der Mischung gedacht, man hatte namentlich einen Einfluss der An- oder Abwesenheit gewisser Salze, wie Natriumsulfat, Natriumhyposulfit, Chlornatrium, vermuthet. Fortgesetzte und eingehende Versuche erwiesen jedoch diese Voraussetzungen als unbegründet; sie lehrten dagegen, dass bei der Entwicklung jenes Ultramarinblaus das Natriumpolysulfuret — bestimmter ausgedrückt der specielle Zustand, in dem es sich befindet — eine entscheidende Rolle spielt.

Schmilzt man nämlich gleiche Theile Natriumcarbonat und Schwefel zusammen, so tritt alsbald lebhaftes Aufkochen ein, Kohlensäure und Schwefeldampf entwickeln sich, letzterer mit blauer Flamme verbrennend, während die Schmelze aufdunkelt zu tiefem Schwarz. Ist die Gasentwicklung vorüber und Alles in Ruhe und in gleichmässigen, ziemlich dünnen Fluss gekommen, so erstarrt die Masse nach dem Ausgiessen zu der bekannten amorphen, leberbraunen Masse, der Schwefelleber. Erhitzt man dagegen die ruhig fliessende Masse, anstatt sie auszugiessen, noch weiter, so entwickelt sie mit steigender Temperatur, bei mässigem Blasenwerfen noch mehr Schwefeldampf, während die blaue Farbe der Flamme in eine gelbe (Spectralfarbe des Natriums) umschlägt. In diesem Zeitpunkt wirft die Schmelze mit den Blasen lebhaft leuchtende, brennende Tropfen, wie kleine Bomben, aus. Mit Abnahme dieser Erscheinung beginnt der Inhalts des Tiegels zu stocken, die Schmelze wird dickflüssig, halb fest, kaum noch zum Ausgiessen. Erkaltet ist sie dann in Farbe und Ansehen nicht verschieden von der gewöhnlichen Schwefelleber, weder in fester Form noch in Lösung, um so mehr im Verhalten: denn die über den ruhigen Fluss hinaus erhitzte Schwefelleber — sie mag vorläufig als „überhitzte“ bezeichnet werden — ist die bei der Bildung von Ultramarinblau auf nassem Wege wesentlich wirksame; die nur bis zu diesem Stadium geschmolzene Leber

ist kaum wirksam und wird wahrscheinlich ganz unwirksam sein, wenn sie ganz rein von nicht überhitzten Theilen zu erhalten wäre.

Beim Erhitzen der Ultramarinmischung entsteht das der Bläuung fähige Silicat einerseits, Schwefelleber andererseits. Der Hitzgrad, den das Silicat erfahren haben muss, um für Blau reif zu sein, fällt nicht genau zusammen mit dem Hitzgrad der Reife der Schwefelleber, während doch beide im Zustande der völligen Reife auf einander wirken müssen, wenn der Versuch gelingen soll. Hat es sich beim Glühen der Ultramarinmutter so getroffen, dass beide noch im Zustande der Reife sich befinden, dann geht die Bildung von Blau spielend vor sich, beim blossen Stehen in der offenen Luft, ohne Wärme. Man erhält so sogar das tiefste Blau. Uebergiessen mit Auflösung von Schwefelleber ist dann nicht einmal nothwendig. Hat es sich getroffen, dass zwar das Silicat im Feuer zur Reife gekommen, die Schwefelleber aber nicht in den Zustand der Ueberhitzung, dann entsteht an der blossen Luft kein Blau, wohl aber beim Uebergiessen des Glühproduktes mit Lösung von überhitzter Schwefelleber. Es tritt schwache Bläuung oder sie tritt nur stellenweise ein, wenn die Leber nur zufällig da und dort am Tiegelrand überhitzt war. Die Bläuung bleibt aus, wenn letzteres gar nicht stattfand, auch wenn das Silicat in normaler Beschaffenheit ausgefallen. Man muss daher als Regel festhalten, stets über den ruhigen Fluss hinaus erhitztes Natrium-Polysulfuret anzuwenden. Diese Vorsicht überhebt indessen keineswegs der Hauptschwierigkeit, nämlich den richtigen Glühgrad für die Mischung zu Blau zu treffen. Im Feuer erscheint die Masse stets von Anfang bis Ende schwarz und die maassgebende Farbe lässt sich daher erst nach dem Erkalten wahrnehmen und beurtheilen.

Ultramarinblau mit blosser Kieselerde.

Unter den gleichen Bedingungen wie der Kaolin besitzt auch die Kieselerde für sich (ohne Thonerde) die Eigenschaft, auf nassem Wege eine blaue Farbe anzunehmen. Doch gestalten sich in Folge des sehr abweichenden Verhaltens

beider Stoffe die Vorgänge und Erscheinungen in einigen Punkten anders.

Das Blau mit Kieselerde gelingt sicherer, als mit Kaolin, fällt auch im Ton reiner, namentlich mehr homogen aus, weniger mit farblosen oder anders gefärbten Körnern vermischt; dagegen gebricht ihm die Luftbeständigkeit im feuchten Zustande, also im Verlauf des Auswaschens und Trocknens.

Frisch dargestellt, erscheint es beim Waschen zur Entfernung der Natrium-Schwefelleber zuerst als ein schön und gleichmässig blauer Satz; von dem Zeitpunkte an, wo die Schwefelleber am Verschwinden ist und die Waschwasser nur noch schwach oder gar nicht mehr gelb erscheinen, fängt der blaue Bodensatz an, unaufhaltsam und zusehends zu bleichen. War die Probe überhaupt wenig intensiv in Farbe ausgefallen, so bleibt ein ungefärbter, weisser oder grauer Rückstand nach dem Trocknen; war die Farbe intensiver, so bleibt ein schön licht- oder himmelblauer Rückstand; war sie endlich noch reicher an Farbe, so bleibt auch, obwohl viel seltener, ein dunkelblauer Rückstand. Der letztere Fall tritt namentlich ein, wenn man beim Waschen nur frisch ausgekochtes Wasser anwendet und das Trocknen durch vorheriges Absaugen des Wassers, Abpressen u. s. w. möglichst beschleunigt.

Der eben ausgewaschene Schlamm, noch ganz blau in eine Glasröhre mit Kork eingeschlossen, ist auch darin nicht vor dem Bleichen geschützt; man sieht, auch wenn der Kork völlig gesund ist, am Spiegel der Flüssigkeit eine weisse Schicht entstehen, die sich langsam verdickt, bis nach einigen Wochen das Blau verschwunden ist. Selten ist der Verschluss eines Korkes so gut, dass die Bleichung mit dem Verbrauch der mit eingeschlossenen kleinen Menge Luft stehen bleibt.

Sehr entscheidend für die Annahme der blauen Farbe ist der Zustand der Kieselerde, die Verfassung, in der sich ihre Massetheilchen befinden, ihre Dichte oder Lockerheit, Löslichkeit oder Unlöslichkeit, chemische und mechanische

Aufgeschlossenheit, — ähnlich, wie dies auch beim Kaolin der Fall.

Am ungünstigsten, wie vorauszusehen, ist der Zustand als Quarz. Zu den Versuchen diente das feinste Pulver, aus einem grösseren Vorrath von gemahlenem Quarz (aus der Porzellanfabrik zu Fürstenberg) durch Schlemmen abgeschieden. Es ist so fein, dass es sich erst nach einigen Stunden aus dem zum Schlemmen benutzten Wasser absetzt. Dieses zarte Quarzpulver, wie der Kaolin, mit gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel erhitzt, gab nach dem Auswaschen einen nur sehr schwach gefärbten Rückstand vom blassesten Himmelblau, gleichviel ob man mehr oder weniger intensiv, länger oder kürzer glühte. Der so erhaltene blassblaue Rückstand ist in Chlorwasserstoffsäure nur äusserst wenig aufschliessbar. Die Bildung von Natriumpolysulfuret erfolgt nämlich bei sehr niederer Temperatur, und zwar lange bevor die Aufschliessung des Quarzes Platz greifen kann. Dazu kommt, dass der Quarz bei den für Ultramarinblau auf nassem Wege zulässigen Temperaturen überhaupt nur äusserst schwierig durch Natriumpolysulfuret aufgeschlossen wird. Es bleibt also entweder bei einer ganz oberflächlichen Aufschliessung und einem blossen Anflug von Blau, oder die Mischung geht bei übertriebener Hitze in ein Haufwerk von Körnern aus gelbem (Schwefelnatrium haltigem) Glas über.

Es ist klar, dass das Quarzpulver unter den gebotenen Umständen sich nicht aufschliesst und im unaufgeschlossenen Zustande nicht färbt.

Wie zu erwarten, gab aufgeschlossene, lösliche Kieselerde als Gallerte, anstatt Quarz, bessern Erfolg. In der That, wenn man ausgewaschene Kieselerdegallerte mit Natriumcarbonat und Schwefel in passendem Verhältniss mischt — (auf 1 Gew.-Thl. trockene wasserfreie Kieselerde je 1 Gew.-Thl. von beiden) — trocknet und bei angemessener Temperatur erhitzt, so findet man nach dem Erkalten eine lehmfarbige, graugelbe, schwach zusammenhängende, leicht zerreibliche Masse, die mit Wasser oder Lösung von Schwefelleber übergossen, nach einiger Zeit beim Waschen einen blauen Bodensatz hinterlässt. Der Satz erscheint in den

letzten lichtgelben Waschwassern dunkelblau, bleicht aber von da an rasch im weiteren Waschen und Trocknen, so dass er als trockenes Pulver nur noch blass himmelblau erscheint. Auch abgesehen von der Unbeständigkeit der Farbe lässt das Produkt des beschriebenen Verfahrens in Bezug auf seine homogene Beschaffenheit zu wünschen übrig, wie besonders die mikroskopische Untersuchung deutlich erweist. Kieselgallerten, wie Gallerten überhaupt, sind mit anderen pulverigen Stoffen sehr schwer gleichmässig zu mischen; sie zerschlagen sich im Mörser in kleine Klümpchen, die dann, zu leicht und glatt, dem Pistille ausweichen und nicht mehr weiter zerrieben werden. Beim Trocknen der Mischung schrumpfen sie zusammen und werden nicht hinreichend von den anderen Bestandtheilen durchdrungen. Durch nachmaliges Reiben und Sieben der getrockneten Mischung bessert sich das Uebel einigermassen, wird jedoch bei weitem nicht völlig gehoben.

Die Kieselgallerte der in Rede stehenden Mischung ist aus käuflichem Wasserglas[1]) durch Fällen mit Säure und Auswaschen bereitet. Ohne von diesem bequemen Wege wesentlich abzuweichen, lässt sich der bezeichnete Uebelstand sehr gut umgehen, wenn man sich so einrichtet, dass die aus dem Wasserglas sich abscheidende Kieselerde beim Zumischen der beiden anderen Ingredienzen, anstatt Gallerte zu bilden, noch vollkommen gelöst bleibt. In diesem Falle bleibt das Chlornatrium, weil man nicht auswaschen kann, in der Mischung, seine Gegenwart ist jedoch für das zu entwickelnde Blau ganz unschädlich.

Die folgende Vorschrift erwies sich in diesem Sinne als sehr zweckentsprechend:

Man verdünnt eine abgewogene Menge käufliches Wasserglas ($^1/_3$ seines Gewichts festes Natronsilicat enthaltend) mit dem 7fachen Gewicht Wasser und fügt unter Umrühren soviel Salzsäure zu, als eben zur Abscheidung der Kieselerde erforderlich. Bei der angezeigten Verdünnung bleibt die abgeschiedene Kieselerde mit dem gebildeten Chlor-

[1]) Die Analyse siehe dies. Journ. [2] 32, 388.

natrium noch vollkommen gelöst. Man setzt der klaren Lösung nun ein der abgeschiedenen Kieselerde gleiches Gewicht an Schwefel und an Natriumcarbonat zu. Die Schwefelblumen werden zuerst zugesetzt. Weil mit kaltem Wasser äusserst schwer benetzbar, schwimmen sie allem Umrühren zum Trotz stets oben auf und geben so ein hartnäckiges Hinderniss der gleichmässigen Mischung; durch Befeuchten vorher mit einigen Tropfen Weingeist, ist dem rasch und leicht begegnet. Erst wenige Minuten nach dem Eintragen des Natriumcarbonats gerinnt die Kieselerde zu Gallerte. Man hat nun ein Gemisch von löslicher Kieselerde mit Natriumcarbonat, mit Schwefel und dem Aequivalent des Natrons im Wasserglas an Chlornatrium. Die Abscheidung dieses Salzes, wie gesagt ist für die Entwicklung der blauen Farbe in keiner Weise störend; nur verhält sich das Gemenge dadurch leichtflüssiger und ist diesem Umstande gebührend Rechnung zu tragen. Auch ein kleiner Ueberschuss von Wasserglas, etwa $^1/_{10}$, wirkt günstig, ohne igendwie eine Bedingung des Gelingens zu sein.

Das so hergestellte Gemisch ist nun noch zu trocknen und einer höheren Temperatur auszusetzen. Diese ist — wie bei allen den hier einschlagenden Versuchen — schwer zu treffen; sie muss selbstverständlich so weit gehen, als das Auftreten von Blau nachher verlangt, ist aber mit eintretender Sinterung, die bereits mit den untersten Lagen der Rothgluth eintritt, entschieden überschritten. Am besten bedient man sich (wie bei der Analyse organischer Verbindungen) einer am einen Ende zugeschmolzenen, am anderen Ende mit lose aufgesetztem Kork geschlossenen harten Glasröhre im Röhrenofen, anfangs bei niederer, dann allmählich steigender Stellung der Gasflamme. Es entwickeln sich nacheinander etwas Wasserdampf, Kohlensäure und Dampf von dem überschüssigen Schwefel. Mit dem Erscheinen des Schwefelsublimats dunkelt die Farbe der Mischung nach und nach in Hellbraun, in Dunkelbraun und wird dann völlig schwarz. Zwischen diesem Punkte und dem eben erkennbaren Beginn der Rothgluth ist die Temperatur zu halten bis zur Gare, die in der Regel nach etwa 30 bis 40 Minuten

erfolgt, je nach dem Glühgrade etwas früher oder später; denn Temperatur und Dauer des Erhitzens ergänzen sich innerhalb gewisser Grenzen.

Mit dem Erkalten hellt sich die Farbe des Gemisches wieder stark auf; sie muss zuletzt lehmfarbig, d. i. gelb ins Graue gehend aussehen und noch völlig lose und zerreiblich sein, wenn die Behandlung im Feuer gelungen war. Die dunkle, zimmtbraune Farbe, wie bei der eigentlichen Ultramarinmutter, tritt niemals ein.

Die gebrannte lehmgelbe Mischung nimmt beim Uebergiessen mit Lösung von Natriumschwefelleber sogleich eine grasgrüne Farbe an, die, durch eine dickere Schicht der rothgelben Lösung gesehen, auch ins Olivengrüne zieht. Während die Ultramarinmutter unter gleichen Umständen schon nach nicht sehr langer Zeit ihre definitive Farbe annimmt, bedarf das Präparat mit blosser Kieselerde im Gegentheil einer andauernden Einwirkung der Schwefelleber von vielen Tagen. Die anfangs grasgrüne Farbe dunkelt im Stehen langsam auf, bis sie zuletzt einen tief russischgrünen Ton erreicht. Giesst man nach dem Eintritt dieser Erscheinung die überschüssige Schwefelleberlösung ab und wäscht den grünen Bodensatz durch Decantiren, so erscheint mit dem Lichtwerden der gelben Farbe der Waschwasser stets die Kieselerde als blauer Schlamm am Boden.

Nach diesem Verfahren, bei gelindem, aber etwa 40 Minuten andauernden Erhitzen, nahe unter der sichtbaren Glühhitze, erhält man die Kieselerde tief königsblau mit einigem Feuer.

Bequemer noch erreicht man den gleichen Zweck und mit noch besserem Erfolg, wenn man das mit Chlorwasserstoff neutralisirte Wasserglas mit einem grossen Ueberschuss der Ingredienzen zu Natron-Schwefelleber — dem 20- bis 30fachen — versetzt und nach dem Eintrocknen das Gemisch niederschmilzt. Es verhält sich dann ganz wie blosse Schwefelleber und lässt beim Auflösen die Kieselerde als einen dunkelgrünen Niederschlag fallen, der beim Waschen lebhaft dunkelblau erscheint.

Fährt man mit Auswaschen fort, so verbleicht das Blau

der Probe nach einiger Zeit völlig ins Graue. Das Schwinden der blauen Farbe greift erst gegen Ende des Waschens, mit der Entfernung der Schwefelleber Platz, geht aber dann rasch weiter. Der gewaschene und getrocknete Schlamm ist, auch für das blosse Auge, wenn der Versuch überhaupt gut ausgefallen, noch matt licht blau, unter dem Mikroskop ein Gemenge von farblosen und mittelblauen Körnern, denn die Farbe schwindet, je nach ihrer Intensität, an den einzelnen Partikeln ganz oder theilweise.

Bei dem Abfallen der Farbe während des Auswaschens ist ausser der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft sicher noch ein anderer Umstand im Spiele: der blaue Rückstand ist zwar in Lösung von Schwefelleber, nicht aber in Wasser in dem Grade unlöslich, wie das entsprechende Präparat aus Kaolin.

Ultramarinblau aus blosser Thonerde.

Für die Bildung eines dem Ultramarin analogen Blau auf nassem Wege bietet das Verhalten der Thonerde sehr viel Aehnliches mit dem der Kieselerde.

Die Thonerde giebt, wie die Kieselerde, ebenfalls Blau, das Blau ist, wie bei dieser, lichter als bei Kaolin, es bleicht und neigt ebenso zum Abfallen in Grau beim Auswaschen und zwar noch stärker, als bei Kieselerde.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden macht sich geltend gegenüber dem Natriumpolysulfuret: die Thonerde macht bei den für die Proben erforderlichen und zulässigen Hitzgraden ihre energische Verwandtschaft zum Natron geltend; sie zersetzt dessen Schwefelverbindung, indem sie Aluminat bildet.

In der That giebt ein Gemenge von Thonerde (in Form von Gallerte) mit ihrem gleichen Gewicht Schwefel und Natriumcarbonat beim Erhitzen, unter reichlichstem Abgange von Schwefel, einen weissen Rückstand, im Wesentlichen von Natrium-Aluminat; sie zerstört sich so die Quelle der zu erzeugenden Farbe. Das Entgegengesetzte geschieht, wenn man die Thonerde vor dem Versuch zum Blaufärben

in Aluminat umwandelt. Während beim Sättigen von Natronlauge mit Thonerde in der Kälte diese 3 Atome Natron aufnimmt, so bindet sie im Feuer nur 1 Atom, sie treibt in der Glühhitze aus dem Carbonat nur 1 Atom Kohlensäure aus, unter Entstehung von Al_2O_3, Na_2O.

Glüht man Thonerde und Natriumcarbonat zu gleichen Atomen im Tiegel, so erhält man nach Austreibung der Kohlensäure ein weisses, an der heissesten Stelle etwas ins Graue ziehendes, sehr zerreibliches Produkt, ein Aluminat, welches nun vollkommen geeignet ist, als Material für Blau.

Mit gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel bei mässiger Glühhitze, 10 bis 20 Minuten lang erhalten, wird es schwarz, nach dem Erkalten zimmtbraun. Das Glühprodukt zerrieben, mit concentrirter Auflösung von Schwefelleber übergossen, giebt einen dunkelgrünen Bodensatz, der beim Waschen nachher schön blau erscheint. Das Blau ist meist von hellem Ton, nur im günstigsten Fall mittelblau; es ist in seinem anfänglichen Ton viel schwerer noch zu erhalten, als bei Kieselerde; sobald die Waschwasser anfangen, farblos zu werden, geht das Blau rasch in Grau über und bleicht dann völlig.

Auch das Niederschmelzen von Natronaluminat mit grossem Ueberschuss von Schwefel und Natriumcarbonat zu Schwefelleber (wie bei der Kieselerde) liefert gute Resultate.

In zugeschmolzenen Glasröhren wird das Thonerdeblau ebenso grau wie an der Luft, bleicht aber nicht, oder nur oberflächlich durch die mit eingeschlossene Luft.

Blau nach Art des Ultramarin mit Natronsalzen.

Wenn die beiden Hauptbestandtheile des Ultramarin — Kieselerde und Thonerde — befähigt sind, für sich ein Blau obiger Art zu bilden, so ist der dritte Bestandtheil, das Natrium, in seinen Verbindungen davon nicht gänzlich ausgeschlossen. Verschiedene Natronsalze sind allerdings befähigt, in höheren Temperaturen eine blaue Farbe ähnlicher Natur anzunehmen; aber sie sind äusserst wenig befähigt, sie bei eben diesen Temperaturen festzuhalten. Das Blau tritt als flüchtige, vorübergehende Erscheinung auf.

Natriumschwefelleber, in einem Strom trocknen Salzsäuregases erhitzt, wird zu einer weissen Salzmasse; wenn man sehr vorsichtig, mit langsam steigender Hitze vorgeht und die Salzsäure nur sehr langsam entwickelt, so gelingt es mitunter, zu erkennen, wie sich die Gipfel der einzelnen Stücke der Schwefelleber vorübergehend blau färben, ehe sie alle Farbe verlieren.

Beim Erhitzen von Natriumhyposulfit in einem Rohr bei Luftzutritt ging der Salzrückstand in einem Falle, nach dem Verschwinden des vorübergehend aufgetretenen Schwefelnatriums, in ein schönes Königsblau über und hielt sich so lange, nachdem man das Rohr hatte rasch erkalten lassen.

In der folgenden Mittheilung wird endlich an der entsprechenden Stelle gelehrt werden, dass man Kochsalz mit blossem Schwefel jederzeit und bleibend hellblau färben kann.

Blau nach Art des Ultramarin mit Calciumphosphat.

Für das Verständniss der Natur des Ultramarin, war es von Werth zu wissen, ob auch Substanzen, die zu seinem chemischen Bestande in keiner Beziehung stehen, fähig sind, eine dem Ultramarin ähnliche und analoge Farbe anzunehmen. Dies ist in der That der Fall. Gleich die erste Substanz, die man wegen ihres der Thonerde ähnlichen Verhaltens wählte, das dreibasisch phosphorsaure Calcium, gab entschieden bejahende, nach einer Seite sogar besonders interessante Resultate.

In Form von ausgewaschener Gallerte (sie bestand aus 14% trocknem Salz und 86% Wasser) mit Natrium-Schwefelleber gemischt, giebt das Calciumphosphat einen gleichmässigen Schlamm, der nach dem Eintrocknen und mässigem Glühen zu einer hellgraugelben Masse erkaltet. Mit einer concentrirten Lösung von Schwefelleber übergossen, setzt sie einen grasgrünen Bodensatz ab, der beim Waschen blau erscheint, ganz wie bei der Kieselerde. Der Verlauf ist derselbe, wenn man statt fertiger Schwefelleber das entsprechende Quantum der Mischung zu solcher nimmt und

zwar auf 1 Gew.-Thl. trocknes Phosphat je eben so viel Natriumcarbonat und Schwefel. Andererseits ist statt Gallerte auch sehr fein zerriebenes trockenes Phosphat anwendbar.

Das Blau auf diesem Wege ist von reinem Ton, aber sehr hell, oft schön türkisblau. Tiefer erhält man es, bis voll mittelblau, wenn man das trockne Phosphat mit concentrirter Lösung von Schwefelleber stark befeuchtet, in der Wärme trocknet und erhitzt, aber nicht bis zur sichtbaren Glühhitze.

Noch besser erreicht man den Zweck, wenn man das aufs Feinste gepulverte Phosphat mit einem grossen Ueberschuss von Mischung zu Schwefelleber schmilzt. Nach dem Auflösen der letzteren und Auswaschen der Schwefelleber bleibt ein dunkelgrasgrüner, beziehungsweise mittelblauer bis dunkelblauer Rückstand.

Das trockne Phosphat lässt in Bezug auf die Gleichförmigkeit des Produktes zu wünschen übrig: nur die feinsten Theilchen des Pulvers färben sich dunkel, alle gröberen — durch mangelhaftes Zerreiben oder Zusammenballen in der Hitze — nur sehr hell.

Dieser Uebelstand ist mittelst des schon bei der Kieselerde angewendeten Kunstgriffs zu umgehen, indem man das Phosphat nicht als solches in die Mischung einträgt, sondern erst innerhalb derselben niederschlägt. Es kann dies auf zwei Wegen geschehen. Entweder mischt man eine Lösung des Phosphats in Chlorwasserstoffsäure (ohne Ueberschuss) mit dem Schwefel, fällt dann das Phosphat mit der eben hinreichenden Menge Natriumcarbonat und setzt dann noch soviel von diesem zu, als zur Bildung von Leber mit dem Schwefel erforderlich. Man erhitzt dann nach dem Eintrocknen bis zum Fluss der Schwefelleber. — Der andere Weg besteht im Auflösen von gewöhnlichem Natriumphosphat sammt der Schwefelleber, Ausfällen des Phosphates mit der erforderlichen Menge von Chlorcalcium und Trocknen. Man erhitzt dann wie vorher.

Nach dem einen oder anderen Verfahren erhält man ein gutes Mittelblau, weil die Feinzertheilung des Phosphats

durch die Zwischenlagerung der übrigen Mischungstheile erhalten bleibt und gröbere Körner sich so nicht bilden können.

Eigenthümlich und nicht ohne tiefere Bedeutung ist die Fähigkeit des dreibasischen Calciumphosphats, sich auch ohne jede Mitwirkung der Wärme mit der Schwefelleber zu bläuen. Es genügt, das fein geriebene Phosphat mit einer concentrirten Lösung von frischgeschmolzener Natrium-Schwefelleber über Nacht stehen zu lassen. Es färbt sich jenes sogleich grün und giebt dann nach dem Waschen einen rein- aber sehr hellblauen Rückstand.

In der nächsten Mittheilung wird die Frage über Ursprung und Herkunft der blauen Farbe bei dem Ultramarin und ultramarinartigen Produkten zu discutiren sein.

Braunschweig, im Juli 1886.

Notiz über die Gewinnung substituirter Stilbene aus substituirten Halogenbenzylen;

von

K. Elbs.

Strakosch[1]) fand, dass durch die Einwirkung von Kalilauge auf p-Nitrobenzylchlorid neben unbedeutenden Mengen nicht weiter untersuchter Produkte p-Dinitrostilben entsteht nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_4(p\text{-}NO_2).CH_2Cl + 2KOH = 2KCl + 2H_2O + C_6H_4(p\text{-}NO_2).CH = CH.C_6H_4(p\text{-}NO_2).$$

[1]) Strakosch, Ber. 6, 328.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Synthese vor sich geht, gab Veranlassung zu Versuchen, in wie weit analoge Verbindungen zu dieser Umsetzung befähigt seien.

Zunächst wurden o-Nitrobenzylchlorid und p-Brombenzylbromid darauf hin untersucht. Mit der erstgenannten Verbindung gelingt die Darstellung eines o-Dinitrostilbens, die andre dagegen eignet sich nicht dazu, weil das Bromatom in der Seitenkette noch nahezu ebenso fest gebunden ist, wie das Chlor im Benzylchlorid.

Eine heisse alkoholische Lösung von p-Brombenzylbromid in wässrige Kalilauge eingegossen, scheidet völlig unverändertes Bromid aus; Zersetzung tritt erst ein, wenn man mit alkoholischer Kalilauge kocht. Um die Reactionsprodukte kennen zu lernen, wurde p-Brombenzylbromid in einem Ueberschusse kalt gesättigter, alkoholischer Kalilauge gelöst und am Rückflusskühler gekocht; nach 2 Stunden war die Umsetzung vollendet; bei der Destillation mit Wasserdampf blieb ein geringer hellbrauner Rückstand, während eine beträchtliche Menge eines farblosen, in Wasser untersinkenden Oeles mit dem Dampfstrome überging. Das Oel wurde vom Wasser getrennt und fractionirt destillirt; die Hauptmenge siedete bei 235° — 237°; von da ab erstarrte das Destillat krystallinisch, weshalb das Erwärmen unterbrochen wurde, worauf auch der Rückstand fest wurde; derselbe löste sich leicht in warmem Weingeist und krystallisirte daraus in farblosen Nadeln, welche sich bei qualitativer Prüfung (Schmelzp. 69°) als p-Brombenzylalkohol erwiesen.

Die Elementaranalyse des Oels ergab folgende Daten:

Angewandte Substanz 0,3538 Grm.
Gefunden: CO_2 = 0,6050 Grm. entspr. 46,6 % C
„ H_2O = 0,1488 „ „ 4,6 % H.

Für p-Brombenzoësäureäthylester berechnen sich:
47,1 % C
3,9 % H

Die Bildung dieses Esters unter den oben besprochenen Versuchsbedingungen musste auffallen; man hätte viel eher den p-Brombenzyläthyläther erwarten sollen; derselbe

würde aber 50,2% C und 5,1% H enthalten.[1]) Um volle Gewissheit zu erlangen, wurde ein Theil des Esters verseift; die so gewonnene Säure schmolz bei 248° (uncorr.), während für p-Brombenzoësäure der Schmelzp. 251° angegeben ist.

Da in der chemischen Litteratur sich nichts über den p-Brombenzoësäureäthylester findet, so mögen dessen Eigenschaften kurz angeführt sein:

Farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von angenehmem Geruche nach Birnen; specifisch schwerer als Wasser; mit Wasserdampf leicht flüchtig; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht löslich; siedet unter einem Barometerstand von 713 Mm. bei 236° (uncorr.); sehr schwer verseifbar; nach fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Kali noch nicht vollständig zersetzt.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige braune Rückstand ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich jedoch leicht in Chloroform und Nitrobenzol. Da er nicht krystallisirte, so war es bei der geringen Menge nicht möglich, ihn so weit zu reinigen, dass eine zuverlässige Analyse gemacht werden konnte.

Die Versuche über die Einwirkung von Kali auf die substituirten Halogenbenzyle werden nicht fortgesetzt. Mit der Untersuchung des o-Dinitrostilbens dagegen ist Herr F. Bauer zur Zeit beschäftigt.

Freiburg i. Br., Juli 1886.

[1]) Die Analyse stimmt nicht sehr gut auf p-Brombenzoësäureäthylester; es möge darauf hingewiesen, dass die Substanz sehr schwer verbrennt und dass Rablis, Ann. Chem. 198, 99, beim entsprechenden Orthoderivate noch weit schlechtere Resultate erhielt.

Zur Kenntniss substituirter Stilbene;

von

K. Elbs und F. Bauer.

Erste Mittheilung.

Ueber p-Dinitrostilben.

Das Ausgangsmaterial zu nachstehenden Versuchen, das p-Nitrobenzylchlorid, wurde durch Nitriren von Benzylchlorid in der Weise dargestellt, dass man in rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 bei einer Temperatur von —6° bis —12° Benzylchlorid langsam eintrug, so lange sich dasselbe löste; nach kurzem Stehen wurde Wasser eingegossen; das ausgefällte, rothgelbe Oel verwandelte sich bald in einen Krystallbrei; durch Absaugen und Auswaschen mit etwas Alkohol erhält man die Krystalle rein; sie sind p-Nitrobenzylchlorid; das mit Alkohol vermischte Oel liefert nach längerem Stehen in der Winterkälte noch mehrere Krystallisationen, welche zuerst hauptsächlich aus p-Nitrobenzylchlorid, später jedoch aus o-Nitrobenzylchlorid bestehen; schliesslich bleibt ein Oel übrig, dessen Zusammensetzung Nölting[1]) durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat festgestellt hat; es ist ein Gemisch von wenig Benzylchlorid und p-Nitrobenzylchlorid mit viel Orthonitroderivat; unsere Erwartung, man könne durch nochmalige Nitrirung alles Benzylchlorid umwandeln und dann das o-Nitrobenzylchlorid krystallisirt erhalten, erfüllte sich nicht.

Die Gewinnung des p-Dinitrostilbens aus dem p-Nitrobenzylchlorid geschah genau nach der von Strakosch[2]) gegebenen Vorschrift; die Ausbeute entspricht nahezu der

[1]) Nölting, Ber. 17, 385.
[2]) Strakosch, Ber. 6, 328.

Berechnung. Den genauen Angaben dieses Chemikers möchten wir nur noch einiges über die Löslichkeitsverhältnisse hinzufügen.

Concentrirte Schwefelsäure löst p-Dinitrostilben ziemlich leicht; Wasser fällt die Substanz unverändert wieder aus.

100 Thle. Schwefelkohlenstoff lösen bei 17° 0,209 Thle. p-Dinitrostilben,

100 Thle. Chloroform lösen bei 19° 1,139 Thle. p-Dinitrostilben.

Oxydation des p-Dinitrostilbens.

Von wässriger Kaliumpermanganatlösung wird der Nitrokörper selbst beim Kochen kaum angegriffen; beim Erwärmen mit Eisessig und Chromsäure dagegen oxydirt er sich leicht und glatt zu p-Nitrobenzoësäure, deren Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung bei 236° liegt:

$$p(NO_2)C_6H_4.CH = CH.C_6H_4p(NO_2) + 4O = 2\,p(NO_2).C_6H_4COOH.$$

p-Dinitrostilbenbromid: $p(NO_2)C_6H_4.CHBr—BrHC.C_6H_4p(NO_2)$.

Die Addition von Brom an das p-Dinitrostilben lässt sich nicht wohl in Lösung ausführen, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit dieser Substanz eine zu geringe ist, in der Wärme aber das addirte Brom sich sogleich wieder in Form von Bromwasserstoff abzuspalten beginnt. Am besten breitet man trockenes, gepulvertes Nitrostilben in dünner Schicht auf Glasplatten aus, über welche man eine Glasglocke stülpt, worin eine Schale mit Brom steht. Im Sonnenlichte geht die Absorption des Broms nach einigen Tagen befriedigend vor sich; ganz vollständig ist die Vereinigung nie; die Additionsfähigkeit für Brom ist durch den Eintritt der zwei Nitrogruppen in das Molekül des Stilbens bedeutend abgeschwächt. Eine Trennung des Bromides von der geringen Menge unveränderten Nitrostilbens ist nicht gut möglich wegen der Schwerlöslichkeit der beiden Körper

und der geringen Beständigkeit des Bromides. Die Reinigung des Rohproduktes musste sich darauf beschränken, durch Verdunstung das mechanisch anhaftende Brom wegzuschaffen und durch Auswaschen mit Alkohol eine geringe Beimengung zu entfernen, welche in dieses Lösungsmittel mit gelber Farbe übergeht. Aus diesem Grunde gaben mehrere Brombestimmungen etwas zu niedrige Resultate:

Berechnet für	Gefunden:		
$[(pNO_2)C_6H_4 . CHBr]_2$:	I	II	III
$Br\% = 37{,}2$	33,1	36,3	35,4.

Das p-Dinitrostilbenbromid ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich ist; sein Schmelzp. liegt oberhalb 300°, lässt sich aber nicht genau bestimmen, weil bereits bei viel niedrigerer Temperatur allmählich Zersetzung eintritt. Schon bei 110° beginnt die Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung des entsprechenden Acetylens, des p-Dinitrotolans nach der Gleichung:

$$p(NO_2) . CHBr—CHBr . C_6H_4\, p(NO_2) = 2\,HBr + p(NO_2)C_6H_4 . C \equiv C . C_6H_4 . p(NO_2).$$

Mittelst essigsauren Kaliums gelingt die Ersetzung des Broms durch den Essigsäurerest.

p-Dinitrohydrobenzoïnessigsäureester.

$$p(NO_2) . C_6H_4—CH(O . COCH_3)—CH(O . COCH_3)—C_6H_4\, p(NO_2).$$

Das p-Dinitrostilbenbromid reagirt mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat beim Kochen am Rückflusskühler nur sehr unvollständig; etwas bessere Resultate erhält man, wenn als Lösungsmittel Eisessig zur Anwendung kommt; befriedigend geht die Umsetzung beim Erhitzen im Rohr auf 160°, einerlei ob man Alkohol oder Eisessig zusetzt. Durch Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser, Filtration und Umkrystallisiren des Filterinhaltes aus Aether oder Essigäther erhält man den Körper rein.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:	Berechnet für $[p(NO_2).C_6H_4CHOCOCH_3]_2$
$N\% = 7{,}5$	7,2

Der p-Dinitrohydrobenzoïnessigester löst sich in der Wärme ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig und scheidet sich aus allen diesen Lösungsmitteln in kleinen hellgelben Krystallen ab, welche so schlecht ausgebildet sind, dass sich nicht entscheiden lässt, ob auch hier die merkwürdige Isomerie zwischen Hydrobenzoïn- und Isohydrobenzoïnderivaten auftritt. In Lösung verharzt der Ester an der Luft sehr leicht. Die Krystalle bräunen sich bei 210° und schmelzen gegen 340°.

p-Dinitrotolan: $p(NO_2).C_6H_4C\equiv C.C_6H_4.p(NO_2)$.

Wie schon erwähnt, spaltet das Dinitrostilbenbromid sehr leicht Bromwasserstoff ab; wenn man es auf einem Uhrglase mit aufgesetztem Trichter langsam erwärmt, so erhält man ein Sublimat von schönen gelben Nadeln — Dinitrotolan — während ein Theil verschmiert und bei stärkerem Erhitzen verkohlt, ohne noch mehr Sublimat zu liefern.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Tolans empfiehlt es sich, das Bromid mit überschüssigem Natronkalk zu einem Pulver zusammenzureiben und einige Stunden auf 180° zu erhitzen; man zieht mit verdünnter Salzsäure aus und sublimirt entweder den Rückstand oder löst ihn in Aether.

Das p-Dinitrotolan erhält man beim Sublimiren in schönen gelben Nadeln, aus ätherischer Lösung als hellgelbes krystallinisches Pulver; der Schmelzp. liegt bei 238°. In Aether ist es reichlich löslich, krystallisirt aber schlecht aus.

Beistehend die Analysenergebnisse:

Berechnet für $[p(NO_2)C_6H_4C]_2$:	Gefunden: I.	II.
$C\% = 62{,}7$	62,7	—
$H\% = 3{,}0$	3,9	—
$N\% = 10{,}4$	—	9,5

Es scheint eine geringe Verunreinigung dem Dinitrotolan anzuhaften, welche den Wasserstoffgehalt erhöht, den Stickstoffgehalt erniedrigt und die wir bis jetzt nicht entfernen konnten.

Von der Darstellung des p-Nitrobenzylchlorids her stand uns eine ansehnliche Menge des schon besprochenen Oeles zur Verfügung, welches als Hauptbestandtheil o-Nitrobenzylchlorid enthält. Auf die gewöhnliche Weise behandelt, liess sich daraus kein o-Dinitrostilben gewinnen. Wir erhitzten es deshalb mit einem grossen Ueberschuss ziemlich concentrirter wässriger Kalilauge im Autoklaven auf etwa 200°, wodurch alles Chlor an Kali gebunden wurde und nur ein geringer, brauner Rückstand blieb, welcher unter Anderem p-Dinitrostilben enthielt. Die alkalische Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern einen Niederschlag, der aus zwei sehr ähnlichen Säuren bestand, einer gelben — in grösserer — einer braunrothen — in geringerer Menge. Da eine völlige Trennung vorerst nicht gelang und die Wahrscheinlichkeit vorlag, dass die beiden Körper stellungsisomer seien, wurde eine Analyse ausgeführt:

Gefunden:
C % = 56,9
H % = 4,5
N % = 10,3.

Aus diesen Daten lässt sich keine wahrscheinliche Formel berechnen. Das Silbersalz des Säuregemisches explodirt schon bei schwachem Erwärmen. Durch weitere Untersuchung werden wir Aufschluss über die vorliegenden Substanzen zu gewinnen suchen.

Freiburg i. B., Juli 1886. Laborat. von Prof. Claus.

Ueber Derivate des Taurins;

von

J. W. James.

II. Theil.[1])

Trimethyltaurin, dessen Gewinnung aus β-chloräthylsulfonsaurem Trimethylamin schon von mir beschrieben wurde[2]), habe ich näher untersucht, um zu entscheiden, ob dasselbe der Methyläther des Dimethyltaurins: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2O(CH)_3\end{cases}$ ist, oder ob es fünfwerthigen Stickstoff enthält, also dem Betaïn analog zusammengesetzt ist, was folgender Formel entspricht:

$$C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_3\\SO_2O\end{cases}.$$

Zersetzung des Trimethyltaurins mit Basen.

15 Grm. reines Trimethyltaurin wurden in wässriger Lösung mit Barythydrat (20 Grm.) so lange gekocht, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr alkalisch reagirten. Letztere passirten eine mit verdünnter Salzsäure beschickte U-Röhre. Methylalkohol konnte nach Beendigung des Versuches in der Lösung nicht nachgewiesen werden. Dass dagegen die Dämpfe Trimethylamin enthalten haben, beweisen die Analysen der in 3 Fractionen aus der salzsauren Lösung gefällten Platinchlorid-Doppelsalzen.

Fraction I.	1.	0,2474 Grm. gaben 0,0909 Grm. Pt.
	2.	0,3272 Grm. gaben 0,1204 Grm. Pt.
„ II.		0,2141 Grm. gaben 0,0790 Grm. Pt.
„ III.		0,243 Grm. gaben 0,089 Grm. Pt.

[1]) I. Theil s. dies. Journ. (2) 31, 413.

[2]) Das. S. 418.

Salzs. Trimethylamin-Platinchlorid enthält:		Gefunden: I.	II.	III.
Pt	36,81 %	36,74 36,79	36,89	36,62

Der Baryt enthaltende Rückstand lieferte, nach dem Ausfällen des Baryts mittelst Schwefelsäure und dem Eindunsten, einen Syrup, welcher in wässriger Lösung mit kohlensaurem Kalium neutralisirt wurde. Das getrocknete, mit Alkohol ausgekochte Salz krystallisirte daraus in seideglänzenden Nadeln und erwies sich als isäthionsaures Kalium: $C_2H_4(OH)SO_2OK$.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

1. 0,2054 Grm. gaben durch Verbrennung 0,059 Grm. H_2O und 0,1065 Grm. CO_2.

2. 0,205 Grm., mit KOH und KNO_3 geschmolzen, lieferten 0,3006 Grm. $BaSO_4$.

3. 0,1786 Grm. gaben 0,095 Grm. K_2SO_4.

Berechnet für $C_2H_4(OH)SO_2OK$		Gefunden: I.	II.	III.
C_2	14,63	14,14	—	—
H_5	3,05	3,19	—	—
S	19,51	—	20,13	—
O_4	39,03	—	—	—
K	23,78	—	—	23,84

Nach diesen Befunden wird Trimethyltaurin durch Basen in Trimethylamin und Isäthionsäure zersetzt, gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_3\\SO_2O\end{cases} + H_2O = (CH_3)_3N + C_2H_4(OH)SO_2OH.$$

Cyanamid ist auf Trimethyltaurin ohne Wirkung, auch wenn beide in concentrirter wässriger Lösung auf 120° (im geschlossenen Rohre) erhitzt wurden; das Trimethyltaurin fand sich unverändert vor.

Durch Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure auf Trimethyltaurin (bei 200°) fand eine tief greifende Zersetzung des letzteren statt, unter Abscheidung von Jod und

Bildung von mercaptanähnlichen Produkten. Jodmethyl konnte nicht nachgewiesen werden, so dass auch hierdurch die Annahme, Trimethyltaurin sei nach der Formel: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_3\\SO_2OCH_3\end{cases}$ zusammengesetzt, sich hinfällig erwies.

Das Verhalten des Taurins und seiner Mono-, sowie Disubstitutions-Derivate, insbesondere ihre Fähigkeit, sich mit Cyanamid zu verbinden, ihre Beständigkeit gegen Basen, ihre saure Reaction — Alles dies zeigt, dass die Constitution dieser Körper eine andere ist, als die des Trimethyltaurins, dem jene Eigenthümlichkeiten abgehen. Insbesondere seine Zerlegung durch Barythydrat (s. oben) macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass es dem Betaïn analog, nach der Formel: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_3\\SO_2O\end{cases}$, zusammengesetzt ist.

Einwirkung von Ammoniak auf β-Chloräthylsulfonchlorid.

Von dem Chlorid wurden 30 Grm. in absolutem Aether (300 Ccm.) gelöst und unter Kühlung mit Ammoniakgas behandelt; der weisse Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt:

I. 0,398 Grm. gaben 0,2265 Grm. H_2O und 0,1852 Grm. CO_2.
II. 0,2354 Grm. lieferten 44 Ccm. N bei 19° und 767 Mm. Druck.
III. 0,581 Grm. gaben 0,775 Grm. AgCl.
IV. 0,528 Grm. gaben 0,7025 Grm. AgCl.

Diese Zahlen stimmen am besten auf ein Gemenge von der Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{cases}NH\\SO_2\end{cases} + 2H_4NCl$, für welches sich folgende Procentzahlen berechnen:

		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	11,21	12,69	—	—	—
H	6,07	6,32	—	—	—
N	19,62	—	20,36	—	—
Cl	33,17	—	—	33,0	32,9
S	14,95	—	—	—	—

Dies Gemenge kann nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$C_2H_4\begin{matrix}Cl\\SO_2Cl\end{matrix} + 3H_3N = C_2H_4\begin{matrix}NH\\|\\SO_2\end{matrix} + 2H_4NCl.$$

Das Chlorammonium lässt sich aus dem Gemenge durch Digeriren mit Silberoxyd und Wasser entfernen; nach Entfernen einer kleinen Menge im Filtrate enthaltenen Silbers mit Schwefelwasserstoff und nach dem Eindampfen hinterblieb ein schwach gelbliches Oel, welches, abgekühlt, zu einer harten, dem Gummi arabicum ähnlichen Masse erstarrte. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen einigermassen auf die Zusammensetzung des „Aethansulfonimids“: $C_2H_4\begin{matrix}NH\\|\\SO_2\end{matrix}$.

I. 0,4604 Grm. gaben 0,2312 Grm. H_2O und 0,359 Grm. CO_2.
II. 0,3562 Grm. gaben 43 Ccm. N bei 10° und 763 Mm. Druck.
III. 0,178 Grm. gaben 21 Ccm. N bei 16° und 765 Mm. Druck.
IV. 0,147 Grm., mit Natronkalk geglüht, lieferten 0,137 Grm. Pt.
V. 0,113 Grm., ebenso behandelt, gaben 0,110 Grm. Pt.

Berechnet für $C_2H_4\begin{matrix}NH\\|\\SO_2\end{matrix}$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C	22,44	21,3	—	—	—	—
H	5,57	5,57	—	—	—	—
N	13,06	—	14,34	13,60	12,9	13,7

„Aethansulfonimid“ schmilzt zwischen 45° und 50°, löst sich kaum in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem, gar nicht in Alkohol und in Aether, schmeckt bitter. — Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 150° wird dasselbe nicht in Taurin umgewandelt; auch durch Kochen mit Barytwasser erleidet es keine Zersetzung.

Metallverbindungen des Aethansulfonimids. — Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in der heissen wässrigen Lösung des Imids auf; aus dem Filtrat scheidet sich die Quecksilberverbindung als amorpher weisser Niederschlag ab. Dieselbe ist nicht völlig rein zu gewinnen, da

ihr hartnäckig etwas von dem Sulfonimid anhaftet. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen auf die Zusammensetzung: $\left(C_2H_4\begin{smallmatrix}N\\ \downarrow\\ SO_2\end{smallmatrix}\right)_2Hg$ schliessen. — Auch Silberoxyd wird von der Lösung des Aethylensulfonimids reichlich aufgenommen.

Das Phenylderivat des Aethansulfonimids: $C_2H_4\begin{smallmatrix}NC_6H_5\\ \downarrow\\ SO_2\end{smallmatrix}$ ist neuerdings von Leymann[1]) dargestellt, und als Anhydrophenyltaurin beschrieben worden.

Cardiff, University College, Juni 1886.

[1]) Ber. 18, 869.

Ueber den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure;

von

H. Trey.

Die wesentlich veränderte Wirkung der Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze ist bereits früher von W. Ostwald[1]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Eine befriedigende Erklärung für den von den Salzen ausgeübten Einfluss wurde aber bisher noch nicht gefunden, daher unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Ostwald vorliegende Arbeit, um durch einen weitern experimentellen Beitrag möglicherweise die Lösung dieses Problems zu fördern.

Zur Untersuchung gelangten die Salz- und Schwefelsäure mit den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden unter Anwendung der Methylacetat-Methode, und waren die Versuchsflüssigkeiten, deren ich mich bediente, folgende: Normale Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure (1 Grm.-Aeq. Säure im Liter) und normale Säure, zu der $^1/_4$, $^1/_2$, 1 u. s. w. Aequivalent Neutralsalz hinzugefügt worden. Die Sulfate und wägbaren Chloride wurden gewogen; von den hygroskopischen Chloriden erst concentrirte wässrige Lösungen hergestellt und diese dann, nach Ermittelung ihres Chlorgehalts durch $^1/_{10}$ normale Silberlösung und Bestimmung des spec. Gew., mit Wasser und fünffach normaler Säure auf die normale Concentration gebracht. Ferner wurde ein Theil der normalen Lösungen aufs $2^1/_2$fache, 5fache und $12^1/_2$fache verdünnt. In Folgendem wiederhole ich kurz das bereits früher mitgetheilte Verfahren.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 209. (1881.)

Je 10 Ccm. einer der obigen Flüssigkeiten wurden in ein Fläschchen pipettirt, dasselbe in den Thermostaten (25°) gebracht, und nachdem der Inhalt der Gläschen die gleiche Temperatur erlangt, 1 Ccm. Methylacetat hinzugefügt, das Fläschchen verschlossen, $^1/_2$ Minute geschüttelt und wieder in den Thermostaten zurückgestellt. Nach Verlauf einer passenden Zeit wurde dann in Intervallen von 10 Minuten 1 Ccm. der Lösung mit einer feinen Pipette herausgenommen und mit verdünntem Barytwasser (etwa $^1/_{20}$ normal) titrirt, wobei die Zunahme x der freien Säure ein Maass für den Zerfall des Methylacetats giebt. Nach Verlauf einer entsprechend längeren Zeit wird schliesslich der Endwerth b bestimmt.

In den folgenden Tabellen enthalten die Spalten derselben nach einander 1. die Zeit t, 2., 3. und 4. die experimentell gefundenen Werthe x, sowie deren Mittel, reducirt auf $^1/_{20}$ normalen Barytwassers, 5. die Grösse $\log b - \log(b-x)$, 6. den vorigen Werth, dividirt durch $t-1$. Die Werthe von x und b sind mit 100 multiplicirt und die Berechnung mit Zuhülfenahme der von W. Ostwald veröffentlichten Tabelle[1]) über den Werth $\log b - \log(b-x)$ ausgeführt.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Tab. I. HCl (1 Lit.)

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
120	1026	1027	1027	3674	30,37
130	1086	1085	1086	4020	31,16
140	1137	1139	1138	4349	31,29
150	1185	1182	1184	4661	31,28
160	1225	1224	1227	4976	31,30
170	1272	1270	1271	5324	31,50
180	1309	1306	1308	5640	31,51
∞	1799	1801	1799.	—	31,27
	1797	1797		—	

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 406 (1884).

Tab. II. HCl (1 Lit.) $2^1/_2$ fache Verdünnung.

	a				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
800	994	998	996	3474	11,62
810	1022	1021	1022	3615	11,70
820	1043	1042	1043	3733	11,70
830	1065	1062	1064	3859	11,71
840	1083	1084	1084	3971	11,71
850	1099	1103	1101	4073	11,67
860	1122	1121	1123	4212	11,73
∞	1807	1809	1809	—	11,69
	1810	1807		—	

Tab. III. HCl (1 Lit.) 5 fache Verdünnung.

600	982	994	988	3366	5,62
610	999	999	999	3423	5,62
620	1005	1011	1009	3476	5,62
630	1019	1022	1021	3539	5,63
640	1030	1031	1031	3593	5,62
650	1039	1039	1039	3636	5,60
660	1051	1051	1051	3693	5,60
∞	1831	1832	1832	—	5,62
	1831	1831		—	

Tab. IV. HCl (1 Lit.) $12^1/_2$ fache Verdünnung.

1460	946	943	945	3204	2,20
1470	957	956	957	3265	2,22
1480	966	961	965	3306	2,24
1490	966	966	966	3311	2,22
1500	966	972	969	3326	2,22
1510	971	976	974	3352	2,22
1520	976	979	978	3372	2,22
∞	1809	1811	1811	—	2,22
	1812	1811		—	

c. Chlorwasserstoffsäure und Chlornatrium.

Tab. V. HCl (1 Lit.) + $^1/_4$ NaCl.

100	943	942	943	3286	32,69
110	1004	1008	1006	3570	32,75
120	1057	1066	1067	3919	32,93
130	1120	1113	1117	4229	32,78
140	1165	1160	1163	4534	32,62
150	1213	1212	1213	4892	32,82
160	1257	1249	1253	5201	32,71
∞	1791	1793	1795	—	32,76
	1798	1797		—	

Tab. VI. HCl (1 Lit.) + ¼ NaCl. 2½ fache Verdünnung.

	x				
t	I	II	Mittel	log b—log(b—x)	Const.
250	878	886	882	2899	11,64
260	905	913	909	3027	11,69
270	933	943	938	3169	11,78
280	958	964	961	3284	11,77
290	979	986	983	3399	11,76
300	1004	1014	1009	3598	11,83
310	1023	1034	1029	3647	11,80
∞	1798	1829	1811	—	11,75
	1802	1814		—	

Tab. VII. HCl (1 Lit.) + ¼ NaCl. 5 fache Verdünnung.

540	908	916	912	3010	5,58
550	925	928	927	3082	5,61
560	935	939	937	3181	5,60
570	945	949	947	3181	5,59
580	959	963	961	3250	5,61
590	975	978	977	3321	5,66
600	985	986	986	3378	5,64
∞	1817	1831	1824	—	5,61
	1817	1830		—	

Tab. VIII. HCl (1 Lit.) + ¼ NaCl. 12½ fache Verdünnung.

1470	969	973	971	3255	2,22
1480	975	979	977	3285	2,22
1490	981	983	982	3311	2,22
1500	985	991	988	3341	2,23
1510	995	996	996	3382	2,24
1520	1000	1001	1001	3407	2,24
1530	1004	1006	1005	3428	2,24
∞	1840	1840	1841	—	2,23
	1840	1841			

Tab. IX. HCl (1 Lit.) + 1 NaCl.

105	1023	1024	1024	3790	36,44
115	1092	1074	1083	4158	36,43
125	1147	1146	1147	4588	37,00
135	1197	1193	1195	4941	36,87
145	1245	1240	1243	5227	36,99
155	1286	1289	1288	5722	37,16
165	1333	1321	1327	6098	37,18
∞	1769	1751	1759	—	36,87
	1763	1752		—	

Tab. X. HCl (1 Lit.) + 1 NaCl. $2^1/_2$ fache Verdünnung.

	x				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
240	876	877	877	2933	12,27
250	901	901	901	3050	12,25
260	928	930	929	3190	12,32
270	950	949	950	3297	12,26
280	973	972	973	3418	12,25
290	996	997	997	3548	12,28
300	1017	1018	1018	3665	12,26
∞	1789	1783	1786	—	12,27
	1789	1783		—	

Tab. XI. HCl (1 Lit.) + 1 NaCl. 5 fache Verdünnung.

490	859	858	859	2802	5,73
500	873	873	873	2866	5,74
510	883	885	884	2918	5,73
520	900	901	901	2998	5,78
530	910	912	911	3047	5,76
540	923	923	923	3105	5,76
550	935	936	936	3170	5,77
∞	1803	1809	1807	—	5,75
	1807	1810		—	

Tab. XII. HCl (1 Lit.) + 1 NaCl. $12^1/_2$ fache Verdünnung.

1470	945	946	946	3217	2,19
1480	952	948	950	3237	2,20
1490	955	955	955	3269	2,19
1500	960	961	961	3293	2,20
1510	964	963	964	3309	2,19
1520	970	969	970	3340	2,20
1530	975	972	974	3360	2,20
∞	1810	1806	1808	—	2,20
	1806	1806		—	

Tab. XIII. HCl (1 Lit.) + 4 NaCl.

40	634	626	630	2086	52,21
50	760	746	753	2576	52,57
60	867	855	861	3112	52,75
70	964	949	957	3651	52,91
80	1045	1044	1045	4213	53,38
90	1118	1105	1112	4694	52,74
100	1192	1182	1187	5807	53,61
∞	1687	1676	1683	—	52,87
	1689	1677		—	

Tab. XIV. HCl (1 Lit.) + 4NaCl. $2^1/_2$ fache Verdünnung.

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
110	525	521	523	1522	13,96
120	560	558	559	1649	13,86
130	597	599	598	1791	13,88
140	635	634	635	1931	13,89
150	670	670	670	2067	13,87
160	704	701	703	2200	13,84
170	737	734	736	2337	13,83
∞	1769	1771	[1769]	—	13,98
	1765	1767		—	

Tab. XV. HCl (1 Lit.) + 4NaCl. 5 fache Verdünnung.

320	648	646	647	1937	6,07
330	662	663	663	1998	6,07
340	678	676	677	2052	6,05
350	696	695	696	2126	6,09
360	713	712	713	2194	6,11
370	724	727	726	2246	6,09
380	744	745	745	2324	6,13
∞	1799	1797	[1798]	—	6,09
	1793	1800		—	

Tab. XVI. HCl (1 Lit.) + 4NaCl. $12^1/_2$ fache Verdünnung.

1270	836	834	835	2718	2,14
1280	845	843	844	2759	2,16
1290	847	846	847	2773	2,15
1300	853	850	854	2805	2,16
1310	860	854	857	2818	2,15
1320	861	859	860	2833	2,15
1330	864	864	864	2851	2,15
∞	1793	1796	[1795]	—	2,15
	1790	1798		—	

3. Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium.

Tab. XVII. HCl (1 Lit.) + $^1/_4$ KCl.

100	934	931	933	3152	31,84
110	1005	991	998	3487	31,99
120	1056	1053	1055	3805	31,97
130	1111	1105	1108	4121	31,95
140	1162	1153	1158	4443	31,96
150	1205	1197	1201	4741	31,82
160	1247	1237	1242	5044	31,72
∞	1813	1807	[1808]	—	31,89
	1807	1798		—	

Tab. XVIII. HCl (1 Lit.) + ¼ KCl. 2½ fache Verdünnung.

	x				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
300	989	1002	996	3474	11,62
310	1021	1022	1022	3615	11,70
320	1044	1048	1046	3749	11,75
330	1065	1067	1066	3865	11,75
340	1085	1087	1086	3982	11,75
350	1106	1107	1107	4111	11,78
360	1123	1123	1123	4212	11,73
∞	1809	1806	1809	—	11,73
	1809	1810		—	

Tab. XIX. HCl (1 Lit.) + ¼ KCl. 5 fache Verdünnung.

570	939	944	942	3189	5,61
580	955	959	957	3265	5,64
590	966	968	967	3316	5,63
600	977	976	977	3368	5,62
610	988	990	989	3430	5,62
620	998	1003	1001	3494	5,65
630	1010	1012	1011	3549	5,64
∞	1807	1813	1811	—	5,63
	1807	1814		—	

Tab. XX. HCl (1 Lit.) + ¼ KCl. 12½ fache Verdünnung.

1440	949	947	948	3185	2,21
1450	958	949	951	3201	2,21
1460	957	954	956	3225	2,21
1470	962	959	961	3250	2,21
1480	967	965	966	3275	2,21
1490	974	972	973	3300	2,22
1500	979	976	978	3337	2,23
∞	1826	1819	1824	—	2,21
	1827	1822		—	

Tab. XXI. HCl (1 Lit.) + 1 KCl.

80	828	823	826	2731	34,57
90	898	900	899	3079	34,60
100	965	965	965	3122	34,57
110	1028	1026	1027	3770	34,59
120	1090	1085	1088	4142	34,81
130	1141	1136	1139	44 0	34,73
140	1191	1184	1188	4[illegible]1	34,76
∞	1770	1768	1770	—	34,66
	1771	1768		—	

Tab. XXII. HCl (1 Lit.) + 1 KCl. $2^1/_2$ fache Verdünnung.

	x				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
220	811	813	812	2585	11,80
230	841	841	841	2718	11,85
240	869	870	870	2846	11,91
250	895	894	895	2963	11,90
260	919	919	919	3078	11,88
270	946	945	946	3212	11,94
280	966	974	970	3334	11,95
∞	1808	1810	[1810]	—	11,89
	1808	1812		—	

Tab. XXIII. HCl (1 Lit.) + 1 KCl. 5 fache Verdünnung.

470	809	816	813	2627	5,60
480	829	831	830	2703	5,64
490	837	843	840	2749	5,62
500	849	856	853	2809	5,63
510	862	869	866	2870	5,64
520	871	879	875	2912	5,61
530	887	892	890	2983	5,64
∞	1788	1795	[1791]	—	5,63
	1785	1794		—	

Tab. XXIV. HCl (1 Lit.) + 1 KCl. $12^1/_2$ fache Verdünnung.

1470	945	936	941	3146	2,14
1480	948	951	950	3191	2,16
1490	953	953	953	3205	2,15
1500	957	958	958	3230	2,16
1510	959	962	961	3245	2,15
1520	966	968	967	3266	2,15
1580	971	972	972	3301	2,16
∞	1828	1829	[1826]	—	2,15
	1825	1826		—	

Tab. XXV. HCl (1 Lit.) + 3 KCl.

40	530	533	532	1595	40,90
50	639	637	638	1997	40,76
60	743	734	739	2417	40,97
80	908	901	905	3213	40,67
90	985	975	980	3627	40,75
100	1052	1045	1049	4045	40,86
110	1114	1107	1111	4459	40,91
∞	1734	1727	[1731]	—	40,83
	1737	1725		—	

Tab. XXVI. HCl (1 Lit.) + 3KCl. $2^1/_2$ fache Verdünnung.

	x				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
120	518	518	516	1471	12,36
130	559	557	558	1616	12,53
140	590	589	590	1780	12,45
150	626	628	627	1970	12,55
160	656	654	655	1970	12,39
170	688	688	686	2090	12,37
180	720	724	722	2288	12,48
∞	1796	1792	[1796]	—	12,45
	1797	1795		—	

Tab. XXVII. HCl (1 Lit.) + 3KCl. 5 fache Verdünnung.

810	597	601	599	1784	5,61
820	617	614	616	1795	5,63
830	627	628	626	1839	5,59
840	644	642	643	1898	5,58
850	660	655	658	1949	5,58
860	679	675	677	2020	5,63
870	689	690	690	2070	5,61
∞	1820	1817	[1820]	—	5,60
	1821	1821		—	

Tab. XXVIII. HCl (1 Lit.) + 3KCl. $12^1/_2$ fache Verdünnung.

1200	794	791	793	2506	2,09
1210	802	797	799	2532	2,09
1220	807	802	805	2557	2,10
1230	812	807	810	2579	2,10
1240	819	812	816	2605	2,10
1250	823	816	820	2622	2,10
1260	828	822	825	2645	2,10
∞	1816	1803	[1809]	—	2,10
	1816	1801		—	

Da die hier erhaltenen Werthe nicht unmittelbar vergleichbar sind, weil durch das hinzugesetzte Salz das Volumen vermehrt worden, die Geschwindigkeit der Reaction mithin in demselben Verhältniss vermindert wird, so sind die für die Säure plus dem Salze erhaltenen Constanten, wie bereits a. a. O. ausgeführt[1]), zu corrigiren. Um den

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 227. (1885).

Ueberblick über die erhaltenen Zahlen zu erleichtern, stelle ich daher in folgender Tabelle die Mittelwerthe der Constanten, sowie deren corrigirte Werthe zusammen.

HCl (1 Lit.)	HCl (1 Lit.) +¼ NaCl	HCl (1 Lit.) +1 NaCl	HCl (1 Lit.) +4 NaCl	HCl (1 Lit.) +¼ KCl	HCl (1 Lit.) +1 KCl	HCl (1 Lit.) +3 KCl
31,27	32,76	36,87	52,87	31,89	34,66	40,83
—	32,87	37,49	57,02	32,16	35,05	44,60
			2½ fache Verdünnung.			
11,69	11,75	12,27	13,88	11,73	11,89	12,45
-	11,82	12,35	14,88	11,83	12,26	13,64
			5 fache Verdünnung.			
5,62	5,61	5,75	6,09	5,63	5,63	5,60
—	5,68	5,85	6,64	5,67	5,80	6,14
			12½ fache Verdünnung			
2,22	2,23	2,20	2,15	2,21	2,15	2,10
—	2,24	2,24	2,34	2,22	2,22	2,30

Berechnet man ferner das Verhältniss, in welchem die Reactionsgeschwindigkeit der Salzsäure durch das hinzugefügte Salz vermehrt wird, d. h., dividirt man die Constanten jeder Horizontalreihe durch die erste, der freien Säure entsprechende, Zahl, so erhält man folgende Tabelle:

1,000	1,051	1,199	1,843	1,028	1,121	1,426
			2½ fache Verdünnung.			
1,000	1,011	1,056	1,273	1,012	1,049	1,167
			5 fache Verdünnung.			
1,000	1,011	1,041	1,181	1,009	1,032	1,093
			12½ fache Verdünnung.			
1,000	1,009	1,009	1,054	1,000	1,000	1,005

Wie man sieht, wird die Wirkung der Salzsäure durch hinzugefügtes Salz in den untersuchten Fällen auch nach dieser Methode proportional der Menge des Salzes verstärkt, ein Resultat, das sich in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen von W. Ostwald[1]) befindet. Mit weiter fortschreitender Verdünnung nimmt die verstärkende Wirkung

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 219. (1880).

ab, aber in keinem einfachen Verhältniss, bleibt aber proportional der Menge des Salzes; bei $12^1/_2$ facher Verdünnung scheint auch noch ein Einfluss stattzufinden, doch sind die hier erhaltenen Werthe so klein, dass die Unterschiede bereits in das Bereich der möglichen Fehler fallen.

Die nun folgenden Versuche wurden angestellt, um den Einfluss verschiedener Salze kennen zu lernen, konnten aber leider nur in weit geringerem Umfang, als geplant, zur Ausführung gebracht werden, da das Titriren mit Phenolphtalein nur bei Zusatz von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden sich als ausführbar erwies und es mir nicht gelang, einen auch bei Gegenwart anderer Salze brauchbaren Indicator aufzufinden.

Mit LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ habe ich nur je ein Verhältniss von Säure zu Salz und nur die fünffache Verdünnung untersucht. Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Werthe.

4. Chlorwasserstoffsäure und Chlorlithium.

Tab. XXIX. HCl (1 Lit.) + 4 LiCl.

t	x I	x II	Mittel	$\log b - \log(k-x)$	Const.
40	659	655	657	2202	56,47
50	785	776	781	2780	56,73
60	888	883	886	3338	56,58
70	988	982	985	3939	57,09
80	1065	1060	1063	4480	56,71
90	1144	1137	1141	5096	57,26
100	1206	1196	1201	5688	56,95
∞	1655	1648	1653	—	56,83
	1658	1648		—	

Tab. XXX. HCl (1 Lit.) + 4 LiCl. 5 fache Verdünnung.

360	706	703	705	2151	5,99
370	716	716	716	2193	5,95
380	723	734	729	2247	5,93
390	748	748	748	2324	5,97
400	766	765	766	2398	6,00
410	778	777	778	2449	5,99
420	790	792	791	2504	5,98
∞	1805	1801	1805	—	5,97
	1807	1805		—	

5. Chlorwasserstoffsäure und Chlormagnesium.

Tab. XXXI. HCl (1 Lit.) + 2 $MgCl_2$.

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
40	—	741	741	2579	66,39
50	865	861	863	3202	65,85
60	976	976	976	3869	65,58
70	1085	1078	1082	4607	66,77
80	1170	1165	1168	5314	67,26
90	1240	1238	1237	5976	67,15
100	1302	1296	1299	6674	67,41
∞	1657	1650	[1655]	—	66,56
	1660	1650		—	

Tab. XXXII. HCl (1 Lit.) + 2 $MgCl_2$. 5 fache Verdünnung.

860	732	738	735	2268	6,32
870	751	753	752	2337	6,33
880	768	767	765	2391	6,31
890	779	785	782	2468	6,33
400	795	799	797	2527	6,33
410	810	813	812	2591	6,34
420	823	827	825	2649	6,32
∞	1808	1807	[1807]	—	6,33
	1805	1805		—	

6. Chlorwasserstoffsäure und Chlorcalcium.

Tab. XXXIII. HCl (1 Lit.) + 2 $CaCl_2$.

40	681	677	679	2293	58,80
50	805	804	805	2894	59,06
60	913	926	920	3525	59,75
70	1009	1014	1012	4107	59,52
80	1091	1098	1095	4698	59,47
90	1162	1167	1165	5286	59,89
100	1235	1233	1234	5945	60,05
∞	1661	1650	[1655]	—	59,43
	1659	1650		—	

Tab. XXXIV. HCl (1 Lit.) + 2 $CaCl_2$. 5 fache Verdünnung.

860	714	720	717	2237	6,23
870	732	732	732	2299	6,23
880	747	747	747	2361	6,23
890	760	761	761	2420	6,22
400	779	779	779	2498	6,26
410	794	792	793	2559	6,26
420	804	808	806	2617	6,25
∞	1783	1777	[1781]	—	6,24
	1785	1777		—	

7. Chlorwasserstoffsäure und Chlorstrontium.

Tab. XXXV. HCl (1 Lit.) + 2$SrCl_4$.

t	∞ I	∞ II	∞ Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
40	681	683	682	2276	58,36
50	805	803	804	2847	58,10
60	920	911	916	3448	58,44
70	1016	1013	1015	4057	58,80
80	1107	1098	1103	4681	58,98
90	1176	1168	1172	5242	58,90
100	1231	1226	1229	5766	58,26
∞	1672	1666	[1672]	—	58,55
	1677	1670		—	

Tab. XXXVI. HBl (1 Lit.) + 2$SrCl_4$. 5 fache Verdünnung.

375	789	788	789	2313	6,19
385	758	753	756	2384	6,21
395	771	766	769	2438	6,19
405	785	783	784	2503	6,20
415	798	797	798	2563	6,19
425	816	811	814	2634	6,21
435	830	828	829	2701	6,22
∞	1793	1787	[1790]	—	6,20
	1791	1786		—	

8. Chlorwasserstoffsäure und Chlorbarium.

Tab. XXXVII. HCl (1 Lit.) + 1$BaCl_2$.

60	764	765	765	2498	42,84
70	856	849	853	2905	42,10
80	938	932	935	3321	42,04
90	1015	1007	1011	3737	41,99
100	1080	1077	1079	4167	42,09
110	1152	1171	1162	4742	43,50
120	1203	1223	1213	5136	43,16
∞	1749	1745	[1749]	—	42,46
	1756	1745		—	

Tab. XXXVIII. HCl (1 Lit.) + 1$BaCl_4$. 5 fache Verdünnung.

420	770	771	771	2498	5,82
430	783	788	786	2502	5,83
440	796	802	799	2558	5,83
450	813	815	814	2624	5,84
460	828	828	828	2678	5,83
470	839	846	843	2754	5,87
480	852	857	855	2809	5,86
∞	1792	1801	[1795]	—	5,84
	1789	1796		—	

Zum Vergleich stelle ich auch hier wieder die entsprechenden Zahlen für Chlorwasserstoffsäure allein mit den corrigirten Werthen für Chlorwasserstoffsäure plus Salz zusammen, sowie die in obiger Weise berechneten Verhältnisszahlen.

HCl (1 Lit.)	HCl (1 Lit.) +4 LiCl	HCl (1 Lit.) +2 $MgCl_2$	HCl (1 Lit.) +2 CaCl	HCl (1 Lit.) +2 $SrCl_2$	HCl (1 Lit.) +1 $BaCl_2$
31,27	56,83	66,56	59,43	58,55	42,46
—	61,91	69,26	62,69	62,08	44,07
		5 fache Verdünnung.			
5,62	5,97	6,38	6,24	6,20	5,84
—	6,44	6,59	6,56	6,48	6,07

HCl (1 Lit.)	HCl (1 Lit.) +4 LiCl	HCl (1 Lit.) +2 $MgCl_2$	HCl (1 Lit.) +2 $CaCl_2$	HCl (1 Lit.) +2 $SrCl_2$	HCl (1 Lit.) + $BaCl_2$
1,000	1,961	2,215	2,005	1,985	1,409
		5 fache Verdünnung.			
1,000	1,146	1,173	1,167	1,171	1,080

Unter der Voraussetzung, dass auch diese Salze proportional ihrer Menge verstärkend wirken, stellt sich für alle hier untersuchten Chloride, hinsichtlich des beschleunigenden Einflusses, den dieselben auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoffsäure ausüben, bezogen auf 1 Aeq. Chlorid, folgende Reihenfolge heraus:

KCl	NaCl	$BaCl_2$	LiCl	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
1,121	1,199	1,205	1,240	1,246	1,251	1,304

Numerische Beziehungen lassen sich jedoch nicht feststellen, und will ich nur darauf hinweisen, dass, wenn man die untersuchten Chloride in die zugehörigen Gruppen einordnet, der beschleunigende Einfluss in umgekehrter Reihenfolge stattzuhaben scheint, als die Werthe der Atomgewichte in der Gruppe steigen.

LiCl	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
1,240	1,199	1,121	1,304	1,251	1,246	1,205

Die von Reicher[1]) bei der Verseifung von Aethylacetat durch Basen erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten ergeben dieselbe Reihenfolge, nämlich:

Na	K	Ca	Sr	Ba
2,307	2,298	2,285	2,204	2,144

Ich lasse nun die mit Schwefelsäure und mit Schwefelsäure und deren Salzen angestellten Versuche folgen.

9. Schwefelsäure.

Tab. XXXIX. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.)

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
180	896	896	896	2944	16,45
190	922	929	931	3112	16,47
200	969	974	972	3317	16,67
210	993	997	998	3453	16,51
220	1027	1026	1027	3608	16,48
230	1060	1057	1059	3788	16,54
240	1030	1089	1090	3968	16,60
∞	1817	1819	1820	—	16,62
	1825	1817		—	

Tab. XL. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) $2^1/_2$ fache Verdünnung.

480	935	939	937	3147	6,57
490	952	956	957	3246	6,64
500	976	974	975	3338	6,69
510	989	990	990	3416	6,71
520	1000	997	999	3468	6,67
530	1014	1009	1012	3533	6,68
540	1023	1020	1022	3587	6,66
∞	1823	1812	1818	—	6,66
	1822	1811		—	

[1]) Ann. Chem. 228, 257 (1885.)

Tab. XLI. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) 5 fache Verdünnung.

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
1090	1031	1035	1033	3647	3,35
1100	1036	1037	1037	3669	3,34
1110	1040	1044	1042	3698	3,34
1120	1047	1048	1048	3782	3,34
1130	1052	1057	1055	3771	3,34
1140	1058	1062	1060	3800	3,34
1150	1064	1068	1066	3834	3,34
∞	1814	1819	1818	—	3,34
	1816	1820		—	

Tab. XLII. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) $12^1/_2$ fache Verdünnung.

2530	1012	1015	1014	3547	1,40
2540	1020	1019	1020	3579	1,41
2550	1025	1026	1026	3612	1,42
2560	1027	1027	1027	3617	1,41
2570	1030	1029	1030	3644	1,42
2580	1032	1032	1032	3645	1,41
2590	1034	1036	1035	3661	1,41
∞	1817	1817	1817	—	1,41
	1817	1816		—	

10. Schwefelsäure und schwefelsaures Natrium.

Tab. XLIII. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_2 Na_2SO_4$

260	1049	1043	1046	3769	14,55
270	1080	1078	1079	3962	14,78
280	1109	1093	1101	4096	14,68
290	1132	1121	1127	4261	14,74
300	1155	1141	1148	4397	14,71
310	1179	1168	1174	4578	14,80
320	1201	1183	1192	4699	14,78
∞	1809	1794	1808	—	14,71
	1811	1794		—	

Tab. XLIV. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_2 Na_2SO_4$. $2^1/_2$ fache Verdünnung.

740	1141	1127	1134	4310	5,93
750	—	1139	1139	4343	5,90
760	1159	1147	1153	4436	5,85
770	1167	1153	1160	4482	5,83
780	1173	1167	1170	4551	5,84
790	1186	1172	1179	4613	5,85
800	1191	1179	1185	4655	5,83
∞	1805	1801	1805	—	5,83
	1811	1802		—	

Tab. XLV. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_2 Na_2SO_4$. 5 fache Verdünnung.

	x				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
1630	1239	1234	1237	4918	3,02
1640	1246	1242	1244	4970	3,03
1650	1253	1246	1250	5016	3,04
1660	1259	1250	1255	5054	3,05
1670	1263	1255	1259	5085	3,05
1680	1265	1257	1261	5100	3,04
1690	—	1259	1259	5085	3,01
∞	1826	1828	1825	—	3,04
	1828	1821		—	

Tab. XLVI. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_2 Na_2SO_4$. $12^1/_2$ fache Verdünnung.

3810	1238	1234	1236	4936	1,30
3820	1245	1236	1241	4975	1,30
3830	1246	1238	1242	4981	1,30
3840	1249	1239	1244	4996	1,30
3850	1254	1241	1248	5027	1,31
3860	1255	1243	1249	5035	1,31
3870	1255	1246	1251	5050	1,31
∞	1827	1813	1820	—	1,30
	1822	1816		—	

Tab. XLVII. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_4 Na_2SO_4$.

270	968	974	971	3359	12,49
280	1000	1001	1001	3518	12,61
290	1023	1023	1023	3639	12,59
300	1045	1043	1044	3757	12,57
310	1069	1066	1068	3896	12,61
320	1089	1090	1090	4029	12,63
330	1106	1107	1107	4134	12,57
∞	1794	1809	1803	—	12,53
	1798	1808		—	

Tab. XLVIII. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_4 Na_2SO_4$. $2^1/_2$ fache Verdünnung.

830	1113	1120	1117	4201	5,07
840	1122	1128	1125	4252	5,07
850	1129	1135	1132	4297	5,06
860	1137	1143	1140	4349	5,06
870	1144	1152	1148	4402	5,07
880	1154	1159	1157	4462	5,08
890	1161	1167	1164	4510	5,07
∞	1800	1804	1802	—	5,07
	1799	1804		—	

Tab. XLIX. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{4}Na_2SO_4$. 5 fache Verdünnung.

	x				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
1630	1145	1141	1143	4299	2,70
1640	1164	—	1164	4436	2,71
1650	1168	—	1168	4462	2,71
1660	1170	1153	1162	4424	2,68
1670	1172	1156	1164	4438	2,66
1680	1178	1160	1169	4469	2,66
1690	1181	1166	1175	4510	2,67
∞	1825	1812	[1819]	—	2,68
	1825	1813		—	

Tab. L. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{4}Na_2SO_4$. $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

3830	1166	1170	1168	4498	1,18
3840	1177	1176	1177	4558	1,19
3850	1179	1177	1178	4565	1,19
3860	1179	1179	1179	4572	1,19
3870	1181	1183	1182	4598	1,19
3880	1182	1183	1183	4599	1,19
3890	1184	1184	1184	4607	1,19
∞	1309	1313	[1811]	—	1,19
	1808	1813		—	

Tab. LI. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}Na_2SO_4$.

280	815	828	822	2619	9,41
290	842	866	854	2761	9,55
300	868	875	872	2843	9,51
310	887	893	890	2927	9,47
320	903	917	910	3023	9,48
330	931	936	934	3139	9,54
340	948	959	951	3224	9,51
∞	—	1816	[1815]	—	9,50
	—	1814		—	

Tab. LII. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}Na_2SO_4$. $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

780	921	934	928	3135	4,02
790	938	934	936	3175	4,02
800	941	942	942	3205	4,01
810	948	948	948	3235	4,00
820	952	956	954	3266	3,99
830	964	971	968	3388	4,03
840	978	972	978	3364	4,01
∞	1799	1810	[1805]	—	4,01
	1800	1807		—	

Tab. LIII. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}Na_2SO_4$. 5 fache Verdünnung.

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const
1620	1002	999	1001	3477	2,15
1630	1013	1008	1010	3525	2,16
1640	1015	1008	1012	3486	2,16
1650	1019	1018	1019	3573	2,17
1660	1024	1021	1023	3595	2,17
1670	1027	1025	1026	3612	2,16
1680	1032	1028	1030	3634	2,16
∞	1822	1812	[1817]	—	2,16
	1822	1812		—	

Tab. LIV. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}Na_2SO_4$. 12½ fache Verdünnung.

3780	1050	1051	1051	3758	1,00
3790	1053	1055	1054	3775	1,00
3800	1056	1058	1057	3793	1,00
3810	1061	1061	1061	3816	1,00
3820	1064	1062	1063	3827	1,00
3830	1066	1065	1066	3843	1,00
3840	1068	1069	1069	3862	1,01
∞	1816	1815	[1815]	—	1,00
	1813	1815		—	

Tab. LV. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + 1 Na_2SO_4.

270	621	615	618	1848	6,87
280	638	637	638	1924	6,90
290	658	653	653	1980	6,85
300	674	673	674	2062	6,90
310	690	686	688	2117	6,85
320	710	707	709	2201	6,90
330	730	727	729	2288	6,94
∞	1781	1784	[1788]	—	6,89
	1784	1781		—	

Tab. LVI. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + 1 Na_2SO_4. 2½ fache Verdünnung.

800	751	750	751	2376	2,97
810	759	756	758	2408	2,98
820	768	768	768	2429	2,97
830	774	774	774	2477	2,99
890	817	815	816	2602	2,99
1040	912	906	909	3102	2,99
1050	924	914	919	3152	3,01
∞	1785	1778	[1781]	—	2,99
	1793	1778		—	

Tab. LVII. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + 1 Na_2SO_4. 5 fache Verdünnung.

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
1620	824	815	820	2618	1,62
1630	832	817	825	2641	1,62
1640	837	819	828	2654	1,62
1650	842	827	835	2685	1,63
1660	844	830	837	2694	1,62
1670	846	835	841	2711	1,62
1680	850	837	844	2725	1,62
∞	1811	—	[1811]	—	1,62
	1811	—		—	

Tab. LVIII. $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + 1 Na_2SO_4. $12^1/_2$ fache Verdünnung.

3820	901	902	902	3010	0,79
3830	904	906	905	3025	0,79
3840	906	908	907	3034	0,79
3850	909	910	910	3049	0,79
3860	913	913	913	3064	0,79
3870	915	914	915	3074	0,79
3880	918	915	917	3083	0,79
∞	1800	1807	[1804]	—	0,79
	1799	1809		—	

Wie ersichtlich, wirken die Salze bei der Schwefelsäure in entgegengesetztem Sinne, als bei der Salzsäure. Während bei dieser durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze eine beschleunigende Wirkung auf die Reactionsgeschwindigkeit der Säure resultirt, wird durch Hinzufügung der Sulfate die Reactionsgeschwindigkeit jener bedeutend vermindert. Stellt man auch hier die Werthe für die Säure allein mit den, wie oben corrigirten, Werthen für Säure plus Salz, sowie die berechneten Verhältnisszahlen zusammen, so ergiebt sich folgende Tabelle.

$^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.)	$^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_8 Na_2SO_4$	$^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_4 Na_2SO_4$	$^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_2 Na_2SO_4$	$^1/_2 H_2SO_4$ (1 Lit.) + 1 Na_2SO_4
16,62	14,71	12,58	9,50	6,89
—	14,71	12,64	9,62	7,08
		$2^1/_2$ fache Verdünnung.		
6,66	5,83	5,07	4,01	2,99
—	5,83	5,10	4,06	3,08
		5 fache Verdünnung.		
3,34	3,04	2,68	2,16	1,62
—	3,04	2,69	2,19	1,67

$^1/_2H_2SO_4$ (1 Lit.)	$^1/_2H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_8Na_2SO_4$	$^1/_2H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_4Na_2SO_4$	$^1/_2H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_2Na_2SO_4$	$^1/_2H_2SO_4$ (1 Lit.) + 1 Na_2SO_4
		$12^1/_2$ fache Verdünnung.		
1,41	1,30	1,19	1,00	0,79
—	1,30	1,20	1,01	0,81
1,000	0,885	0,760	0,578	0,426
		$2^1/_2$ fache Verdünnung.		
1,000	0,875	0,766	0,610	0,463
		5 fache Verdünnung.		
1,000	0,910	0,805	0,656	0,500
		$12^1/_2$ fache Verdünnung.		
1,000	0,922	0,851	0,716	0,574

Mit wachsender Salzmenge wird in allen untersuchten Fällen die Reactionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure vermindert und zwar von $^1/_4$ bis zu 1 Aeq. Salz annähernd proportional, bei 2 Aeq. in geringerem Maasse. Mit zunehmender Verdünnung nimmt auch der verzögernde Einfluss ab, jedoch in keinem einfachen Verhältniss. Aus bereits angeführten Gründen musste ich auch bei der Schwefelsäure hinsichtlich des Einflusses anderer Salze mich auf die Untersuchung mit K_2SO_4, Li_2SO_4 und $MgSO_4$ beschränken. Auch hier habe ich nur ein Verhältniss von Säure zu Salz und nur die fünffache Verdünnung untersucht. In den folgenden Tabellen gebe ich die erhaltenen Resultate.

11. Schwefelsäure und schwefelsaures Kalium.

Tab. LIX. $^1/_2H_2SO_4$ (1 Lit.) + $^1/_2K_2SO_4$.

	x				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
270	740	738	739	2278	8,47
280	762	762	762	2372	8,50
290	786	786	786	2472	8,55
300	805	804	805	2553	8,54
310	824	822	823	2631	8,52
320	847	846	847	2739	8,59
330	864	861	863	2811	8,54
∞	1811	1811	1811	—	8,58
	1810	1811		—	corr. 8,81

Tab. LX. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}K_2SO_4$. 5fache Verdünnung.

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
1620	987	983	985	3390	2,09
1630	994	992	993	3423	2,10
1640	1000	997	999	3454	2,11
1650	1001	1001	1001	3465	2,10
1660	1006	1002	1004	3481	2,10
1670	1009	1008	1009	3508	2,10
1680	1014	1012	1013	3529	2,10
∞	1812	1829	1821	—	2,10
	1811	1829		—	corr. 2,17

12. Schwefelsäure und schwefelsaures Lithium.

Tab. LXI. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}Li_2SO_4$.

270	843	844	844	2752	10,23
280	865	867	866	2853	10,23
290	889	886	888	2957	10,23
300	904	905	905	3039	10,16
310	928	928	928	3153	10,20
320	948	949	949	3259	10,22
330	971	969	970	3368	10,24
∞	1792	1802	1798	—	10,22
	1792	1805		—	corr. 10,30

Tab. LXII. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}Li_2SO_4$. 5fache Verdünnung.

1620	1008	1005	1007	3539	2,19
1630	1013	1007	1010	3555	2,19
1640	1019	1013	1016	3588	2,19
1650	1023	1015	1019	3604	2,19
1660	1027	1019	1023	3626	2,19
1670	1030	1023	1027	3648	2,19
1680	1033	1027	1030	3665	2,18
∞	1812	1802	1807	—	2,19
	1812	1802		—	corr. 2,21

13. Schwefelsäure und schwefelsaures Magnesium.

Tab. LXIII. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}MgSO_4$.

270	987	986	987	3458	12,86
280	1016	1013	1015	3610	12,94
290	1041	1039	1040	3751	12,98
300	1065	1063	1064	3891	13,01
310	1084	1081	1083	4001	12,97
320	1106	1103	1105	4141	12,98
330	1130	1125	1128	4288	13,03
∞	1792	1804	1798	—	12,97
	1793	1803		—	corr. 13,08

Tab. LXIV. $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}MgSO_4$. 5 fache Verdünnung.

t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
1620	1072	1073	1073	3991	2,47
1630	1079	1078	1079	4029	2,47
1640	1083	1083	1083	4053	2,47
1650	1086	1085	1086	4071	2,47
1660	1088	1090	1089	4090	2,47
1670	1093	1093	1093	4115	2,47
1680	1098	1100	1099	4153	2,47
∞	1786	1784	1785	—	2,47
	1786	1788		—	corr. 2,48

Die Reactionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure wird wie bei der Salzsäure in den untersuchten Fällen durch die Gegenwart verschiedener Salze in verschiedenem Maasse beeinflusst. Hinsichtlich ihrer vermindernden Wirkung auf die Reactionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure ergiebt sich aber für obige Salze folgende Reihenfolge, umgekehrt wie bei der Salzsäure, d. h. der vermindernde Einfluss scheint für die Gruppe der Alkalien mit steigendem Atomgewicht zu wachsen.

$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.)	$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}MgSO_4$	$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}Li_2SO_4$	$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}K_2SO_4$
1,000	0,787	0,620	0,579	0,530

Dieses verschiedenartige Verhalten der Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, der Repräsentanten ein- und zweibasischer Säuren, veranlasste mich, bald nach Beginn dieser Arbeit, entsprechende Versuche mit der Unterschwefelsäure anzustellen. Da nun die Unterschwefelsäure durch ihre Salze in demselben Sinne, wie die Chlorwasserstoffsäure beeinflusst wird, so glaubte ich, auf Grund dieses Verhaltens die Unterschwefelsäure als einbasische Säure ansprechen zu können. Denn obwohl bereits früher das abweichende Verhalten schwacher einbasischer Säuren von W. Ostwald beobachtet worden, so lag doch kein Grund vor, für die starken ein- und zweibasischen Säuren eine solche Abweichung vorauszusetzen. Durch eine inzwischen von J. Spohr[1]) publicirte

[1]) Dies. Journ. [2] 32, 32. (1886.)

Arbeit, in welcher derselbe auch die Methylendisulfonsäure untersuchte, ergab sich für letztere, dass sie bei Gegenwart ihres Kalisalzes eine Zuckerlösung schneller invertirte, als ohne dasselbe. Ich habe daher die Methylendisulfonsäure, sowie die Dichloressigsäure ebenfalls untersucht und folgende Werthe gefunden.

14. Methylendisulfonsäure.

Tab. LXV. $^1/_2 CH_2(SO_3H)_2$ (2 Lit.)

t	x I	x II	x Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
480	1413	1414	1414	6635	13,85
490	1431	1429	1430	6815	13,94
500	1438	1437	1438	6908	13,84
510	1450	1450	1450	7058	13,86
520	1458	1458	1458	7151	13,78
580	1472	1470	1471	7317	13,83
540	1480	1477	1479	7421	13,77
∞	1810	1802	1806	—	13,84
	1810	1802		—	

15. Methylendisulfonsäure und methylendisulfonsaures Natrium.

Tab. LXVI. $^1/_2 CH_2(SO_3H)_2$ (2 Lit.) + $^1/_2 CH_2(SO_3Na)_2$.

480	1438	1436	1437	6925	14,46
490	1450	1449	1450	7082	14,48
500	1463	1463	1463	7244	14,52
510	1474	1473	1474	7387	14,51
520	1485	1482	1484	7523	14,50
530	1496	1491	1494	7660	14,48
540	1506	1505	1506	7839	14,54
∞	1801	1806	1803	—	14,50
	1799	1806		—	corr. 14,31

16. Dichloressigsäure.

Tab. LXVII. $CHCl_2COOH$ (2 Lit.)

960	1061	1054	1058	8866	4,03
970	1066	1062	1064	8902	4,03
980	1075	1067	1071	3949	4,03
990	1081	1076	1079	3991	4,04
1000	1087	1082	1085	4029	4,03
1010	1095	1089	1092	4071	4,04
1020	1101	1094	1098	4109	4,03
∞	1797	1793	1795	—	4,03
	1796	1791		—	

17. Dichloressigsäure und dichloressigsaures Natrium.

Tab. LXVIII. $CHCl_2COOH$ (2 Lit.) + $CHCl_2COONa$.

	x				
t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
960	554	547	551	1620	1,67
970	559	552	556	1638	1,69
980	562	558	560	1652	1,69
1160	640	637	639	1945	1,68
1170	645	641	643	1961	1,68
1180	651	643	647	1976	1,68
1250	680	673	677	2094	1,68
∞	1777	1765	1770	—	1,68
	1778	1760		—	corr. 1,78

In der That zeigt die zweibasische Methylendisulfonsäure ein der Chlorwasserstoffsäure entsprechendes Verhalten, die Dichloressigsäure dagegen verhält sich wie die Schwefelsäure. — Das der Chlorwasserstoffsäure analoge Verhalten der Unterschwefelsäure bei Gegenwart ihrer Neutralsalze kann also nicht als endgiltiges Kriterium für die Basicität der Unterschwefelsäure gelten, wohl aber scheint daraus hervorzugehen, dass dieselbe in wässriger Lösung keine sauren Salze bildet. Bemerkenswerth bleibt dabei immerhin, dass auch bisher noch keine experimentellen Beweise dafür beigebracht worden, dass die Unterschwefelsäure zweibasisch sei.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind wesentlich folgende:

Die Reactionsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffsäure wird durch die Gegenwart ihrer Salze verstärkt, die der Schwefelsäure durch dieselben vermindert. Numerische Beziehungen für den Einfluss verschiedener Salze ergeben sich nicht; scheint auch eine gewisse Abhängigkeit vom Atomgewicht statt zu haben, so können doch infolge der geringen Anzahl der untersuchten Salze keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden. — Mit freundlicher Bereitwilligkeit hat Herr Prof. Dr. W. Ostwald mich auch bei dieser Arbeit unterstützt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Riga, Polytechnicum, April 1886.

Studien über Diastase;

von

C. J. Lintner.

I.

Die Isolirung der chemischen Fermente oder Enzyme[1]) bietet in vieler Hinsicht ein hervorragendes Interesse. Einmal durfte nur auf diesem Wege die lange schwebende Frage entschieden werden, ob wir in den Enzymen eine besondere Körperklasse vor uns haben, oder ob dieselben lediglich Proteïnstoffe darstellen, die unter gewissen Umständen fermentative Eigenschaften erhalten, ferner dürften aber auch durch das Studium der isolirten Fermente unsere Kenntnisse über die Fermentwirkung überhaupt wesentlich gefördert werden.

Neben den eiweissverdauenden ist zweifellos das im Pflanzenreiche weit verbreitete und auch technisch bedeutungsvolle Ferment, die Diastase, das wichtigste und wohl auch am leichtesten zugängliche. Mit der Diastasewirkung haben sich denn auch schon zahlreiche Arbeiten mit Erfolg beschäftigt; mehr vereinzelt und von weniger befriedigenden Resultaten begleitet sind dagegen die Arbeiten, die sich mit der Isolirung des Enzymes befassten.

Aber auch zum Studium der Diastasewirkung hat man bisher lediglich den Malzextract verwendet, der neben der Diastase noch eine ganze Reihe Stoffe enthält, von denen man wenigstens nicht ohne weiteres annehmen darf, dass sie ohne Einfluss auf dieselbe sind.

Ich habe nun in der Absicht, die Eigenschaften der Diastase und die Aenderung ihrer Wirkung unter den ver-

[1]) Für den Begriff chemischer Fermente wird vielfach der Ausdruck Enzyme gebraucht, um sie kurz und deutlich von den organischen Fermenten zu unterscheiden. Vergl. Dr. A. Mayer, Die Lehre von den chemischen Fermenten oder Enzymologie 1882

schiedensten Einflüssen zu prüfen, die Versuche zur Isolirung des Fermentes von Neuem aufgenommen. In der vorliegenden Abhandlung sollen lediglich die Resultate meiner Studien über die Isolirung und Reindarstellung der Diastase, sowie über deren chemische Eigenschaften und Zusammensetzung niedergelegt werden, während über die fermentative Wirkung der isolirten Diastase, resp. über die Abänderung derselben unter verschiedenen Bedingungen, sowie über die Frage, ob die Stärke lösende und verzuckernde Eigenschaft ein und demselben Fermente zukommen oder sich auf zwei vertheilen, später berichtet werden soll. Ebenso sollen theoretische Speculationen vorläufig noch möglichst vermieden werden.

Die Versuche zur Gewinnung der Diastase waren stets begleitet von einer quantitativen Prüfung der Wirksamkeit der erhaltenen Präparate, da die Intensität des Stärkeumwandlungsvermögens als ein wesentliches Kriterium anzusehen ist, einmal für den Werth der angewendeten Darstellungsmethode, dann auch für die Reinheit des Präparates. Eine auf exacter Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung der Diastasewirkung hat zuerst Kjeldahl[1]) ausgearbeitet. Seine Methode ist jedoch zeitraubend und umständlich und giebt nur unter bestimmten, nicht immer leicht einzuhaltenden Bedingungen übereinstimmende Resultate. Ich habe daher schon früher[2]) für die Zwecke der Malzuntersuchung die Kjeldahl'sche Methode vereinfacht. Kjeldahl zeigte in seiner interessanten Arbeit, dass bei gleicher Einwirkungsdauer die Stärkeverwandlung unter sonst gleichen Umständen nur so lange proportional der angewendeten Diastasemenge verläuft, als noch ein Ueberschuss invertirbarer Kohlehydrate vorhanden ist. So gelangte Kjeldahl zur Aufstellung des Gesetzes der Proportionalität, welches lautet: das Verhältniss zwischen dem Diastasegehalt (Fermentativvermögen) zweier Malzextracte kann durch das Reductionsvermögen ausgedrückt werden, welches die beiden Extracte auf das nämliche Ge-

[1]) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet II. Hft. 1879.
[2]) Z. f. d. ges. Brauwesen 1885, S. 281.

wicht Stärke bei der gleichen Temperatur und Einwirkungsdauer ausüben, sofern das Reductionsvermögen 25%—30% (auf Dextrose berechnet) oder 30%—45% (Maltose) nicht überschreitet. Ist die Grenze, welche das Gesetz der Proportionalität feststellt, überschritten, so erfolgt die Stärkeumwandlung eben nicht mehr proportional der angewendeten Diastasemenge, die Umwandlung wird zunächst verlangsamt, so dass man mit kleinen Diastasemengen schliesslich denselben Effect erreicht, wie mit grösseren. Da an der Grenze des Proportionalitätsgesetzes in der Flüssigkeit auf Zusatz von Jodlösung noch Blaufärbung eintritt, so ergiebt sich von selbst, dass alle Methoden, welche auf das Verschwinden der Jodreaction begründet sind, über den Wirkungswerth der Diastase nur höchst ungenaue Angaben zu liefern vermögen.

Kjeldahl bediente sich zur Ausführung seiner Methode eines durch Malzextract verflüssigten Stärkekleisters und einer Einwirkungstemperatur von 50°. Beides bringt einige Unbequemlichkeit und Unzuträglichkeit mit sich. Namentlich gelingt es selbst bei sorgfältigem Arbeiten nicht, stets Stärkelösung von gleicher Beschaffenheit zu erhalten; dann aber erhält man, wie ich mich oft genug überzeugte, keine vergleichbaren Resultate. Meine Bemühungen waren daher zunächst darauf gerichtet, eine leicht zu behandelnde, stets gleich zusammengesetzte Versuchsflüssigkeit zu bereiten. Das gelingt nun auf doppelte Weise, wenn man zur Verflüssigung der Stärke verdünnte Salzsäure verwendet. Beide Wege sollen beschrieben werden.

Um 100 Ccm. Versuchsflüssigkeit zu erhalten, wägt man in eine Medicinflasche von grünem Glase 2 Grm. lufttrockene Kartoffelstärke ab, setzt 10 Ccm. einer $^1/_{10}$ proc. Salzsäure und ca. 60 Ccm. Wasser zu und erhitzt die gut verkorkte und verschnürte Flasche 30 Minuten im kochenden Wasserbad. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Stärke gelöst und man hat nun eine zwar opalisirende, aber leicht bewegliche Flüssigkeit, die Fehling'sche Lösung kaum reducirt. Die Säure wird durch 10 Ccm. einer $^1/_{10}$ proc. Natronlauge genau neutralisirt und nun zu 100 Ccm. aufgefüllt.

Statt auf diese Weise die Versuchsflüssigkeit jedesmal

frisch zu bereiten, ist es zweckmässiger, lösliche Stärke in grössern Quantitäten darzustellen und von dem trocknen Präparat die erforderlichen Mengen abzuwiegen.

Ein geeignetes Präparat von löslicher Stärke erhält man folgendermassen:

Eine beliebige Quantität Prima-Kartoffelstärke wird mit 7,5 proc. Salzsäure gemischt, so dass die Säure über der Stärke steht. Nach siebentägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder dreitägigem Stehen bei 40° hat die Stärke ihre Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren. Die Structur der Stärke ist — vereinzelte kleine Risse abgerechnet — unverändert geblieben. Man wäscht die Stärke durch Decantiren mit kaltem Wasser aus, bis empfindliches Lackmuspapier keine saure Reaction mehr anzeigt, saugt das Wasser möglichst ab und trocknet die Stärke an der Luft. Man erhält so ein Präparat, das in heissem Wasser leicht und klar löslich ist. 2 proc. Lösungen bleiben einige Tage klar oder schwach opalisirend, trüben sich aber dann, was indessen, wenn sonst keine Veränderungen eingetreten sind, ihrer Verwendung zur Diastasbestimmung keinen Eintrag thut. Concentrirtere Lösungen (10 proc.) gestehen beim Erkalten zu einer salbenartigen Masse. Fehling'sche Lösung wird in äusserst geringem Maasse reducirt, welcher Umstand bei der Verwendung der Stärke indessen nicht berücksichtigt zu werden braucht. 10proc. Salzsäure wirkt, nebenbei bemerkt, sofort verkleisternd auf die Stärke und unterscheidet sich die Salzsäure hierdurch wesentlich von der Schwefelsäure, welche bei weitem nicht so energisch wirkt. Will man statt der Salzsäure zur Darstellung der löslichen Stärke Schwefelsäure verwenden, so hat man sich einer mindestens 15 proc. Säure zu bedienen und die Digestion stets bei 40° vorzunehmen.

Soll nun Malz auf seine Diastasewirkung geprüft werden, so extrahirt man 25 Grm. (Darrmalz fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) mit 500 Ccm. Wasser 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Nach Kjeldahl's Ermittelungen, die wiederholt bestätigt werden konnten, genügt ein sechsstündiges Extrahiren, um die Diastase völlig

in Lösung zu bringen. Durch drei- bis viermaliges Aufgiessen erhält man leicht ein klares Filtrat. Bei Grünmalz ist es zur Erreichung einer grösseren Genauigkeit erforderlich, das Filtrat vor seiner Verwendung zur Analyse auf das doppelte seines Volumens zu verdünnen.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht dann in der Weise, dass man in 10 Reagirröhrchen, die sich in einem zweckentsprechenden Halter befinden, je 10 Ccm. der Versuchsflüssigkeit — 2 Grm. Stärke in 100 Ccm. Wasser — bringt; man lässt dann der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 u. s. w. bis 1,0 Ccm. Malzextract zufliessen, schüttelt gut durch und lässt bei Zimmertemperatur[1]) die Diastase 1 Stunde wirken. Nach Ablauf dieser Zeit giebt man in jedes Röhrchen 5 Ccm. Fehling'scher Lösung, schüttelt wieder gut durch und setzt den Halter mit den Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser. Es lässt sich dann leicht jenes Röhrchen ermitteln, in welchem eben alles Kupferoxyd reducirt ist. Ist die Flüssigkeit in einem Röhrchen schwach blau gefärbt, in dem folgenden gelb, so liegt die gesuchte Diastasemenge in der Mitte. Soll die letztere genau ermittelt werden, so setzt man innerhalb der zuletzt gefundenen Grenzen einen neuen Versuch mit je 0,02 Ccm. Differenz an. Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges kann man gleich 100 setzen, wenn 0,1 Ccm. eines Extractes von 25 Grm. Malz mit 500 Ccm. Wasser unter den oben angeführten Bedingungen 5 Ccm. Fehling'sche Lösung reduciren. Selbstverständlich ist bei Prüfung von Malz stets eine Trockensubstanzbestimmung in demselben auszuführen und das Fermentativvermögen auf Trockensubstanz zu berechnen.

Um die Wirksamkeit gefällter Diastase festzustellen, hat man natürlich erst durch Vorversuche die für die Methode erforderliche Concentration zu ermitteln. Man wird daher von der gegebenen Lösung erst 2 Röhrchen, das eine

[1]) Durch zahlreiche Versuche habe ich mich überzeugt, dass das Gesetz der Proportionalität auch bei niederen Temperaturen seine Giltigkeit behält.

mit 0,1 Ccm., das andere mit 1 Ccm. beschicken und auf 10 Ccm. Stärkelösung wirken lassen. Je nach dem Ausfall des Versuches hat man dann entweder zu verdünnen oder zu concentriren. Bei einiger Uebung wird selten mehr als ein solcher Vorversuch nöthig sein.

Bei den folgenden war die höchste Concentration 0,5 Grm. Diastase zu 50 Ccm., die geringste 0,1 Grm. zu 250 Ccm.

Um nun auch hier einen geeigneten Ausdruck für die Diastasewirkung zu finden, wurde das Fermentativvermögen der gefällten Diastase gleich 100 gesetzt, wenn von einer Lösung, enthaltend 0,1 Grm. Diastase in 250 Ccm. Wasser, 0,3 Ccm. ausreichend waren, in 10 Ccm. einer 2 proc. Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur und bei einer Stunde Einwirkungsdauer so viel Zucker zu produciren, um 5 Ccm. Fehling'sche Lösung zu reduciren.

0,3 Ccm. entsprechen dann 0,12 Mgrm. Diastase, d. i. die kleinste Menge, die in den folgenden Versuchen im Stande war, die gewünschte Reduction herbeizuführen. Das Fermentativvermögen berechnet sich dann beispielsweise folgendermassen: Von einer Lösung, 0,1 Grm. Diastase in 100 Ccm. enthaltend, waren 0,3 Ccm. = 0,3 Mgrm. erforderlich; dann ist F = 40.

$$0{,}3 : 0{,}120 = 100 : x \qquad x = 40.$$

Gewinnung der Diastase. — Zur Gewinnung der Diastase ist am besten geeignet Grünmalz aus Gerste, auch das Luftmalz ist hierzu gut verwendbar. Weniger geeignet ist Darrmalz.

Die bisher angewendeten Methoden zur Gewinnung der Diastase beruhen auf der Extraction derselben aus dem feingemahlenen Malze mit Wasser oder mit Glycerin. Aus dem wässrigen Extracte wurde dann die Diastase entweder direkt durch Fällen mit Alkohol gewonnen oder nach Erwärmen auf 70°. Ebenso wurde die Diastase aus dem Glycerinextract durch Alkohol oder ein Gemisch von Alkohol und Aether gefällt.

Ein anderes Princip wurde von Brücke angewendet, das darauf beruht, dass die Fermente die Eigenschaft besitzen,

voluminösen Niederschlägen mechanisch anzuhaften. Es wird danach zur Gewinnung der Diastase im wässrigen Extract ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk erzeugt. Dem Niederschlag wird dann die Diastase mit angesäuertem Wasser entzogen und nunmehr durch Alkohol gefällt. Schon bei vorläufigen Versuchen erwies sich diese Methode als ungeeignet zur Gewinnung irgendwie erheblicher Mengen wirksamer Diastase, so dass man davon absah, dieselbe eingehender zu studiren. Dagegen wurden die anderen Methoden systematisch geprüft, wobei noch die Fällung der Diastase mit Kochsalz herangezogen wurde, da sich das Kochsalz bei anderen Fermenten, insbesondere bei Lab, als sehr geeignetes Fällungsmittel erwies.

Fällung der Diastase nach Erwärmen des Extractes. — Von Payen und Persoz ist das Erwärmen der diastatischen Lösungen auf 70° empfohlen, insbesondere zur Entfernung von Eiweisskörpern. Auf demselben Princip beruht die von Dusquenel angewendete Methode, deren sich auch C. Krauch[1]) bediente. Dubrunfaut und nach ihm viele andere haben nun freilich nachgewiesen, dass durch das Erwärmen die diastatische Wirkung der Malzextracte beeinträchtigt werde. Ebenso hält Baranetzky das Erwärmen der Extracte für überflüssig, da durch das Behandeln mit Alkohol die Eiweiskörper ja ohnehin unlöslich werden. Gleichwohl schien es mir wichtig, die Methode zu prüfen, ob nicht doch eine wesentliche Reinigung des gefällten Produktes erzielt werde und dasselbe eine erhöhte Wirksamkeit besitze, wenn auch der Extract vermuthlich durch Ausscheidung von Diastase geschwächt wäre. Zudem waren bis jetzt die Darstellungsmethoden für Diastase überhaupt noch nicht quantitativ auf deren Werth geprüft.

Von einem Malzextract, erhalten durch sechsstündige Digestion von 1 Thl. Luftmalz mit 2 Thln. Wasser, wurden 200 Ccm. 1 Stunde auf 70° erwärmt; schon bei 50° trat eine starke Trübung ein, die sich bei steigender Temperatur vermehrte, bis sich bei 70° Flocken abschieden und die über-

[1]) Landw. Versuchsst. 23, 517.

stehende Flüssigkeit klar wurde. — Nach dem Abkühlen und Auffüllen zu 200 Ccm. wurde das Filtrat direkt auf seine Wirksamkeit geprüft; dabei stellte sich heraus, dass 0,6 Ccm. des zehnfach verdünnten Extractes noch nicht im Stande waren, 5 Ccm. Fehlg. zu reduciren, während von dem zwanzigfach verdünnten ursprünglichen Extract schon 0,15 Ccm. hierzu ausreichten. Der Extract hatte also durch Erhitzen auf 70° schon eine sehr beträchtliche Schädigung erfahren.

So verhielt es sich aber auch mit den durch Fällung mittelst Alkohol erhaltenen Präparaten.

Der erhitzte Extract lieferte 1,9 Grm. Substanz mit einem Fermentativvermögen F = 3,4 (0,35 Ccm.). Der nicht erwärmte Extract in gleicher Weise behandelt, gab 2,4 Grm. Substanz mit einem Fermentativvermögen F = 26,6. Dieses Ergebniss zeigt deutlich, dass durch Erwärmen keine Reinigung der Diastase erzielt wird (wofür auch der Stickstoffgehalt von 4,79 % in dem nach dem Erwärmen gefällten Präparat spricht), sondern lediglich eine Schwächung eintritt.

Methode von v. Wittich.[1]) — Die Methode von v. Wittich erwies sich für die Gewinnung thierischer Fermente sehr geeignet; sie wurde daher wiederholt von Hüfner angewendet zur Darstellung von Pankreatin und von Zulkowski u. A. für Diastase.

500 Grm. fein gemahlenes Luftmalz wurden, mit absolut. Alkohol vermischt, 12 Stunden stehen gelassen, der Alkohol abgesaugt, das Malz, mit 1 Lit. Glycerin angerührt, 3 Tage stehen gelassen und colirt.

Der Glycerinextract wurde in das doppelte Volumen Alkohol gegossen, der Niederschlag nach dem Absaugen gelöst, wieder mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen, im Vacuum getrocknet. Das nach dem Trocknen fast weisse Pulver hatte ein Fermentativvermögen F = 9,2. Wie man sieht, wird auch hiermit ein Präparat von geringer Wirksamkeit erhalten.

Fällung mit Kochsalz. — Luftmalzextract (1 : 2)

[1]) Archiv f. Phys. 2, 107; 8, 339—352.

wurde mit feingepulvertem Kochsalz gesättigt. Es trat eine starke Trübung ein. Sehr langsam setzte sich ein feinschlammiger Niederschlag ab, der sich nur schwer filtriren liess. Nach dem Auswaschen, anfangs mit verdünntem, später mit absolutem Alkohol und Aether, resultirte gelbbraunes Pulver vom Fermentativvermögen F = 17,8.

Extraction mit Wasser und Fällen mit Alkohol. — Die bisherigen Versuche zeigten, dass durch einfache Extraction mit Wasser und Fällen mit Alkohol die günstigsten Resultate zu erwarten waren.

Die wirksamste Diastase erhielt man durch Extraction von fein zerquetschtem Grünmalz mit 2 Thln. Wasser. Das erhaltene Präparat zeigte F = 96.

Luftmalz lieferte nach sechsstündiger Extraction mit 2 Thln. Wasser und Fällen mit Alkohol ein Präparat von F = 55,5.

Diastase, erhalten durch 24stündige Extraction von abgesiebtem (von den Spelzen befreitem) Luftmalz mit 20proc. Alkohol hatte ein Fermentativvermögen F = 71,4.

Auf Grund zahlreicher Versuche mag zur Gewinnung wirksamer Rohdiastase folgendes Verfahren empfohlen werden:

1 Thl. Gerstengrünmalz oder abgesiebtes Luftmalz werde mit 2—4 Thln. 20proc. Alkohols[1]) 24 Stunden (oder länger) digerirt. Der abgesaugte Extract wird mit dem doppelten, höchstens $2^1/_2$fachen Volumen absolutem Alkohols gefällt. Es ist nicht gut, mehr Alkohol zur Fällung zu verwenden, da sonst nur noch schleimige Substanzen mit wenig Diastase gefällt werden. Etwas Diastase bleibt allerdings im Alkohol gelöst; aber so wenig, dass deren Gewinnung nicht verlohnt. Der Niederschlag scheidet sich beim Umrühren in gelblich weissen Flocken ab, die sich rasch zu Boden setzen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird abgegossen. Den ersteren bringt man auf ein Filter, saugt den Alkohol möglichst rasch ab, bringt den Filterrückstand dann in eine Reibschale, um ihn mit absolutem Alkohol zu zerreiben, filtrirt

[1]) Der Alkoholzusatz gestattet eine längere Extraction, da er eine sonst leicht eintretende Säuerung verhindert.

wieder unter Auswaschen mit absolutem Alkohol, zerreibt den Niederschlag mit Aether und bringt denselben nach dem Absaugen zum Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure. Die eben beschriebene gründliche Entwässerung mit Alkohol und Aether ist nöthig, um die Diastase als lockeres, gelblichweisses Pulver von kräftiger Wirksamkeit zu erhalten. War die Entwässerung mit Alkohol und Aether eine unvollkommne, so färbt sich das Präparat unter der Luftpumpe dunkel und nimmt eine hornartige Beschaffenheit an, wobei es an Wirksamkeit einbüsst.

Bei noch so langem Stehen im Vacuum über Schwefelsaure hält die Diastase stets geringe Mengen von Alkohol zurück, die nur durch Trocknen bei 105° entfernt werden können. Da indessen hierdurch das Ferment an Wirksamkeit einbüsst, darf ein solches Trocknen nicht vorgenommen werden in der Probe, die zur Prüfung des Fermentativvermögens dient. Es haftet so der Bestimmung des Fermentativvermögens ein kleiner Fehler an, der indessen, wenn man lange genug im Vacuum stehen lässt, kaum von Belang ist.

Die gefällte Diastase dürfte als Reagens namentlich in Laboratorien, die sich mit Nahrungsmitteluntersuchungen befassen, mancherlei Verwendung finden, da sich ihre Wirksamkeit lange Zeit[1]) ungeschwächt erhält. Rechnet man 1 Grm. Rohdiastase gleich dem Extracte von 50 Grm. diastasereichen Luftmalzes oder Grünmalzes (nach meinen Erfahrungen entsprechen sich trotz des verschiedenen Wassergehaltes gleiche Theile Grünmalz und Luftmalz in ihrer Wirkung), so kann man einer energischen Stärkeumwandlung stets sicher sein.

Die gefällte Diastase wird nur schwer von Wasser benetzt, weshalb man sie vor ihrer Verwendung mit wenig Wasser in einem Reibschälchen sorgfältig anreiben muss, wobei eine trübe Flüssigkeit resultirt.

Versuche zur Reinigung der Diastase und zur

[1]) Die Erfahrungen über ihre Haltbarkeit erstrecken sich auf den Zeitraum eines Jahres.

Ermittlung ihrer Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften. — Es ist klar, dass zur Reinigung der Diastase als wesentlichstes Mittel wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol anzuwenden war, dazu kommt noch die Dialyse, die allein es ermöglichte den Aschengehalt zu vermindern. Würtz bediente sich zur Reindarstellung von Papaïn und nach ihm O. Loew[1]) zur Reinigung von Diastase und Pankreatin des Bleiessigs. Ich habe nun gleichfalls zur Reinigung der Rohdiastase Bleiessig verwendet und verfuhr hierbei genau nach O. Loew's Vorschrift. Die angewendete Diastase war zweimal gefällte Grünmalzdiastase mit dem Fermentativvermögen F=96. Die vollkommen klar filtrirte Lösung von ca. 3 Grm. Diastase gab mit Bleiessig einen reichlichen Niederschlag. Das entbleite Filtrat lieferte nach dem Fällen mit Alkohol nur 0,3 Grm. Substanz von dem Fermentativvermögen F = 25. Nach diesen Erfahrungen wurde in Zukunft von einer Reinigung durch Bleiessig Abstand genommen, da durch dieses Mittel die Diastase offenbar eine tiefergreifende Veränderung erfährt und man kaum noch berechtigt ist, das durch Bleiessig nicht Gefällte als reine Diastase anzusprechen.

Bei der allein beibehaltenen wiederholten Fällung wurde nun stets so verfahren, dass der Niederschlag jedesmal nach längerem Stehen unter Alkohol und Waschen mit Aether getrocknet wurde. Es geschah dies in der Voraussetzung, dass durch diese Behandlung eiweissartige Stoffe unlöslich gemacht werden. In der That war die nach der zweiten Fällung zurückbleibende Menge ungelöster Stoffe eine erhebliche und erst nach der vierten Fällung wurde mit viel Wasser eine klare Lösung erzielt. Es scheint indessen, als ob doch nicht nur Eiweissstoffe, sondern auch Diastase hierdurch unlöslich[2]) oder vielmehr schwer löslich gemacht werde. Es gelang nämlich niemals, aus dem Filterrückstande die

[1]) Arch. f. Phys. 1882, S. 203.

[2]) So ist auch begreiflich, dass bei einem ohnehin diastasearmen Präparat nach sechsmaliger Fällung kaum mehr ein Niederschlag entsteht, wie Baranetzky beobachtete.

Diastase völlig auszuwaschen. Wenn man kleine Mengen desselben mit noch soviel Wasser und noch so lange auswusch, immer konnte man im Waschwasser noch Diastase nachweisen so dass es den Anschein gewinnt, als ob durch fortgesetzte Behandlung mit Wasser die Diastase allmählich wieder in Lösung ginge. Der mit viel Wasser ausgewaschene Rückstand gab bei der Analyse auch keineswegs Zahlen, die auf Eiweiss passen. So enthielt ein Präparat nach dem Waschen mit Alkohol und Aether, Trocknen im Vacuum und schliesslich bei 110° an Stickstoff 10,1% und ein anderes Präparat nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure 13,2% N. Eine nähere Untersuchung der Substanz wurde vorläufig unterlassen. Es ist wohl möglich, dass dieselbe ein Gemenge von Eiweiss und Diastase darstellt.

Bei der erstmaligen Fällung mit Alkohol fällt unter Umständen eine sehr beträchtliche Menge stickstofffreier Extractstoffe nieder, die zum Theil Fehling'sche Lösung reduciren. Die Hauptmenge dieser Körper ist dextrinartig. Sie unterscheiden sich aber vom Achroo-Dextrin durch ihr Verhalten gegen höhere Temperatur. Schon beim 105° blähte sich ein Präparat zu einer fadenziehenden Masse auf, die nach dem Erkalten sofort spröde wurde und zu einem glänzenden, braunen Pulver sich zerreiben liess, dabei einen starken, angenehmen Brodgeruch verbreitend. Offenbar liegt hier eine Substanz vor, die bei der Darrmalzbereitung eine Rolle spielt. Durch wiederholte Fällung können diese Substanzen von dem Ferment leicht entfernt werden. Von jenen Extractstoffen befreite Diastase reducirt weder direkt noch nach dem Behandeln mit Salzsäure Fehling'sche Lösung, und die auf dem Wasserbad eingedampfte Lösung färbt sich nicht mehr braun.

Am hartnäckigsten werden von der Diastase die Aschenbestandtheile festgehalten. Frisch gefälltes Ferment enthielt 16% Asche, und nach sechsmaliger Fällung noch 10%. Die Asche besteht fast ausschliesslich aus neutralem phosphorsaurem Kalk. Es hat geradezu den Anschein, als ob die Diastase die Lösung dieses Salzes vermitteln würde, da sich

in einer vollkommen klaren und neutralen Lösung so erhebliche Mengen von Calciumphosphat vorfinden.

Durch Dialyse konnte die Asche auf 5 % reducirt werden und erwies sich nunmehr als reines neutrales Calciumphosphat.

Bemerkenswerthe Beziehungen ergaben sich zwischen Stickstoffgehalt und Diastasewirkung der verschiedenen Präparate.

Ein aus Luftmalz erhaltenes Präparat hatte bei einem Stickstoffgehalt von 5,1 % ein Fermentativvermögen = 24. Dasselbe nach zweimaliger Fällung hatte 7,5 % N und F = 34,3.

Ein anderes Präparat aus Luftmalz hatte nach sechsmaliger Fällung 8,89 % N und ein Fermentativvermögen = 71.

Aus Grünmalz wurde ein Präparat erhalten, das bei 8,3 % N ein Fermentativvermögen = 96 aufwies. Dasselbe noch zweimal gefällt, zeigte einen N-Gehalt von 9,06 % und ein Fermentativvermögen = 100.

Das letzte Präparat endlich, der Dialyse unterworfen und von neuem gefällt, wies einen N-Gehalt von 9,9 % N auf, während das Fermentativvermögen gleich blieb. Die Erhöhung des N-Gehaltes erklärt sich im letztern Falle aus der Verminderung des Aschengehaltes, der von 10,6 % auf 4,79 % herabging.

Die vorliegenden Zahlen beweisen nun einmal, dass die Diastase ein N-haltiger Körper ist, dann, dass das Fermentativvermögen der rohen Präparate um so höher ist, je N-reicher sie sind. Die erste Angabe von Payen und Persoz, die Diastase sei stickstofffrei, beruht somit auf einem Irrthum.

Der N-Gehalt von 10,41 % (aschefrei berechnet) scheint nun aber der höchste zu sein, der durch Reinigung von Rohdiastase zu erreichen ist. Würde in der Diastase ein Körper vom N-Gehalt der Eiweisskörper vorliegen, so musste das durch wiederholte Fällung und Dialyse gereinigte Präparat noch ca. 35 % N-freie Extractstoffe enthalten. Dann aber würde von der vorletzten auf die letzte Fällung sich der Stickstoffgehalt um mehr erhöht haben, als durch die Verminderung des Aschengehalts bedingt war; und es wäre

entweder durch das Präparat direkt oder nach dem Kochen mit Salzsäure Fehling'sche Lösung reducirt worden. Beides war aber schon bei der vorletzten Fällung nicht der Fall. Im Zusammenhalt mit dem sehr kräftigen Verzuckerungsvermögen des Präparats war man daher wohl zu der Annahme berechtigt, dass hier wenigstens eine sehr reine Diastase vorliege, weshalb denn auch dieses Präparat der Elementaranalyse unterworfen wurde.

0,199 Grm. Substanz (bei 105° getr.) lieferten 0,125 Grm. Wasser und 0,3235 Grm. Kohlensäure.

0,423 Grm. Substanz brauchten zum zurücktitriren von 25 Ccm. $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure 38,0 Ccm. $^1/_4$ Normal-Ammoniak. Die sämmtlichen Stickstoffbestimmungen wurden nach der Methode von Kjeldahl unter Anwendung der Modification von Ulsch ausgeführt.

0,5235 Grm. Substanz, mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, gaben 0,0410 Grm. SO_4Ba.

		Auf aschefreie Substanz berechnet.
C =	44,33 %	46,66 %
H =	6,98 „	7,35 „
N =	8,92 „	10,41 „
S =	1,07 „	1,12 „
O =	32,91 „	—
Asche =	4,79 „	—

Die Zusammensetzung der Diastase weicht somit wesentlich von der der Eiweisskörper ab. Dieser Umstand gewinnt noch mehr an Interesse, wenn wir die Analysen anderer Fermente heranziehen, die, wenn auch unter sich differirend, Mittelwerthe ergaben, die gleichfalls denen der Eiweisskörper ferne liegen:

	C	H	N	S	
Diastase	46,66	7,35	10,42	1,12	Lintner.
Pankreasferment . .	46,57	7,17	14,95	0,95	Hüfner.
Invertin	43,9	8,4	9,5*)	0,6	Barth, *)Donath.
Emulsin	43,5	7,0	11,6	1,3	Bull.

Diese Zahlen sprechen dafür, dass wir in den chemischen Fermenten eine besondere Classe von Proteïnsubstanzen vor uns haben; denn zu den Proteïnsubstanzen müssen wir sie wohl rechnen, als solche charakterisiren sie sich, abgesehen von der Fermentwirkung durch ihr ganzes chemisches und physikalisches Verhalten.

Die Diastase giebt fast alle Reactionen der Eiweisskörper; dagegen nicht die für das Pepton so überaus charakteristische Biuretreaction. Eine Reaction aber giebt die Diastase, die sonst kein Proteïnkörper zeigt, in ausgezeichneter Weise, das ist die Reaction gegen Guajaktinctur und Wasserstoffsuperoxyd; ja es will mir scheinen, als ob diese Reaction in der Form, wie sie von mir angestellt wird, für die Diastase charakteristisch wäre.

Es wurden mit der dialysirten Diastase, der aus Luftmalz erhaltenen sechsmal gefällten, und der aus Grünmalz dargestellten und dreimal gefällten in verdünnter und concentrirter Lösung stets mit demselben Erfolge folgende Reactionen angestellt:

Mit Fehling'scher Lösung weder direkt noch nach dem Kochen mit Salzsäure Reduction, während Rohdiastase reducirt.

Beim Kochen Trübung, resp. Ausscheidung von Flocken, ebenso auf Zusatz von Salzsäure. Der auf letzterem Wege erhaltene Niederschlag verschwindet nicht beim Verdünnen, löst sich aber in Natronlauge.

Auf Zusatz von Essigsäure Niederschlag, der sich im Ueberschuss löst.

Mit Sublimat, Bleiessig, Essigsäure und Ferrocyankalium, Niederschläge.

Mit Salpetersäure und mit Millon's Reagens Eiweissreaction.

Trockne Diastase, mit wenig rauchender Salzsäure gelinde erwärmt, gab eine intensive Violettfärbung.

Was die Guajareaction betrifft, so wurde dieselbe bekanntlich zuerst von Schönbein[1]) aufgefunden und als charakteristisch für Fermente überhaupt in Anspruch genommen. Derselbe bediente sich einer wässrigen Guajaklösung, resp. Emulsion. Bei meinen Versuchen mit Diastase zeigte es sich aber, dass die Reaction weit empfindlicher wird, wenn man eine alkoholische Guajaklösung verwendet. Zur Bereitung der Tinctur werden ein paar Körnchen Guajak-

[1]) Arch. f. Phys. 1868, S. 567.

harz in einem Reagirröhrchen mit absolutem Alkohol übergossen; alsbald hat man eine Lösung von Guajakharz, die man zur Reaction verwenden kann. Es empfiehlt sich, die Lösung jedesmal frisch zu bereiten, da dieselbe, längere Zeit aufbewahrt, ihre Empfindlichkeit verliert. Zu der Guajaklösung (nur 1—2 Ccm. sind erforderlich) setzt man einige Tropfen käufliches Wasserstoffhyperoxyd, entsteht hierdurch eine Trübung, so setzt man wieder soviel Alkohol zu, dass dieselbe aufgehoben wird. In der so vorbereiteten Lösung entstand auf Zusatz eines Tropfens einer Diastaselösung (0,1 Diastase auf 200 Ccm.) stets eine intensive Blaufärbung und zwar momentan. Entscheidend und charakteristisch ist die Reaction auch nur, wenn sie innerhalb weniger Minuten deutlich auftritt.[1]) Lösungen von Lab, Speichel, Pepsin, Invertin gaben unter den gleichen Bedingungen keine Reaction. Die Reaction bleibt aus, wenn die Diastaselösung kurze Zeit gekocht wurde oder ihr Säure oder Alkali zugesetzt wurde, also unter den gleichen Bedingungen, bei denen sie auch ihre fermentativen Eigenschaften einbüsst. Mit der Guajakreaction können die geringsten Mengen von Diastase nachgewiesen werden, so im Weichwasser von Gerste, Mais, Weizen etc. Der bei der Reaction auftretende blaue Farbstoff ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kann durch diese Lösungsmittel der Alkohollösung leicht entzogen werden. Vielleicht verdanken — nebenbei bemerkt — gewisse Blumenfarbstoffe ähnlichen Vorgängen ihre Entstehung, wie sie bei der Guajakreaction stattfinden.

Wenn die Diastase in ihrer Zusammensetzung von den Eiweisskörpern abweicht, so ist in ihren sonstigen Eigenschaften doch eine grosse Aehnlichkeit mit den letztern zu constatiren. Da die Diastase nun in grösster Menge bei der Keimung entsteht, der Chemismus des Keimungsvorganges aber in gewisser Beziehung als ein Oxydationsprocess zu verstehen ist, so liegt die Vermuthung nahe, die schon

[1]) Vergl. Baranetzky, Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen, Leipzig 1878. S. 8.

Hüfner[1]) für die Entstehung der Fermente überhaupt ausgesprochen hat, dass die Diastase ein Oxydationsprodukt gewisser Proteïnstoffe darstellt. Von welchen Proteïnstoffen die Diastase herstammt, darüber vermögen wir zur Zeit noch keine Vermuthung zu hegen. Dass nicht alle Proteïnstoffe in gleicher Weise geeignet sind, Diastase zu liefern, geht schon aus der Thatsache hervor, dass die proteïnreichsten Getreidesamen bei der Keimung nicht auch am meisten Diastase liefern. Eine vergleichende Untersuchung der Getreidearten auf ihr Vermögen hin, bei der Keimung Diastase zu liefern, könnte hierüber vielleicht Aufklärung bringen.

München, im Juli, Laboratorium der landw. Centralversuchsstation für Bayern.

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

VI. Ueber die Roseorhodiumsalze.

Schon Claus[2]) hat möglicher Weise einige Roseorhodiumverbindungen unter den Händen gehabt, aber ohne sie als solche zu erkennen. So wahrscheinlich, trotzdem er die Bildungsweise gänzlich verkannte[3]), das Hydrat, aus dem er durch Zusatz der betreffenden Säuren das Carbonat, das Nitrat und das Sulfat darstellte. Die Nitratlösung dampfte er aber zur Trockne im Wasserbade ein, wo das Roseosalz in Nitratopurpureonitrat übergeht; daher beschreibt er das Salz als wasserfrei: das Nitratonitrat ist in der That wasserfrei, während das Roseosalz 2 Mol. Wasser enthält. Claus giebt an, dass das Sulfat 3 Mol. Wasser enthalte und sich

[1]) A. a. O. S. 395.

[2]) Beitr. zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, S. 88—89.

[3]) Dies. Journ. (2) 27, 449f.

unverändert auf 180° erhitzen lasse, und mit dieser Angabe stimmen seine Analysen. Das Salz hält aber 5 Mol. Wasser und giebt bei 100° $4^1/_2$ Mol. ab. Bezüglich dieses Punktes muss ich gestehen, dass mir Claus' Angabe ganz unverständlich geblieben ist.

Die Existenz der Roseorhodiumverbindungen habe ich in meiner ersten Abhandlung über Rhodiumammoniaksalze[1]) bewiesen und namentlich gezeigt, dass sie aus Purpureosalzen durch Kochen mit Natron, theilweise auch mit Ammoniak, sowie auch bei geeigneter Behandlung der Halogeopurpureosalze mit Silberoxyd und Wasser entstehen. In der letztern Weise liefert Chloropurpureorhodiumchlorid in der Kälte das Chloropurpureohydrat, welches jedoch beim Erhitzen auf dem Wasserbade in ein Gemisch von Roseochlorid und Roseohydrat übergeht. Letzteres Gemenge liefert, nach dem Erkalten von neuem mit Silberoxyd behandelt, reines Roseohydrat. Bromopurpureorhodiumbromid liefert mit Silberoxyd und Wasser schon in der Kälte ein Gemenge von Bromopurpureohydrat, Roseobromid und Roseohydrat, aus welchem, wie bei dem Chlorid, reines Roseohydrat gewonnen werden kann. Das Jodojodid giebt nur ganz vorübergehend Jodopurpureohydrat, welches sehr bald, schon in der Kälte, in ein Gemisch von Roseojodid und Roseohydrat übergeht.

Im Folgenden beschreibe ich einzelne, besonders charakteristische Roseorhodiumsalze, deren ganzes Verhalten einerseits dem der Roseokobalt- und Roseochromsalze vollständig entspricht, andererseits die unverkennbarste Aehnlichkeit mit dem der analogen Luteosalze zeigt.

Roseorhodiumnitrat, $(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2).6NO_3$.

Zur Darstellung versetzt man die conc. Lösung des Roseorhodiumhydrats[2]), somit vor dem Auswaschen des Chlorsilbers und des Silberoxyds, mit 2 bis 3 Vol. halbverdünnter Salpetersäure, wo sich sogleich ein weisser, prächtig glänzender Niederschlag des Roseonitrats abscheidet, zuerst

[1]) Dies. Journ. [2] 27, besonders S. 451, 453—454, 462.
[2]) Das. S. 462 (3).

mit halbverdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen und an der Luft zu trocknen.[1]) Fast schneeweis, nur mit einem Stich ins Grünlichgelbe. Unter dem Mikroskop fast ausschliesslich quadratische Tafeln. Aus der verdünnten wässrigen Lösung scheidet conc. Salpetersäure das Salz als vier- oder sechsstrahlige Aggregate von Prismen ab, unter Winkeln von annähernd 60° und 120° zusammengewachsen[2]), doch sind die Prismen selten so lang oder so scharf ausgebildet, wie bei den entsprechenden Roseo- und Luteosalzen von Kobalt und Chrom.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers, aber bei 100° schnell 2 Mol. Wasser und geht dabei in Nitratopurpureorhodiumnitrat über, durch alle Reactionen als solches nachweisbar. Derselbe Uebergang findet statt bei längerem Aufbewahren des Salzes.

0,5284 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0240 Grm.

	Rechnung:	Gefunden:
$2H_2O$ 36	4,58	4,55

Das Salz löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser (nach Uebergang zu Nitratonitrat sehr schwierig). Die Lösung zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Verdünnte Salpetersäure fällt unverändertes Salz als mikroskopische, quadratische Tafeln. Die Fällung ist nicht ganz vollständig.

Verdünnte Salzsäure fällt nicht; mehrere Volume conc. Salzsäure scheiden Roseochlorid in ziemlich schlecht ausgebildeten oktaëdrischen Krystallen ab.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure scheidet Roseobromid in oktaëdrischen Krystallen ab.

Jodkaliumlösung fällt nicht, aber festes Jodkalium sicherlich vollständig als Roseojodid. Verdünnte Schwefel-

[1]) Die salpetersaure Mutterlauge und Waschflüssigkeit wird mit der durch Auswaschen des Chlorsilbers und Silberoxyds erhaltenen Hydratlösung vermischt und mit etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt, wo nach dem Erkalten fast alles vorhandene Rhodium als Nitratopurpureonitrat gewonnen wird.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 30, 6; 31, 49.

säure scheidet sogleich körnigkrystallinisches Nitratsulfat in mikroskopischen Oktaëdern ab.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt sogleich, selbst aus der verdünnten Lösung, sehr kleine Oktaëder von Nitratfluorsilicat.

Alle vorhergehenden Niederschläge sind weiss oder schwach gelblich gefärbt.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sogleich einen schön orangegelben, deutlich krystallinischen Niederschlag von Nitratplatinchlorid (s. unten).

Wasserstoffplatinchlorid, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, liefert einen prächtig seideglänzenden, chamoisgelben Niederschlag von Sulfatplatinchlorid (s. unten).

Wasserstoffgoldchlorid giebt prächtig seideglänzenden, gelben Niederschlag von deutlichen, langen schmalen, schief abgeschnittenen Nadeln.

Natriumquecksilberchlorid erzeugt schneeweissen, seideglänzenden Niederschlag, so reichlich, dass das Ganze erstarrt. Unter dem Mikroskop häufig nach geraden Winkeln gebrochene, zerrissene und oftmals zu Sternen verwachsene Blätter.

Ammoniumoxalat fällt beim Schütteln weissen, krystallinischen Niederschlag von vielerlei Aggregaten, häufig vierstrahligen Sternen, wie es scheint, ausschliesslich aus rechtwinkeligen Formen gebaut.

Zweidrittel gesättigtes Natriumphosphat fällt nicht.

Natriumpyrophosphat erzeugt einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich in überschüssigem Natriumpyrophosphat löst, aber sehr bald sich wieder vollständig als seideglänzende, sechsseitige Tafeln von Natrium-Roseorhodium-Pyrophosphat (s. unten) abscheidet.

Natriumdithionat fällt nicht.

Kaliumchromat liefert einen chromgelben, aus sehr kleinen und dünnen, häufig garbenförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag.

Kaliumdichromat erzeugt zuerst keine Fällung; nach wenigen Augenblicken trübt sich die ganze Flüssigkeit, und beim Schütteln sammelt sich ein recht reichlicher, ziegelbrauner Niederschlag von auch unter dem Mikroskop sehr kleinen und undeutlichen Krystallwarzen.[1])

Ferrocyankalium. S. dies. Journ. [2] 30, S. 10.

Ferridcyankalium giebt rothbraunen Niederschlag von augitähnlichen Prismen, mit gelber Farbe durchsichtig, am schönsten in schwach saurer Flüssigkeit. Ueber die Feinheit der Reaction s. dies. Journ. [2] 27, S. 451.

Kobaltidcyankalium und Chromidcyankalium verhalten sich ähnlich. Die Niederschläge sind in Gestalt nicht vom vorhergehenden zu unterscheiden, aber blassgelb gefärbt. Das Kobaltidcyankalium kann sowohl in saurer als neutraler (s. unten), das Chromidcyankalium nur in neutraler Lösung angewandt werden, weil letzteres sich in saurer Lösung sehr bald zersetzt.

Roseorhodiumnitratplatinchlorid,

$$(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2)\cdot\begin{matrix}2NO_3\\PtCl_6\end{matrix}, 2H_2O.$$

Beim Fällen des Nitrats mit Wasserstoffplatinchlorid, Auswaschen zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und Lufttrocknen erhält man das schön orangegelbe, krystallinische Salz, welches wie das Kobaltsalz in unregelmässigen, häufig zu vier verwachsenen Prismen erscheint. Es verliert nichts neben Vitriolöl, bei 100° leicht 2 Mol. Wasser, dann sehr langsam die zwei übrigen und geht dabei in Nitratopurpureorhodiumplatinchlorid über. Denn schüttelt man das so getrocknete Salz mit halbverdünnter Salzsäure, so lange sich dieselbe noch gelb färbt, so geht alles Platin in die Lösung, während weisses Nitratopurpureorhodiumchlorid ungelöst bleibt, welches nach dem Waschen mit Weingeist und

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 23, 236.

Lufttrocknen sich, obwohl nicht sehr leicht, in Wasser löst. Aus der mit 2 Vol. Wasser verdünnten gesättigten Lösung desselben scheidet Natriumdithionat eine vollständige, weisse, seideglänzende Fällung von den charakteristischen X-förmigen Aggregaten des Nitratopurpureodithionats, wo der spitze einspringende Winkel zu 70°—71° gemessen wurde, während er bei dem Kobaltsalz 72° beträgt. Hiermit ist zugleich bewiesen, dass das in Frage stehende Platinsalz $2NO_3$ enthält.

0,5036 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 3 Stunden bei 95° 0,0125 Grm., dann erst in 9 Tagen bei 100° noch 0,0127 Grm., dann in 3 Tagen nichts mehr und ergaben 0,2166 Grm. Rh + Pt.

	Rechnung:	Gefunden:
$2Rh + 2Pt$ 596	42,94	43,01
$2H_2O$ 36	2,59	2,48
$2H_2O$ 36	2,59	2,52

Roseorhodiumbromid, $(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2).Br_6$.

Das Salz lässt sich wie das Nitrat darstellen, nur mit Anwendung von conc. Bromwasserstoffsäure statt verdünnter Salpetersäure; auch beim Kochen des Chloropurpureochlorids mit Natron und Versetzen der Lösung mit conc. Bromwasserstoffsäure.[1]) Fast weisses, schwach blassgelbes Krystallpulver, aus kleinen Oktaëdern oder sechsseitigen Tafeln bestehend. Das lufttrockne Salz verliert nichts oder Unerhebliches neben Vitriolöl, bei 100° aber 2 Mol. Wasser und geht dabei in Bromopurpureobromid über. Wie leicht auch sonst dieser Uebergang stattfindet, habe ich anderswo[2]) auseinandergesetzt. Es geht auch daraus hervor, dass das Salz nicht umkrystallisirt werden kann.

0,4039 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0161 Grm. und hinterliessen 0,0933 Grm. Rhodium.

	Berechnet:	Gefunden:
$2Rh$ 206	23,09	23,21
$2H_2O$ 36	4,04	3,98

[1]) S. Näheres dies. Journ. [2] 27, 462, wo Zeile 23—24 Roseobromid statt Bromobromid zu lesen ist.

[2]) Daselbst.

Das unveränderte Salz löst sich leicht in kaltem Wasser. Die Lösung verhält sich gegen viele Reagentien wie die des Nitrats, so gegen verdünnte Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Jodkalium, Ammoniumoxalat, $^2/_3$ gesättigtes Natriumorthophosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumdithionat, Kaliumdichromat, Ferro- und Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyankalium; gegen andere dagegen eigenthümlich. So liefert Natriumplatinbromid beim Schütteln sofort einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als ein Gemenge von ziemlich grossen sechsseitigen Prismen, durch sechsseitige Pyramiden zugespitzt, und von kleinen quadratischen Tafeln erscheint, welche somit wahrscheinlich den zwei Roseokobaltplatinbromiden a und b[1]) entsprechen. Wasserstoffplatinbromid, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, liefert dagegen einen prächtig goldglänzenden Niederschlag von sechseitigen Tafeln, dem Sulfatplatinchlorid (s. unten) entsprechend. Wasserstoffgoldchlorid erzeugt beim Schütteln und Stehenlassen eine dunkle, metallglänzende Fällung von Rhomboëdern und sechsseitigen, nicht dichroïtischen Tafeln.[2]) Wasserstoffgoldbromid, mit Magnesiumsulfat vermischt, giebt sehr bald einen fast schwarzen, metallglänzenden Niederschlag von rectangulären, stark dichroïtischen (‖ dunkelblauviolett, ⊥ hellgelblich) Tafeln[3]), häufig zu Aggregaten verwachsen, die sehr an Chloropurpureokobaltplatinchlorid erinnern. Natriumquecksilberbromid erzeugt, auch

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 64 u. 66. Obwohl ich das Roseorhodiumchlorid nur in Lösung unter den Händen gehabt habe, will ich doch nicht unterlassen zu bemerken, dass es durch Wasserstoffplatinchlorid nicht gefällt wird, dass aber durch vorsichtiges Schichten von Weingeist über die gemischte Flüssigkeit ein schneeweisser, seideglänzender Niederschlag von sehr dünnen, quadratischen Tafeln entsteht, durch mehr Weingeist und Schütteln dagegen eine chamoisgelbe, undeutlich krystallinische Fällung, welche sich bei mehrtägigem Stehen unter der Flüssigkeit in ziemlich grosse, orangerothe, gerade abgeschnittene, sechsseitige Prismen verwandelt. Vergl. dies. Journ. [2] 20, 120; 31, 56.

[2]) Vergl. das. [2] 30, 20; 31, 64 u. 66.

[3]) Vergl. das. [2] 30, 20, 31, 88.

in der verdünnten Lösung, beim Stehen seidegläuzende, centimeterlange, dünne, farblose Nadeln.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht; ganz wenig Weingeist scheidet aus dem Gemisch sehr kleine, weisse, nicht gut ausgebildete Nadeln ab. Kaliumchromat färbt die conc. Lösung dunkel und fällt beim Stehen einen orangerothen Niederschlag von undeutlichen Krystallwärzen.

Roseorhodiumsulfat, $(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2).3SO_3, 3H_2O$.

Das Salz wird leicht erhalten durch Uebersättigen des Hydrats[1]) mit verdünnter Schwefelsäure; die Lösung scheidet auf Zusatz von verhältnissmässig wenig Weingeist das Sulfat ab als einen fast ganz weissen Niederschlag von sehr kleinen oktaëdrischen Krystallen, welche, nach Waschen mit Weingeist und Lufttrocknen, aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können. Im Gegensatz zu anderen Roseorhodiumsalzen (wie dem Nitrat, Chlorid, Bromid, Jodid) geht es hierbei nicht in Purpureosalz über. Auch lässt sich das durch kaltes Behandeln von Chloropurpureorhodiumchlorid mit 18 Mol. conc. Schwefelsäure erhaltene Gemenge von saurem Chloropurpureosulfat und Schwefelsäure stundenweise auf dem Wasserbade erhitzen, ohne das Chlor als Chlorwasserstoff abzugeben, folglich ohne in Sulfatopurpureosulfat noch in saures Roseosulfat überzugehen. Verdünnt man das so behandelte Gemisch mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten nur saures Chloropurpureosulfat unverändert ab, ein ferner Beweis, dass die zwei intraradicalen Chloratome in den Chloropurpureosalzen an das Metall gebunden sind.

Das umkrystallisirte Rosensulfat bildet schöne, grosse, quadratische Prismen, durch eine quadratische Pyramide zugespitzt, augenscheinlich mit Roseokobaltsulfat isomorph. Die kleinen Krystalle sind fast weiss, die grösseren zeigen einen Stich ins Grünliche. Das Salz verliert bei 100° schnell 4, dann langsam noch $^1/_3$ Mol. Wasser. Es ist aber

[1]) Dies. Journ. [2] 62 (8).

jetzt nicht mehr Roseosalz, sondern hat eine ähnliche Veränderung erfahren wie das analoge Roseokobaltsalz.[1]) Während es vorher sehr schwer in kaltem Wasser löslich ist, löst es sich nun sehr leicht. Letztere Lösung scheint etwas Luteorhodiumsulfat, aber doch wesentlich Sulfatopurpureorhodiumsulfat zu enthalten. Denn mit Kaliumdichromat lieferte sie beim Stehen ziemlich grosse, orangerothe Aggregate, hauptsächlich aus mikroskopischen, rechtwinkligen Tafeln bestehend; mit Natriumdithionat beim längeren Stehen ziemlich grosse, blassgelbe Prismen, gewöhnlich zu einer Druse vereinigt; in beiden Fällen verhält sie sich somit dem Sulfatopurpureokobaltsulfate[2]) ganz ähnlich. Mit Wasserstoffplatinchlorid gab die etwas verdünnte Lösung des erhitzt gewesenen Roseorhodiumsulfats sogleich einen gelben krystallinischen Niederschlag von kleinen, sechsseitigen, nicht selten abgerundeten Tafeln, während die davon sogleich abfiltrirte Flüssigkeit allmählich grosse, blassgelbe Krystallaggregate abschied, in Gestalt denen des Sulfatopurpureokobaltplatinchlorids ganz ähnlich. Dass das zuerst ausgeschiedene Platinsalz ein Luteo- und nicht ein Roseosalz ist, schliesse ich daraus, dass es beim Behandeln mit halbverdünnter Salzsäure an dieselbe Platinchlorid abgiebt, dass das zurückbleibende gelbe Pulver, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, sich, obwohl nicht eben leicht in Wasser löst, und dass letztere Lösung, allerdings nicht für sich durch Natriumpyrophosphat, wohl aber auf Zusatz von conc. Ammoniak gefällt wird unter Abscheidung eines weissen, seideglänzenden, aus sechsseitigen Tafeln bestehenden Niederschlags, somit den Natrium-Roseo- oder Natrium-Luteopyrophosphaten ganz ähnlich, aber, wie nur die Luteosalze, in Ammoniak unlöslich.

0,3873 Grm. Roseorhodiumsulfat (lufttr.) verloren in einer Stunde bei 100° 0,0348 Grm. (=9,50%; Rechnung für $4H_2O$ = 9,55%), dann in mehreren Tagen nur noch 0,0042 Grm., und ergaben 0,0999 Grm. Rh.

0,4603 Grm. verloren in mehreren Tagen bei 100° 0,0501 Grm.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 75.

[2]) Das. S. 267.

	Berechnet:	Gefunden:	
2Rh 206	27,33	27,20	
$4^1/_2 H_2O$ 81	10,74	10,62	10,88.

Das Salz ist ziemlich schwer löslich in kaltem, weit leichter in heissem Wasser. Die kalt gesättigte Lösung zeigt alle die dem Nitrat und dem Bromid gemeinsamen Reactionen. Nur liefert sie mit Jodkalium ein schwach gelblich weisses, schweres Krystallpulver von mikroskopischen, wohlausgebildeten Oktaëdern, in Wasser sehr wenig, in Ammoniak leicht löslich, und das Roseojodidsulfat, $(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2)\cdot{}^{J_2}_{2SO_4}$, darstellend.[1]) Mit Wasserstoffplatinchlorid liefert die Sulfaltlösung sogleich Sulfatplatinchlorid, (s. unten), mit Wasserstoffgoldbromid sogleich Sulfatgoldbromid (vergl. oben S. 400).

Roseorhodiumsulfatplatinchlorid,

$$(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2)\cdot{}^{2SO_4}_{PtCl_6}.$$

Man löst 2 Grm. feingepulvertes, krystallisirtes Roseosulfat in 300 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die klare Lösung mit 2 Grm. $H_2PtCl_6, 6H_2O$, in 100 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Prächtig seideglänzender, hell chamoisgelber Niederschlag von sehr dünnen, sechsseitigen Tafeln, mit den entsprechenden Roseo- und Luteosalzen von Kobalt und Chrom augenscheinlich isomorph. Wird mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl; auch verliert das so getrocknete Salz nur Spuren bei 24stündigem Verweilen bei 100°.

0,5213 Grm. (bei 100° getr.) ergaben bei vorsichtigem Rösten und schliesslichem Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure 0,2062 Grm. = 39,56 % Rh + Pt (Rechnung für obige Formel: 39,62 %).

[1]) Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren bei 100° und enthält 23,96 % (Rechnung 24,01 %) Rhodium.

Roseorhodiumorthophosphat, $(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2).3PO_4H, 4H_2O$.

Bei Neutralisirung oder schwacher Uebersättigung des Roseorhodiumhydrats in einigermassen conc. Lösung mit 10procentiger Phosphorsäure scheidet sich sofort ein weisses Pulver ab, welches sich bei 24stündigem Stehen unter der Flüssigkeit in schwach hellgelbe, fast farblose Krystalle verändert von derselben Gestalt wie das entsprechende Kobaltsalz.[1]) Wie letzteres ist es in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem, und auch hier schmilzt das Ungelöste unter 100°. Wie das Kobaltsalz verliert es bei 100° leicht 5 Mol. Wasser (und ist jetzt nicht mehr Roseosalz), dann sehr langsam mehr (nur etwa 0,2% in 24 Stunden). Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0,5070 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in Stunden bei 100° 0,0587 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,1371 Grm. Rh und 0,2202 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

		Rechnung:	Gefunden:
2Rh	206	26,68	27,04
$1^1/_2P_2O_5$	213	27,59	27,78
$5H_2O$	90	11,66	11,58

Natrium-Roseorhodiumpyrophosphat, $(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2).P_2O_7Na, 23H_2O$.

Man neutralisirt die verdünnte Lösung von Roseohydrat fast vollständig mit Salzsäure und versetzt mit pyrophosphorsaurem Natron, bis der sogleich entstehende, amorphe, weisse Niederschlag sich wieder gelöst hat. Nach einigen Augenblicken und besonders beim Umrühren scheidet sich dann das Doppelsalz krystallinisch und so reichlich ab, dass das Ganze gewöhnlich erstarrt. Schneeweisser, prächtig seidenglänzender Niederschlag, ausschliesslich aus sechsseitigen Tafeln bestehend, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, damit zu waschen und an der Luft zu trocknen. Scheint

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 85.

nicht, wie das Kobaltsalz[1]) zum Verwittern geneigt, verliert aber, ganz wie dieses, verhältnissmässig schnell (in 48 Stunden) 16 Mol. Wasser neben Vitriolöl, dann stetig, aber äusserst langsam mehr, bis es nach mehr als halbjährigem Verweilen neben Vitriolöl schliesslich 23 Mol. Wasser abgiebt. Letztere Wassermenge verliert es auch schon in einigen Stunden bei 100° und dann nichts mehr, selbst bei 48stündigem Verweilen bei derselben Temperatur.

0,5111 Grm. (lufttr.) verloren in 5 Stunden bei 100° 0,1723 Grm. (=33,71 %), dann in 24 Stunden nur noch 0,0007 Grm., dann nichts mehr, und hinterliessen beim Glühen in Kohlensäure 0,2325 Grm. $Rh + Na_2O$, $2P_2O_5$ (= 45,47 %), welche beim Ausziehen mit Wasser 0,0866 Grm. Rh ergaben. Der wässrige Auszug zur Trockne verdampft und mit Soda geschmolzen, lieferte 0,1845 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,5905 Grm. (lufttr.) verloren in 48 Stunden neben Vitriolöl 0,1406 Grm., dann im Verlauf von etwa 8 Monaten allmählich noch 0,0559 Grm.

		Rechn.:	Gefund.:	
$10NH_3$	170	13,93	—	—
$2Rh$	206	16,82	16,94	—
$2P_2O_5$	284	23,26	23,07	—
Na_2O	62	5,08	5,47	—
$3O$	48	3,93	—	—
$2H_2O$	36	2,95	—	—
$16H_2O$	288	23,61	33,71	23,81
$7H_2O$	126	10,33		9,47
$(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2).2P_2O_7Na,23H_2O$	1220	100,00	—	—

Das Salz löst sich leicht in ganz verdünnten Säuren und zeigt dann die gewöhnlichen Roseorhodiumreactionen.

Roseorhodiumkobaltidcyanid, $(Rh_2, 10NH_3, 2OH_2).Co_2Cy_{12}$.

Zur Darstellung wurden 2 Grm. reines Chloropurpureochlorid auf gewöhnliche Weise in Roseohydrat umgebildet, dessen Lösung etwa 150 Ccm. einnahm. Die kalte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt und mit 3 Grm. reinem Kobaltidcyankalium, in 100 Ccm. Wasser gelöst, versetzt. Beim Stehen schied sich das

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 252 ff.; 31, 86.

Doppelsalz aus; es wurde mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 2,70 Grm. (Rechnung: 2,86). Kleine, blassgelbe, scharf ausgebildete Krystalle von der gewöhnlichen Gestalt, in Wasser kaum löslich. Verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren, bei 100° in einigen Tagen 2 Mol. Wasser, dann nichts mehr, selbst bei 7 tägigem Verweilen bei dieser Temperatur.

0,5055 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 4 Tagen bei 100° allmählich 0,0228 Grm., dann nichts mehr bei weiterem Erhitzen in 4 Tagen.

0,4958 Grm. (desgl.) verloren in 5 Tagen bei 100° 0,0218 Grm., dann nichts mehr bei 7 tägigem Erhitzen auf 100°, und ergaben nach sehr vorsichtigem Rösten, dann starkem Glühen an der Luft und wiederholtem, sehr heftigem Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure 0,1904 Grm. Rh + Co.

		Rechn.:	Gefund.:	
$2Rh + 2Co$	324	88,48	—	88,40
$2H_2O$	36	4,28	4,41	4,39

VII. Ueber die Nitratopurpureorhodiumsalze.

Nitratopurpureorhodiumnitrat, $(NO_3)_2.(Rh_2, 10NH_3).4NO_3$.

Dieses Salz, welches als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Salze dieser Reihe dient, wird sehr leicht erhalten beim Erhitzen des Roseonitrats auf 100° (S. 396) oder beim Auflösen des Roseonitrats in heissem Wasser, Versetzen mit etwa dem gleichen Vol. concentrirter Salpetersäure, Erhitzen des Gemisches einige Zeit in dem Wasserbade und Erkaltenlassen. Auf die letztere Weise wird es in kleinen, nicht sehr gut ausgebildeten Oktaëdern, häufig mit den basischen Endflächen erhalten, die in Masse fast weiss, jedoch mit einem Stich ins Grünlichgelbe, erscheinen. Das lufttrockne Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl oder bei 100° Beim Erhitzen über der Lampe zersetzt es sich unter einem Deflagrationsphänomen ganz plötzlich. Daher wurde das Salz für die Analyse mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade abgedampft;

dann wurde die Schwefelsäure zuerst auf der Asbestplatte, dann im Sandbade vorsichtig abgeraucht, der braune Rückstand geglüht und dann wie gewöhnlich behandelt.

0,3230 Grm. (aus dem Roseonitrat bei 100°) lieferten 0,0888 Grm. Rhodium.

	Rechnung:	Gefunden:
2 Rh 206	27,58	27,49

In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in Weingeist nicht löslich. Wird die kalt gesättigte, wässrige Lösung gekocht, so geht das Salz in Roseosalz über. Die erkaltete Lösung wird jetzt nicht mehr durch halbverdünnte Salzsäure oder Natriumdithionat (vergl. unten), sondern durch Ferridcyankalium nach kurzem Stehen gefällt (vergl. S. 398).

Die kaltgesättigte, wässrige Lösung liefert mit:

Verdünnter Salpetersäure das unveränderte Salz als fast weissen Niederschlag von sehr kleinen Oktaëdern. Die Fällung ist sogleich fast ganz vollständig.

Halbverdünnte Salzsäure scheidet fast sogleich das Nitratochlorid (s. unten) als weissen Niederschlag ab.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sofort chamoisgelb und sicherlich vollständig. Der Niederschlag erscheint unter dem Mikroskop als vielfach verwachsene, schlecht ausgebildete Nadeln.

Wasserstoffsiliciumfluorid fällt nicht.

Natriumdithionat scheidet sehr bald das Nitratodithionat (s. unten) fast vollständig ab als weissen, glänzenden Niederschlag, unter dem Mikroskop von der unten (S. 409) beschriebenen Gestalt.

Kaliumchromat giebt nach kurzem Stehen einen gelben, körnigblättrigen, glänzenden Niederschlag.

Kaliumdichromat liefert eine orangegelbe Fällung von farrenkrautähnlichen Aggregaten.

Natriumquecksilberchlorid fällt sehr bald ein Magma von weissen, seideglänzenden Nadeln; gleichzeitig aber kleine, scharf ausgebildete, kurze Prismen (vergl. S. 409).

Natriumpyrophosphat und Ferridcyankalium sind ohne fällende Wirkung.

Ausser dem Nitrat habe ich nur einzelne, zur Charakterisirung der Reihe als Nitratoverbindungen besonders geeignete Salze untersucht.

Nitratopurpureorhodiumchlorid, $(NO_3)_2.Rh_2.10NH_3.Cl_4$.

Zur Darstellung wird die kalt gesättigte Lösung des Nitrats in ein eiskaltes Gemisch von 3 Vol. conc. Salzsäure und 1 Vol. Wasser einfiltrirt, der abgeschiedene, blass und schwach grünlichgelbe Niederschlag zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der berechneten. Das Salz besteht aus oktaëdrischen, auch unter dem Mikroskop sehr kleinen Krystallen, häufig verzerrt und kaum regulär. Es verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°. In kaltem Wasser löst es sich schwierig, jedoch leichter als das Nitrat.

0,2827 Grm. (bei 100° getr.), in 150 Ccm. kaltem Wasser gelöst und mit Silbernitrat titrirt, verbrauchten 17,7 Ccm. $^1/_{10}$ normales $AgNO_3$.

0,3666 Grm. (desgl.) lieferten, auf dieselbe Weise wie das Chloropurpureonitrat[1]) behandelt, 0,1179 Grm. Rhodium und 0,3257 Grm. Chlorsilber.

0,2302 Grm. (desgl.) ergaben 52,5 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 754,5 Mm. und 17°.

	Rechnung:	Gefunden:	
12 N 168	26,01	—	26,18
2 Rh 206	32,09	—	32,16
4 Cl 142	22,12	22,29	21,98

Die kalt gesättigte Lösung von dem Nitratochlorid zeigt dieselben Reactionen wie die des Nitrat. Während jedoch letztere wegen der zu grossen Verdünnung mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure keine Fällung erzeugt, liefert die Chloridlösung damit nach einigem Stehen einen Niederschlag von ziemlich grossen, aber nicht gut ausgebildeten Prismen. Das Verhältniss ist somit ganz wie bei den entsprechenden Kobaltsalzen.[2]) Jod in Jodkalium, welches mit Nitratokobaltchlorid

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 455.

[2]) Das. 23, 289.

ein Superjodid erzeugt, liefert dagegen mit dem Rhodiumsalz nur einen gelben Niederschlag, aller Wahrscheinlichkeit nach von Nitratojodid. Die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte gesättigte Lösung des Nitratorhodiumchlorids gesteht mit $^1/_4$ normalem Natriumquecksilberchlorid, Na_2HgCl_4, zu einem Magma von feinen, weissen Nadeln, die unverdünnte Lösung giebt eine Gallerte, die auch unter dem Mikroskop unkrystallinisch erscheint; beide Niederschläge gehen aber allmählich unter erheblicher Volumenverminderung in kleine kurze, schief abgeschnittene Prismen über, ganz wie das entsprechende Kobaltsalz.[1])

Nitratopurpureorhodiumdithionat, $(NO_3)_2.(Rh_2, 10NH_3).2S_2O_6, 2H_2O$.

Wird leicht und fast in der berechneten Menge beim Fällen der kaltgesättigten Lösungen des Nitrats oder des Chlorids mit Natriumdithionat erhalten. Der Niederschlag ist schneeweiss, seideglänzend und besteht fast ausschliesslich aus X förmigen Aggregaten, in Gestalt von denen des entsprechenden Kobaltsalzes[2]) nicht zu unterscheiden und sehr annähernd von denselben Winkeln (vgl. S. 399). Das lufttrockne Salz verliert bei 100° schnell alles Wasser, dann auch in 24 Stunden nichts mehr. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich.

0,4154 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0179 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit Soda und $^1/_5$ Salpeter u. s. w. 0,1018 Grm. Rhodium und 0,455 Grm. Baryumsulfat.

0,5142 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0221 Grm. und lieferten beim vorsichtigen Rösten und nach Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure 0,1240 Grm. Rhodium.

		Rechnung:	Gefunden:	
$2Rh$	206	24,07	24,38	24,14
$2S_2O_6$	320	37,38	37,54	—
$2H_2O$	36	4,21	4,31	4,30

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 241.

[2]) Das. S. 243.

VIII. Ueber die Xanthorhodiumsalze.

Xanthorhodiumnitrat, $(NO_2)_2.(Rh_2, 10NH_3).4NO_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes, welches als Ausgangspunkt aller übrigen Xanthorhodiumsalze dient, erhitzt man 5 Grm. Chloropurpureochlorid mit 50 Ccm. Wasser und 30 Ccm. Natronlauge von 7% Hydrat auf dem Wasserbade, bis alles gelöst, d. h. in basisches Roseochlorid verändert ist; versetzt dann die erkaltete Lösung mit 10 Grm. reinem krystallisirten Natriumnitrit und schliesslich in Antheilen mit 100 Ccm. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom 1,4 spec. Gew. + 2 Vol. Wasser). Hierbei scheidet sich alsbald das gesuchte Salz als fast rein weisses Krystallpulver aus, mit verdünnter Salpetersäure natronfrei, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen. So erhält man etwa 95% der berechneten Menge lufttrocknen Salzes, das zu den meisten Verwendungen hinreichend rein ist. Es lässt sich durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser reinigen, wird aber hierbei ebensowenig wie das entsprechende Kobaltsalz in sonderlich gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Auch kann man das rohe Salz auf dem Filter in kaltem Wasser lösen und die Lösung in sehr überschüssige, kalte, halbverdünnte Salpetersäure einfiltriren; so wird das reine Salz als schneeweisses Krystallpulver erhalten, aus schlecht ausgebildeten, gewöhnlich vielfach verwachsenen, anscheinend oktaëdrischen Krystallen bestehend. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, das so getrocknete fast gar nichts bei 100°. Bei weiterem Erhitzen zerfällt es noch lange vor der Glühhitze plötzlich unter einer starken Feuererscheinung, wobei das rückständige, sehr voluminöse Rhodium theilweise verfliegt.

0,8197 Grm. (bei 100° getr.) lieferten, wie das Nitratonitrat (S. 406) mit Schwefelsäure behandelt, schliesslich 0,0922 Grm. Rh.

0,4037 Grm. (2. Darstellung desgl.) ergaben auf dieselbe Weise 0,1162 Grm. Rh.

0,2931 Grm. lieferten 81,3 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 752,3 Mm. und 19,5°.

		Rechnung:	Gefunden:	
2Rh	206	28,77	28,84	28,78
16N	224	31,28	31,48	—

Da es, wie es aus den im Folgenden beschriebenen Eigenschaften des Salzes einleuchten wird, in keiner Weise gelingt, das Ammoniak, die salpetrige und die Salpetersäure getrennt zu bestimmen, habe ich versucht, dasselbe in Kohlensäure zu erhitzen und die dabei erhaltenen Gase zu analysiren, welche voraussichtlich nach der Gleichung:

$(NO_2)_3.(Rh_2, 10NH_3).4NO_3 = 15H_2O + 8N_2 + O + 2Rh$,

entstehen müssen.

Zu dem Zweck wurde in einem ganz kleinen Retörtchen, in dessen Tubus eine Röhre eingeschliffen war, das bei 100° getrocknete Xanthonitrat gewogen, der Retortenhals mit dem Hahn des Lunge'schen Nitrometers mittelst eines sehr dickwandigen Kautschuckschlauches sehr fest verbunden, dann die Retorte mit reiner Kohlensäure gefüllt, von dem Kohlensäureentwickler abgeschlossen und durch Drehen des Nitrometerhahns in Verbindung mit dem Messrohre gesetzt. Jetzt wurde durch Ablassen des zweiten Quecksilberrohrs ein theilweises Vacuum zuwegegebracht, nach der Explosion alles Gas aus dem Retörtchen mittelst Kalilauge verdrängt und, nachdem eine passende Menge Lauge in das Messrohr übergetrieben, die Verbindung desselben mit dem Retörtchen abgeschlossen. Nach Messen des Gesammtvolumes des Stickstoffs und Sauerstoffs wurde wässrige Pyrogallussäure aus dem Becher eingelassen, und nach Absorption des Sauerstoffs der Stickstoff, nach Wegnehmen des Retörtchens unter Wasser, in ein mit Wasser gefülltes Messrohr übergetrieben und dort wie gewöhnlich gemessen. So lieferten 0,1178 Grm. Xanthonitrat 33,7 Ccm. Stickstoff + Sauerstoff, bei 17,5° und 744 Mm. Quecksilber + 9 Cm. Kalilauge von 1,07 spec. Gew. feucht gemessen, und 32 Ccm. Stickstoff bei 762 Mm. und 19,5° feucht gemessen. Hieraus ergiebt sich 28,8 Ccm. Stickstoff und 1,6 Ccm. Sauerstoff bei 760 Mm. und 0° oder 30,71 % N und 1,85 % O (Rechnung: 31,21 und 2,23). Die Bestimmung fiel somit nicht sehr genau aus, was zum Theil von Sauerstoffabsorption durch die Lauge, zum Theil aber auch davon herrührt, dass sich ein wenig Stickoxyd gebildet hatte.

Das Xanthonitrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, im heissen leicht, in Weingeist nicht löslich. Auch nach anhaltendem Kochen der Lösung zeigt das Salz noch seine gewöhnlichen Reactionen, während das Nitratonitrat hierbei leicht in Roseonitrat übergeht (S. 407). In conc. Ammoniakwasser scheint das Salz weit schwerer löslich als im Wasser; beim Kochen löst es sich, und auch nachdem durch Kochen alles Ammoniak ausgetrieben ist, enthält die Lösung noch alles Rhodium als Xanthosalz. Selbst nicht beim Kochen mit

20procentiger Natronlauge geht das Xanthonitrat in Roseosalz über, sondern krystallisirt unverändert beim Erkalten und zeigt, nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure und mit Weingeist, noch alle seine gewöhnlichen Reactionen. Auch in kochendem Schwefelammonium löst sich das Salz unverändert; aus der Lösung lässt es sich durch festes Ammoniumnitrat abscheiden und zeigt nach Reinigung seine gewöhnlichen Reactionen. Ebenso wenig wird seine Lösung durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff verändert. Beim Kochen mit halbverdünnter Salzsäure geht es allmählich unter Entwicklung von Stickstoffoxychloriden in Chloropurpureochlorid über. Während es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist und sogar dadurch annähernd vollständig aus seiner Lösung gefällt werden kann, löst es sich merkwürdiger Weise in kalter conc. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. einfach auf. Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich allmählich Nitratopurpureorhodiumnitrat ab (nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Weingeist durch alle Reactionen zu identificiren) unter Entwicklung von salpetriger Säure, und die Flüssigkeit, welche sich hierbei braungelb färbt, entfärbt sich. Lässt man sie jetzt erkalten, so färbt sie sich von neuem bräunlichgelb und entwickelt beim Erhitzen wieder salpetrige Säure, und dies lässt sich oftmals wiederholen. Aus der Schwierigkeit, mit welcher die Xanthorhodiumsalze somit ihre salpetrige Säure fahren lassen (vergl. auch unten bei dem Sulfate) folgt, was der Versuch bestätigt, dass alle gewöhnlichen Reagentien auf salpetrige Säure (wie Jodkalium oder übermangansaures Kali und Säure, oder salpetersaures Quecksilberoxydul) gegen diese Salze ganz wirkungslos sind.

Die kaltgesättigte Lösung des Xanthorhodiumnitrats zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Verdünnte Salpetersäure fällt sogleich und annähernd vollständig das unveränderte Salz.

Verdünnte Salzsäure fällt nicht; erst bei längerem Stehen setzen sich einzelne glänzende, farblose Krystalle ab, gewöhnlich schiefe Oktaëder, auch Prismen.

Conc. Salzsäure verhält sich ähnlich.

Conc. Bromwasserstoffsäure fällt sogleich einen weissen, krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen, undeutlichen, vielfach verwachsenen Oktaëdern bestehend.

$^1/_4$ normales Jodkalium fällt nicht, aber festes Jodkalium scheidet sicherlich alles Xanthosalz als weissen, deutlich krystallinischen Niederschlag ab, unter dem Mikroskop kleine, aber scharf ausgebildete, schiefe Oktaëder zeigend.

Wasserstoffplatinchlorid erzeugt sofort einen chamoisgelben Niederschlag von Xanthorhodiumplatinchlorid (s. unten).

Fluorsiliciumwasserstoff fällt fast sogleich weisses, seideglänzendes Xanthorhodiumsiliciumfluorid (s. unten).

Natriumquecksilberchlorid giebt sofort reichlichen, voluminösen, weissen Niederschlag von dünnen Nadeln, oftmals farrenkrautähnlich verwachsen, wodurch sie ein schuppiges Ansehen erhalten können.

Wasserstoffgoldchlorid scheidet bald gelbe, glänzende Krystallkörner ab, unter dem Mikroskop als ziemlich kurze, wohlausgebildete Prismen in Combination mit verschiedenen Domen erscheinend.

Natriumdithionat erzeugt nach kurzem Stehen oder beim Schütteln einen weissen, deutlich nadeligen Niederschlag des Xanthorhodiumdithionats (s. unten).

Kaliumchromat fällt sofort einen deutlich krystallinischen, hellgelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop als etwas undeutliche Aggregate von rhombischen, fast quadratischen Tafeln erscheint.

Kaliumdichromat giebt sogleich einen reichlichen, orangefarbenen, seideglänzenden Niederschlag von deutlichen Nadeln, unter dem Mikroskop lang, flach, zugespitzt, schlecht ausgebildet. Wird die Nitratlösung mit 3 Vol. Wasser verdünnt, so besteht der Niederschlag häufiger aus dünnen, ziemlich unregelmässigen Tafeln.

Ferrocyankalium erzeugt beim Stehen einen grosskrystallinischen, weissgelben Niederschlag von schiefen, wahrscheinlich monoklinen, recht wohl ausgebildeten Prismen, wenn sie kurz sind, Rhomboëdern ähnlich.[1])

[1]) Der rothgelbbraune, grosskrystallinische Niederschlag, welchen

Ferridcyankalium fällt nicht.

Ammoniumoxalat erzeugt fast sogleich einen deutlich krystallinischen, weissen Niederschlag von Xanthorhodiumoxalat (s. unten).

$^2/_3$ gesättigtes orthophosphorsaures, sowie pyrophosphorsaures Natron sind ohne fällende Wirkung.

Xanthorhodiumchlorid, $(NO_3)_2 . (Rh_2, 10NH_3) . Cl_4$.

Man verfährt genau wie zur Darstellung des Nitrats (S. 410), nur setzt man zu der mit Natriumnitrit versetzten Lösung in Antheilen 75 Ccm. halbverdünnte Salzsäure, wo sich das Salz fast weiss abscheidet, filtrirt nach halbstündigem Stehenlassen mit der Saugpumpe, wäscht unter Saugen mit mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist.

Ferrocyankalium in Xantho k o b a l t salzen erzeugt (nicht nur in dem Nitrat, wie Gibbs und Genth angeben), und zwar häufig mit einem hellen, bräunlichgrauen Pulver vermischt, wovon es jedoch leicht durch Schlemmen mit kaltem Wasser befreit werden kann, ist wirklich Ferrocyan-Xanthokobalt, worüber man wohl in Zweifel sein könnte, weil die Bildung desselben nicht glatt erfolgt, weil die elementare Analyse so complicirter Verbindungen nicht hinreicht, ihre Natur festzusetzen, und weil Braun (Ann. Pharm. 132, 48) nicht übereinstimmende Resultate bei der Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in diesem Salze erhalten konnte. Das Kobaltsalz zeigt dieselbe Krystallgestalt wie das Rhodiumsalz, wo die Bildung glatt verläuft, nur gewöhnlich etwas längere Prismen, die häufig parallel verwachsen sind. Dass es ein Xanthokobaltsalz ist, geht daraus hervor, dass kalte halbverdünnte Salzsäure dasselbe zerlegt unter Abscheidung von Xanthokobaltchlorid, nach Reinigung durch alle Reactionen identificirbar. Dass es ein Ferrocyanid ist, wird theils dadurch bewiesen, dass die abfiltrirte Lösung Eisenoxydsalze blau, Kupferoxydsalze braun fällt, theils auch dadurch, dass das Salz, nach Kochen mit Natron und Abfiltriren des schwarzen Kobaltoxyds, ein Filtrat liefert, das, mit Essigsäure übersättigt und geschüttelt, mit Eisenchlorid Berlinerblau, mit Silbersalpeter weisses Silberferrocyanid liefert, welch' letzteres, ausgewaschen und mit Salzsäure zerlegt, wieder ein Filtrat giebt, das alle Ferrocyanreactionen zeigt. Sowohl nach Gibbs und Genth wie nach Braun enthält das Salz 6 Mol. Wasser; eine directe Wasserbestimmung ist jedoch nicht ausgeführt, daher ich eine solche unternahm. Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl langsam, schliesslich sehr langsam alles Wasser (gefund.: 15,23; Rechn. für $6H_2O$: 15,43 %) und wird dabei tief dunkelbraun.

Ausbeute an lufttrocknem Chlorid 4,65 Grm. Dasselbe muss jedoch gereinigt werden durch Auflösen in kaltem Wasser und Einfiltriren der Lösung in halbverdünnte Salzsäure u. s. w. Auch lässt sich das Chlorid aus dem Nitrat erhalten beim Einfiltriren der kalt gesättigten Lösung des letzteren in das gleiche Volumen halbverdünnter Salzsäure und Versetzen des Gemisches, welches nur spärliche Krystalle abscheidet, mit dem gleichen Volumen Weingeist von 95° T., einmaliges Waschen mit einem Gemenge von gleichen Volumen halbverdünnter Salzsäure und Weingeist, dann mit Weingeist u. s. w. Gelblichweisses Krystallpulver von kleinen, schiefen, nicht wohl ausgebildeten Oktaëdern. Verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl, dann nichts in 24 Stunden bei 100°. Bei allmählich gesteigertem Erhitzen wird es zuerst braun und zersetzt sich dann ruhig. Wird der Rückstand zuerst in Kohlensäure, dann in Wasserstoff geglüht und in Kohlensäure abgekühlt, so bleibt reines Rhodium zurück.

0,8070 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,1088 Grm. Rhodium.

0,2991 Grm. (desgl.) wurden in 160 Ccm. kaltem Wasser gelöst und mit $^{n}/_{10}$ normalem Silbersalpeter und Kaliumchromat titrirt. Verbraucht wurden 19,7 Ccm.

0,2825 Grm. (dergl.) gaben 54,5 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 765,3 Mm. und 14,5°.

		Rechnung:	Gefunden:
14 N	168	27,54	27,67
2 Rh	206	33,77	33,81
4 Cl	142	23,30	23,38

Das Salz löst sich erheblich leichter in Wasser als das Nitrat. Die Lösung giebt übrigens dieselben Reactionen wie letzteres; doch wird schon die kalt gesättigte Lösung des Chlorids durch verdünnte Salzsäure, obgleich unvollständig, gefällt. Mit Natron lässt sich das Chlorid wie das Nitrat ohne Zersetzung kochen. Mit Silberoxyd und Wasser liefert das Chlorid eine Lösung von Xanthorhodiumhydrat. Dieselbe reagirt stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an, fällt Silber-, Cuprid-, Aluminium- und Magnesiumsalze wie Kalihydrat, treibt Ammoniak aus Ammoniumsalzen, ja insofern Kalihydrat aus Kaliumsalzen, als sie mit einer Salpeterlösung einen Niederschlag von Xanthorhodiumnitrat

erzeugt. Die Lösung des Xanthorhodiumhydrats lässt sich ohne Zersetzung kochen, speciell geht das Salz dabei nicht in Roseohydrat und Roseonitrit über. Ueber das Verhalten des Chlorids gegen conc. Schwefelsäure und das Sulfat siehe S. 419.

Xanthorhodiumplatinchlorid,
$(NO_2)_2.(Rh_2, 10NH_3).2PtCl_6$,

entsteht sogleich als chamoisgelber Niederschlag, aus mikroskopischen, gezahnten Nadeln bestehend, wenn die kalt gesättigte Lösung des Nitrats mit Wasserstoffplatinchlorid versetzt wird. Aus siedender Lösung gefällt, bildet das Salz millimeterlange, dünne Nadeln. Aeusserst wenig in kaltem Wasser löslich. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl, dann nichts bei 100°. Liefert beim vorsichtigen Rösten und schliesslichem Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure die berechnete Menge Rhodium und Platin.

0,8270 Grm. (bei 100° getr.) ergaben 0,1528 Grm. Rh + Pt.

0,4041 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron und wenig Salpeter 0,5400 Grm. AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
2Rh + 2Pt	596	46,73	46,78
12Cl	426	33,18	33,06

Dem entsprechenden Kobaltsalz gaben Gibbs und Genth[1]) die analoge Formel, nur mit 1 Mol. Wasser. Wenn Gibbs später[2]) und ebenfalls in dem Verzeichniss über Xanthokobaltsalze, welches er a. a. O. (S. 32) mittheilt, die Formel $(NO_2)_2.(Co_2, 10NH_3).Cl_2, PtCl_6, H_2O$ giebt, so beruht es ohne Zweifel auf einem Schreibfehler. Das Salz ist in der That ganz analog dem Xanthochrom-[3]) und dem Xanthorhodiumplatinchlorid zusammengesetzt, somit wasserfrei. Ich habe es sowohl aus der annähernd gesättigten Nitratlösung (1 : 110), als aus der entsprechend verdünnten Chloridlösung durch eine 10 procentige Lösung von $H_2PtCl_6, 6H_2O$ dargestellt. Aus beiden Lösungen scheidet das Salz sich sofort als reichlicher, lederbrauner Niederschlag ab, mit kaltem Wasser, worin es nicht ganz, dann mit Weingeist, worin es

[1]) Researches S. 52.

[2]) Amer. Acad. Proceed. 10, 29; 1875.

[3]) Christensen, dies. Journ. [2] 24, 87.

ganz unlöslich ist, zu waschen. Unter dem Mikroskop zeigt es in beiden Fällen vielerlei Aggregate rhombischer Tafeln, sehr häufig als gezahnte Nadeln gestaltet. Das lufttrockne Salz verliert nur schwache Spuren bei 100°.

a. 0,5212 Grm. (bei 100° getr.; aus dem Nitrat) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,7479 Grm. AgCl, 0,2390 Grm. $Pt+Co_6O_7$ (= 45,86%, berechn. 45,98), welche durch wiederholtes Abrauchen mit Schwefelsäure in 0,3046 Grm. $Pt + COSO_4$ (= 58,44%; berechn. 58,53) verwandelt, und worin 0,1705 Grm. Pt gefunden wurden.

b. 0,5037 Grm. (desgl.; aus dem Chlorid) ergaben auf dieselbe Weise 0,7235 Grm. AgCl; 0,2306 Grm. $Pt+Co_6O_7$ (= 45,78%), 0,2950 Grm. $Pt+CoSO_4$ (= 58,56%) und 0,1648 Grm. Pt.

	Rechnung:		Gefunden:		
			a.	b.	c. (s. unten)
2Co	118	9,87	9,80	9,83	9,82
2Pt	390	32,61	32,69	32,74	32,66
12Cl	426	35,62	35,50	35,53	35,49

Hierdurch wird die Existenz eines Platindoppelsalzes $(NO_2)_2 . (Co_2 10 NH_3) \cdot \begin{matrix} Cl_2 \\ 2 NO_3 \end{matrix}$, $2 PtCl_4$, wie es Gibbs[1]) aus dem Doppelsalze $(NO_2)_2 . (Co_2 10 NH_3) \cdot \begin{matrix} Cl_2 \\ 2 NO_3 \end{matrix}$ erhalten haben will, mehr als zweifelhaft, da die Zusammensetzung auch ganz abnorm erscheint. Platinchloriddoppelsalze enthalten immer $PtCl_6$, wie Sulfate immer SO_4 enthalten. Aus gleichen Mol. Xanthokobaltchlorid und Xanthokobaltnitrat erhält man allerdings ein Doppelsalz, welches sich durch weit grössere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet als die beiden Componenten. Schon beim Erwärmen von 1 Grm. Xanthokobaltchlorid und der äquivalenten Menge Nitrat mit 100 Ccm. Wasser und einigen Tropfen Essigsäure bis eben alles gelöst ist, erhält man beim Erkalten und stehenlassen fast centimeterdicke, wohlausgebildete Krystalle welche 12,29% Chlor enthielten (Rechnung für gleiche Mol Nitrat und Chlorid = 12,35%). 0,5 Grm. von diesem Salze in 50 Ccm. kaltem Wasser gelöst, lieferten 0,8 Grm. eines Platinchloriddoppelsalzes, welches sich genau identisch mit dem zeigte, das aus dem Nitrat und dem Chlorid für sich erhalten wurde, u. a. auch genau von demselben Aussehen unter dem Mikroskop.

[1]) Amer. Acad. Proceed. 10, 24.

0,5490 Grm. Platinchloriddoppelsalz (bei 100° getr.; aus dem Chloridnitrat) ergaben wie oben 0,7876 Grm. AgCl, 0,2516 Grm. Pt + Co_3O_4 (= 45,83 %), 0,3209 Grm. Pt + $CoSO_4$ (= 58,45 %) und 0,1793 Grm. Pt. Die hieraus sich berechnenden Procente Kobalt, Platin und Chlor finden sich oben unter c. aufgeführt.

Das Chloridnitrat liefert folglich genau dasselbe Platindoppelsalz, wie das Chlorid und das Nitrat für sich.

Xanthorhodiumbromid, $(NO_2)_2.(Rh_2, 10NH_3).Br_4$,

wird leicht erhalten beim Versetzen der kalt gesättigten Nitratlösung mit etwa $^1/_3$ Vol. conc. Bromwasserstoffsäure (Siedepunkt 126°). Die beinahe vollständige Fällung erscheint fast sogleich; der Niederschlag wird möglichst schnell abfiltrirt und zuerst mit einem Gemisch von 1 Vol. Bromwasserstoffsäure und 2 Vol. Wasser, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Weisses, krystallinisches Salz, unter dem Mikroskop als undeutliche, vielfach zusammengewachsene Oktaëder erscheinend. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl und bei 100°. Im Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung zeigt dieselben Reactionen wie das Nitrat.

0,3479 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,0910 Grm. Rh.

0,2174 Grm. wurden in 150 Ccm. Wasser gelöst und verbrauchten 11,1 Ccm. $^1/_{10}AgNO_3$.

		Rechnung:	Gefunden:
2 Rh	206	26,14	26,16
4 Br	320	40,61	40,85

Xanthorhodiumdithionat, $(NO_3)_2.(Rh_2, 10NH_3).2S_2O_6, 2H_2O$.

Zur Darstellung filtrirt man die kalt gesättigte Lösung des Nitrats in überschüssige Natriumdithionatlösung (1:6), filtrirt nach einigem Stehenlassen den weissen, krystallinischen Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser, das fast gar nichts löst. Das Filtrat enthält so wenig Xanthosalz, dass es erst nach langem Stehen durch Wasserstoffplatinchlorid gefällt wird. Unter dem Mikroskop zeigt das Salz sich aus Prismen bestehend, welche bald gerade abgeschnitten, bald durch ein brachydiagonales Doma zugeschärft und häufig X förmig verwachsen sind. Beim Schütteln mit verdünnter Salpetersäure geht es in das Nitrat von dessen gewöhnlichen Reactionen über. Neben Vitriolöl verliert es in 24 Stunden nur Spuren, dann bei 100° schon in einer Stunde alles Wasser.

0,3634 Grm. verloren bei 100° in einer Stunde 0,0160 Grm., dann nichts mehr in 24 Stunden bei 100° und hinterliessen 0,0907 Grm. Rh.

		Rechnung:	Gefunden:
2 Rh	206	25,00	24,96
$2H_2O$	36	4,38	4,40

Xanthorhodiumsulfate.

a. Normales. $(NO_2)_2.(Rh_2, 10NH_3).2SO_4$. — 1. Wird Xanthorhodiumchlorid mit 3 Thln. kalter conc. Schwefelsäure zusammengerieben, so entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff, aber keine Stickstoffoxyde. Nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung bildet das Ganze einen farblosen, klaren Syrup, welcher, unter Abkühlung mit 12 Thln. kaltem Wasser versetzt, fast völlig zu einem Magma langer, farbloser Nadeln erstarrt, zweifellos von b. Nach Abgiessen der Mutterlauge und einmaligem Waschen mit kaltem Wasser werden dieselben mit halbverdünntem Weingeist säurefrei gewaschen, an der Luft getrocknet, in heissem Wasser gelöst, und die noch heisse Lösung mit Weingeist bis zu eben bleibender Trübung versetzt und schliesslich durch kurzes Erwärmen geklärt. Bei langsamem Erkalten scheiden sich dann prachtvolle, mehrere Centimeter lange, flache, ziemlich breite, glänzende Nadeln ab, welche nach dem Lufttrocknen reines normales Sulfat darstellen. 2. Man löst das auf andere Weise (S. 420) dargestellte saure Sulfat in warmem Wasser, fällt durch Weingeist das normale Sulfat als schneeweissen, seideglänzenden Niederschlag, der, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, in der unter (1) beschriebenen Weise umkrystallisirt wird. — Decrepitirt stark beim Erhitzen und zersetzt sich in stärkerer Hitze plötzlich, obwohl nicht so gewaltsam wie das Nitrat. Die Rhodiumbestimmung muss daher wie bei letzterem ausgeführt werden. Neben Vitriolöl und bei 100° verliert das Salz nur ganz unerhebliche Spuren.

0,2913 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,0907 Grm. Rh.
0,3015 Grm. (desgl.; nach [2] dargest.) ergaben 0,0938 Grm. Rh.
0,2888 Grm. (desgl.) lieferten bei Fällung der heissen, verdünten, salzsauren Lösung mit Chlorbarium 0,2022 Grm. $BaSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:	
2Rh	206	31,21	31,14	31,11
$2SO_3$	160	24,24	—	24,04

Das Salz löst sich etwas schwierig oder vielleicht richtiger, etwas langsam in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem. Die kalte Lösung liefert mit Wasserstoffplatinchlorid, Fluorsiliciumwasserstoff, Natriumdithionat, Salpetersäure, Kaliumdichromat, Ammoniumoxalat genau die Reactionen des Nitrats. Mit Jod in Jodkalium giebt die etwas concentrirte Lösung sogleich einen prächtig dunkelgrünen, cantharidenglänzenden Niederschlag von deutlichen Krystallen. Dieselben zeigen sich unter dem Mikroskop fast ausschliesslich als scharf ausgebildete, rectanguläre Prismen, die dünneren mit blutrother Farbe durchsichtig, die dickeren undurchsichtig,

und dichroïtisch (|| dunkelblutroth, + undurchsichtig, jedoch auch umgekehrt). Genau dasselbe Salz erhält man aus dem Xanthorhodiumchlorid und ein zum Verwechseln ähnliches aus dem Xanthokobaltchlorid. Dagegen scheint das Xanthorhodiumnitrat ein anderes Perjodid zu bilden, denn beim Versetzen der ziemlich concentrirten Nitratlösung mit Jod in Jodkalium entsteht ein brauner, metallglänzender Niederschlag von mehreren Millimeter langen, dünnen, unter dem Mikroskop flachen und schief abgeschnittenen, dichroïtischen Nadeln, (|| undurchsichtig oder tiefbraun bis blutroth, je nach der Dicke, + ganz hell olivenbraun).

b. Saures. $2[(NO_2)_2.(Rh_2, 10NH_3).2SO_4], 3H_2SO_4$ (somit in Zusammensetzung ganz den sauren Chloropurpureosulfaten von Kobalt, Chrom und Rhodium entsprechend). Das Salz bildet sich, wie oben berührt, beim Zusammenreiben des Chlorids mit Vitriolöl und Verdünnen des farblosen Syrups mit nicht zu viel Wasser. Auch aus dem Nitrate wird es ohne Schwierigkeit erhalten. Zu dem Zwecke werden etwa 6 Grm. Xanthorhodiumnitrats in 100 Ccm. kochenden Wassers gelöst, und die Flüssigkeit in 100 Ccm. verdünnter (17 procentiger) Schwefelsäure einfiltrirt. Das Ganze erwärmt man dann fast bis zum Sieden auf dem Wasserbade, versetzt dann in Antheilen mit 200 Ccm. Weingeist von 95° T., erwärmt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, nimmt aus dem Wasserbade heraus und lässt freiwillig erkalten. So wird das saure Sulfat fast vollständig abgeschieden in centimeterlangen, weissen, blanken Nadeln, von der Mutterlauge durch die Saugpumpe, von freier Säure durch Weingeist zu befreien. Ausbeute etwa 5,2 Grm. Dasselbe scheint jedoch noch ein wenig Salpetersäure (d. h. Xanthonitrat) zu enthalten; es kann davon gereinigt werden durch Auflösen in 100 Ccm. siedenden Wassers, Einfiltriren in 100 Ccm. verdünnter Schwefelsäure u. s. w. wie oben. Jetzt verändert das Salz nicht seine Zusammensetzung bei Umkrystallisation aus 10 Thln. heisser, verdünnter Schwefelsäure, aus welcher es beim Erkalten in centimeterlangen Nadeln erscheint, nach Absaugen der Mutterlauge zuerst mit einem Gemisch von gleichen Volumen Weingeist und verdünnter Schwefelsäure, dann mit Weingeist zu waschen.

Das luftrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl noch bei 100°. Bei 120° tritt dagegen langsam Zersetzung ein. Bei vorsichtigem Erhitzen über der Lampe wird es im Gegensatz zu dem normalen Salze ruhig zersetzt, indem es zuerst mattgelb wird, dann Rhodium als Pseudomorphosen des Salzes hinterlässt. Es löst sich schwierig, oder vielleicht

richtiger langsam in kaltem Wasser, leicht in heissem, mit stark saurer Reaction. Die Lösung giebt die gewöhnlichen Reactionen mit Wasserstoffplatinchlorid, Fluorsiliciumwasserstoffsäure, Ammoniumoxalat, Natriumdithionat u. s. w. Weingeist scheidet aus derselben das normale Salz ab.

0,3148 Grm. (bei 100° getr.) aus heisser, verdünnter Schwefelsäure durch Weingeist abgeschieden) ergaben 0,0808 Grm. Rh.

0,3142 Grm. (desgl.) lieferten beim Fällen der verdünnten, heissen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Bariumchlorid 0,3145 Grm. $BaSO_4$.

0,3004 Grm. (bei 100° getr.; aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt) ergaben 0,0771 Grm. Rh.

0,3050 Grm. (desgl.) lieferten wie oben 0,3054 Grm. $BaSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:	
4 Rh	412	25,58	25,68	25,66
$7SO_4$	560	34,69	34,36	34,38

Xanthorhodiumsiliciumfluorid, $(NO_2)_2.(Rh_2, 10NH_2).2SiF_6$.

Man filtrit die kalt gesättigte Nitratlösung in überschüssige Kieselflusssäure, wo sich das Salz sehr bald ausscheidet als schneeweisser, seideglänzender Niederschlag, mit kaltem Wasser zu waschen und an der Luft zu trocknen. Die Fällung ist fast ganz vollständig. Unter dem Mikroskop zeigt sich das Salz aus rhombischen Tafeln bestehend, die auffallend denjenigen des Chloropurpureorhodiumsiliciumfluorids[1]) ähnlich sind; wie die letzteren erscheinen sie oftmals rein rhomboidal, mit einem Winkel von etwa 78°, oftmals jedoch auch rectangulär mit einer oder einigen abgeschnittenen Ecken. Wegen der blättrigen Gestalt hält das luftrockene Salz etwas Wasser eingeschlossen, das indessen neben Vitriolöl vollständig entweicht. Auch das gelbe, in krystallographischer Beziehung ganz ähnliche Kobaltsalz ist wasserfrei.[2]) Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert nichts bei 100°. Beim Schütteln mit verdünnter Salpetersäure wird es in Nitrat umgebildet, während Kieselflusssäure in Lösung geht. Das so dargestellte Nitrat wurde nach Reinigung durch die gewöhnlichen Reactionen identificirt.

0,3197 Grm. (bei 100° getr.) wurden vorsichtig unter Deckel, schliesslich an der Luft geglüht, mit Flusssäure und Salzsäure abgedampft und der Rückstand in Wasserstoff und Kohlensäure geglüht. So wurden 0,0875 Grm. Rh erhalten.

0,3547 Grm. (2. Darst., desgl.) lieferten 0,0972 Grm. Rh.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 456.

[2]) Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl und enthält 17,74% Co (Rechnung für wasserfreies Salz = 17,77 %).

		Rechnung:	Gefunden:	
2 Rh	206	27,39	27,37	27,40

Xanthorhodiumoxalat,
$(NO_2)_2 . (Rh_2, 10NH_3) . 2C_2O_4$.

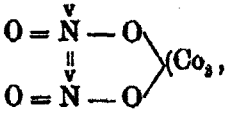
Filtrirt man die kalt gesättigte Nitratlösung in überschüssiges Ammoniumoxalat (1:20), so scheidet sich das Xanthooxalat fast sogleich als weisser, deutlich krystallinischer Niederschlag ab, mit kaltem Wasser zu waschen und an der Luft zu trocknen. Unter dem Miskroskop zeigt es Prismen, häufig mit hervortretenden Diagonalen, nicht selten kreuzweise verwachsen, fast immer hohlmeiselförmig ausgekehlt. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur schwache Spuren. Beim plötzlichen Erhitzen zersetzt es sich unter einer Feuererscheinung, lässt sich jedoch bei sehr vorsichtigem Erhitzen über einem Flammenverbreiter ohne erheblichen Verlust zersetzen. In kaltem Wasser ist das Salz fast ganz unlöslich, leichter, obwohl auch sehr schwerlöslich, in siedendem. In verdünnter Essigsäure löst es sich bei Erwärmen, und diese Lösung giebt mit Chlorcalcium einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Beim Schütteln mit verdünnter Salpetersäure geht die Oxalsäure in die Lösung, und das Salz geht in das Nitrat über, nach Reinigung leicht durch alle Reactionen zu identificiren.

0,3054 Grm. (bei 100° getr.) ergaben 0,0967 Grm. Rh.

		Rechnung:	Gefunden:
2 Rh	206	31,99	31,66

Wie bei den Purpureo- und Roseosalzen ergiebt sich aus dem Vorstehenden auch bei den Xanthosalzen die unverkennbarste Analogie zwischen den Kobalt-, Chrom- und Rhodiumverbindungen. Nur sind die Xanthorhodiumsalze bei weitem beständiger als die entsprechenden Verbindungen des Kobalts und Chroms. Dass die salpetrige Säure der Xanthorhodiumsalze sogar nicht durch conc. Schwefelsäure in der Kälte ausgetrieben wird und sich überhaupt als solche nicht nachweisen lässt, zeigt mit voller Sicherheit, dass die Xanthosalze Nitritopurpureosalze sind, was durch die sehr annähernd gleiche Krystallform der Xanthofluorsilicate und der Halogenopurpureofluorsilicate, sowie durch die analoge Zusammensetzung der sauren Sulfate nur bestätigt wird. Dass hier keine Nitroverbindungen im Sinne des Nitroaethans, des Nitrobenzols u. s. w. vorliegen, geht zunächst aus der völligen Unfähigkeit des Schwefelwasserstoffs oder Schwefelammoniums, die Xanthochrom- und Xanthorhodiumsalze zu

reduciren, hervor, und wird durch den von mir früher[1]) nachgewiesenen Uebergang der Xanthochromsalze in Roseochromsalze bei Einwirkung des Harnstoffs bestätigt. Die ungemeine Beständigkeit der salpetrigen Säure in den Xanthosalzen hat offenbar theils in der Natur des Metalls ihren Grund (so sind die Xanthorhodiumsalze beständiger, als die Xanthokobaltsalze und die letzteren beständiger, als die Xanthochromsalze, genau wie es bei den salpetrigsauren Doppelsalzen derselben Metalle stattfindet), theils aber wahrscheinlich auch darin, dass hier pentavalenter Stickstoff mit pentavalentem Stickstoff verbunden ist, z. B.



Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, April 1885.

Ueber einige Abkömmlinge des carbanilsauren Methyls;

von

W. Hentschel.

Bei vorsichtigem Erwärmen von carbanilsaurem Methyl mit Schwefelsäure entsteht eine wasserlösliche Verbindung[2]), die ich für Methylamidobenzoësulfosäure gehalten habe, von der es indess zweifelhaft ist, ob man sie nicht als Sulfonsäure des carbanilsauren Methyls anzusprechen hat.

$CH_3O.CO.NHC_6H_5$ $\quad$ $CH_3O.CO.NH.C_6H_4.SO_2OH.$

Carbanils. Methyl $\qquad$ Sulfonsäure.

Wenn man Carbanilsäuremethyläther in dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bis zum Auftreten der ersten Kohlensäuregasblasen erwärmt, so erfolgt beim Eintragen in Wasser keine Ausscheidung; die klare Lösung giebt beim Versetzen mit Bromwasser (bis zu dauernder Gelbfärbung) eine weisse, krystallinische Abscheidung, welche,

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 421.
[2]) Ber. 1884, S. 1237; 1885, S. 977.

getrocknet, einen wechselnden, nicht scharf zu bestimmenden Schmelzpunkt (95°—120°) zeigt und den Eindruck eines Gemenges macht; dagegen entsteht ein durchaus einheitlicher bromhaltiger Körper, wenn man die schwefelsaure Lösung mehrere Tage lang mit überschüssigem Bromwasser stehen lässt. Die so gewonnene, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Substanz zeigt den Schmelzpunkt 96,5°; auch die zuerst ausgeschiedenen, wechselnd schmelzenden Krystalle gehen bei mehrtägigem Verweilen in Bromwasser in die einheitliche Verbindung über und schmelzen dann bei dem gleichen Wärmegrad, wie jene.

Die nachstehenden Bestimmungen geben über die elementare Zusammensetzung der Verbindung Aufschluss:

1. 0,3725 Grm. Substanz gaben verbrannt:
   0,4322 Grm. CO_2 — 31,07% C.
   0,0846 Grm H_2O — 2,26% H.

2. 0,4589 Grm. Substanz gaben verbrannt:
   0,5297 Grm. CO_2 — 31,18% C.
   0,1019 Grm. H_2O — 2,47% H.

3. 0,5596 Grm. Substanz gaben 23,85 Ccm. N bei 742 Mm. B. und 17,2° T. entsprechend 4,84% N.

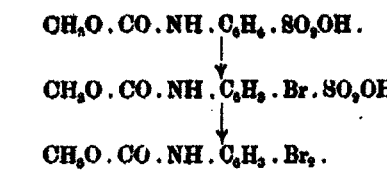
4. 0,3556 Grm. Substanz gaben eine Fällung von 0,4809 Grm. AgBr, entsprechend 0,18836 Grm. Br oder 51,56% Br; das silberhaltige Filtrat zeigte keinen Schwefelgehalt, und zwar gelang die Brombestimmung nicht durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk (solche Bestimmungen zeigten 33 und 35 Gew.-Proc. Br), wohl aber durch Erhitzen mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,45°, auf 250°.

Die festgestellten Ziffern:

31,17% und 31,13% C, 2,26% und 2,47% H, 4,84% N und 51,56% Br, deuten auf die Verbindung $C_8H_7O_3NBr_2$, für welche sich

31,07% C, 2,26% H, 4,85% N und 51,78% Br berechnen; unter Abscheidung des Schwefelsäurerestes sind demnach zwei Atome Brom in das carbanilsaure Methyl eingetreten.

Eine solche Verdrängung des Schwefelsäurerestes ist schon bei der Bromirung mancher anderer aromatischer Verbindungen beobachtet worden, so beim Bromiren der p-Anilinsulfonsäure, die dadurch in eine schwefelhaltige und eine schwefelfreie Verbindung zerfällt. Vergegenwärtigt man sich noch den Verlauf der oben geschilderten Bromirung, so wird man kaum einen Zweifel an der Annahme hegen, dass auch dort ursprünglich eine schwefelhaltige Monobrom-Verbindung entstanden war, die erst allmählich den Schwefelsäurerest durch Brom vertauschte; höchstwahrscheinlich geht auch Sulfanilsäure bei gehörig andauerndem Stehen mit Bromwasser in einheitliches Tribromanilin über.



Zugleich ersieht man, dass das Vorhandensein des Kohlensäurerestes im Anilin den Eintritt eines dritten Atomes Brom verhindert (auch Acetanilid bildet ein Dibromsubstitutionsprodukt, zugleich aber eine Reihe von Nebenprodukten).

Wie alle diese Verbindungen, wird auch dieses Dibromsubstitutionsprodukt beim Erwärmen mit Schwefelsäure zerspalten, unter Kohlensäureentwicklung bildet sich schwefelsaures Dibromanilin, welches sich beim Umkrystallisiren aus Wasser zersetzt. Die durch Natronlauge gefällte Basis kann zur Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben werden, sie entsteht auch durch Kochen der Brom-Kohlensäure-Verbindung mit wässriger Natronlauge und zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Dibromanilins: 79,4°.

0,2017 Grm. Substanz gaben verbrannt 10,9 Ccm. N bei 18,5° und 752 Mm. Bar., entsprechend 6,37% N. In Dibromanilin sind enthalten 6,37% N.

Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Dibromanilins, welchem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Stellung $NH_2 : Br_2 = 1:2:4$ zukommt, welches auch aus dem bromirten Acetanilid hervorgeht, wird auf 79,5° angegeben. Es hat dasselbe Aussehen wie die vorliegende Verbindung und bildet ebenso unbeständige Salze; durch mehrtägiges Kochen mit Eisessig hat C. Remmers dasselbe acetylirt; durch Uebergiessen der zerriebenen Krystalle meines Dibromanilins mit Acetanhydrid wird dasselbe unter starker Wärmebildung in die bei 145,5° schmelzende Acetylverbindung übergeführt, die hieraus dargestellte Nitroverbindung schmolz bei 208°. Remmers giebt für seine Acetylverbindung einen Schmelzpunkt 146°, für die Nitroverbindung einen solchen von 209° an.

Nitroverbindung des gebromten carbanilsauren Methyls. — Der Aether wird in Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. unter Wärmezufuhr gelöst und nitrirt sich hierbei; die Nitrirung geht aber schon bei Zimmerwärme, wenn auch langsam vor sich, indem der mit Salpetersäure übergossene Aether sich verflüssigt, und nach einigen Tagen zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die klare gelbe Lösung giebt in Wasser eine bräunliche Ausscheidung, die, in Alkohol gelöst,

in seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 152° krystallisirt.

Unter der Voraussetzung, dass der Ausgangskörper ein dibromcarbanilsaures Methyl ist, kommt dieser Nitroverbindung die Zusammensetzung:

$$CH_3O.CO.\underset{1.}{NH}.C_6\underset{2.}{H_2}.\underset{4.}{Br_2}.\underset{6.}{NO_2}$$

zu, deren Stickstoffgehalt sich auf 7,91% berechnet.

0,5863 Grm. Substanz gaben 41 Ccm. Stickstoff bei 19° und 754,6 Mm. Bar., entsprechend 7,98% N.

Die Stellung der Gruppen mit Rücksicht auf das entsprechende Dibromnitranilin, welches durch Einwirkung von Alkali auf die Nitroverbindung gewonnen wird.

Es ist bemerkenswerth, dass das Nitrodibromacetanilid beim Kochen mit Kalilauge (nach Remmers) nicht in das entsprechende Anilin und in Essigsäure zerfällt, sondern dass sich hierbei Dibromnitrophenol bildet; dieselbe Umsetzung konnte auch hier erwartet werden, indessen fällt die ursprüngliche Nitroverbindung aus der rothgefärbten, alkalischen Lösung unverändert aus, beim Kochen dieser Lösung oder beim Erhitzen des Nitrokörpers mit wässrigem Ammoniak im Rohr entsteht Dibromnitranilin, ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, aus Alkohol in weichen, gelben Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 127,5°. Remmers giebt den Schmelzpunkt des aus der Acetylverbindung und Ammoniak gewonnenen Dibromnitranilins auf 123°, Körner den der gleichen Verbindung auf 127,3° an; diese Unterschiede erklären sich daraus, dass dem Dibromnitranilin gewöhnlich etwas Dibromanilin beigemischt ist; man kann dasselbe entfernen, wenn man beim Destilliren mit Wasser die erstübergehenden Mengen beseitigt (das Dibromanilin ist beträchtlich flüchtiger). — Der Stickstoff für Dibromnitranilin berechnet sich auf 9,45%, gefunden 9,42%.

0,3698 Grm. Substanz gaben 31,2 Ccm. N bei einem Barometerstand von 742,5 Mm. und 21°, entsprechend 0,03478 Grm. Stickstoff.

Auch durch Salpetersäure wird der Sulfonsäurerest aus dem geschwefelten carbanilsaurem Methyl verdrängt, wobei sich Nitrocarbanilid bildet.

Carbanilsaures Methyl wird in der dreifachen Menge Schwefelsäure erwärmt; nach dem Erkalten fügt man ganz allmählich eine durch Schwefelsäure verdünnte überschüssige Menge von Salpetersäure (1,45 spec. Gew.) hinzu, und bringt die erkaltete Lösung in Wasser; das ausgeschiedene gelbgefärbte Gerinsel krystallisirt aus heisser alkoholischer

Lösung in feinen farblosen Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 189°.

0,2568 Grm. Substanz verbrannten zu 0,3749 Grm. CO_2 und 0,0582 Grm. H_2O, entsprechend 39,81% C und 2,52% H.

0,1132 Grm. Substanz gaben 21,6 Ccm. N bei 17° und 747,5 Mm. Bar., entsprechend 21,76% N; für Tetranitrocarbanilid berechnen sich 39,80% C, 2,04% H und 21,43% N.

Der Körper zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr in Kohlensäure und ein in Essigsäure und Alkohol leichtlösliches Dinitranilin vom Schmelzpunkt 187,5°. Dasselbe schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 188°. Die Krystalle zeigen die lebhaft gelbe Farbe und den violetten Glanz, der die Nitraniline auszeichnet. Sie zeigten einen Stickstoffgehalt von 23,60%, während sich für Dinitranilin 22,95% N berechnen. Der Schmelzpunkt des unsymmetrischen m-Dinitranilins wird von den Autoren auf 175° und auf 182° angegeben, auch hier deutet der höhere Schmelzpunkt auf die Reinheit des von der Carbanilsäure abgeleiteten Körpers. Die Uebereinstimmung des Dinitranilins mit der unsymmetrischen m-Verbindung zeigt sich auch durch das Verhalten desselben gegen Kalilauge.

Jena, August 1886.

Apparate für chemische Laboratorien;

von

Dr. Joh. Walter.

Vor einiger Zeit[1]) beschrieb ich Kühlröhren, welche in vielen Fällen mit Vortheil statt der gebräuchlichen Liebig'schen Kühler verwendet werden können. Das Princip beider ist entgegengesetzt; während im Liebig'schen Kühler der durch die Destillation erhaltene Dampfstrom von Aussen abgekühlt wird, kühle ich denselben durch die Kühlröhren von Innen und lasse aussen blos die Luftkühlung wirken. Dieses System hat sich seitdem in den Laboratorien schon ziemlich verbreitet[2]) und auch zur Construction anderer

[1]) In meiner Dissertation, 1881 S. 26, und später in Dingl. Polyt. Journ. 251, 369.

[2]) V. Kreusler, Chemik. Zeit. 8, (1884) S. 1321.

Apparate, auf derselben Grundidee fussend, Veranlassung gegeben.[1]) Auch ich will hier noch eine Formänderung und einige Anwendungen meiner[2]) Kühlröhren mittheilen, die sich bei längerem Gebrauch als recht brauchbar erwiesen haben.

Durch das Bestreben geleitet, diese Kühler bei gleicher Wirksamkeit kürzer zu machen, wurde ich veranlasst, die Kühlfläche zu vergrössern; ich erreichte dies dadurch, dass in die äussere Röhre eine Anzahl von Kugeln, 5, 8 oder mehr, geblasen werden. In Fig. 1 Taf. I ist eine solche Vorrichtung, in einem Kolben hängend, gezeichnet; für Versuche welche in kleineren Gefässen ausgeführt werden können, sind die Dimensionen folgende: Rundkolben-Durchmesser 90 Mm., Durchmesser des Halses 20 Mm., Länge desselben 180 Mm.

Der Kühler besteht aus einer Glasröhre von 5 Mm. Durchmesser, aus welcher die kleinen Kugeln, Durchmesser 16 Mm., geblasen sind; an diese ist oben bei *c* ein etwas weiteres Röhrchen angesetzt in welches Seitenrohr *d* eingeschmolzen ist. Um das dünne Röhrchen (Durchmesser etwa 1,5 Mm. bis 2 Mm.) herzustellen, welches innen bis auf den Boden der untersten Kugel geht, nimmt man ein Glasrohr *f*, welches sich möglichst genau, ohne viel Spielraum, im obern äussern Rohr *c* verschieben lässt und zieht dieses so ähnlich aus, wie für Schmelzpunktbestimmungsröhrchen; leichter geht dies noch, wenn an *f* erst eine weitere, im Glas ziemlich dicke Röhre angeschmolzen wird, welche man dann, von der Verbindungsstelle an, zum Ausziehen benutzt. Der dickere, unausgezogene Theil von *f* wird möglichst weit in *c* gesteckt und oben die beiden Röhren mit übergezogenem Kautschukschlauch verbunden und gedichtet. Passt *f* nicht

---

[1]) H. Landolt, Ber. 18, (1885) S. 57. Sublimationsvorrichtung, bei welcher die äussere Glasröhre durch Platinrohr ersetzt ist.

[2]) Zur Rechtfertigung dieses Ausdruckes „meiner" bin ich genöthigt, das Gebiet der Prioritätsstreitigkeiten zu streifen, so unangenehm es auch immer ist. V. Kreusler bemerkt in seiner oben citirten Mittheilung, dass er „— ohne damit den Anspruch auf Priorität zu erheben —" diese Kühlröhren schon ungefähr seit Jahresfrist verwende, setzt aber in einer Fussnote noch bei: „dasselbe (Princip) ist übrigens, wie nicht unerwähnt bleiben darf, wenngleich zunächst für andere Zwecke und in wesentlich anderer Form, auch von Winssinger schon benutzt worden." (Fractionirapparat, Ber. 16, 1883, 2640). Wenn nun auch Herrn Kreusler jene Vorrichtung Winsinger's zum Vorbilde gedient hat, mir jedenfalls nicht, denn ich hatte ja vorher dieselbe bereits in meiner Dissertation 1881 beschrieben.

Ich sehe mich zu dieser Bemerkung genöthigt, da in neueren Publikationen und Preislisten diese Kühlröhren öfters nach Kreusler oder Winssinger benannt werden.

gut in *c* oder lässt man den dicken Theil nicht weit genug in *c* heruntergehen, so ist das innere Rohr dem leichten Zerbrechen ausgesetzt. Die Kautschukverbindung *m* kann auch durch Verschmelzung der beiden Röhren ersetzt werden. An einer der oberen und unteren Kugeln sind je 3 kleine Glasknöpfchen *v* angeschmolzen, damit die kalte Kühlfläche nicht den heissen Kolbenhals direkt berührt. Die Wassereinströmung kann entweder durch *f* oder *d* erfolgen, im letztern Fall füllt sich manchmal der Kühler, wegen der Luft, welche nicht gut entweichen kann, nicht ganz, und das Wasser fliesst blos, die innere Kugelfläche bespülend, herunter, doch thut dies dem Erfolg keinen Eintrag. Fast Jedermann, welcher das erste Mal einen solchen Kühler sieht, glaubt die innere Röhre sei viel zu eng um das nöthige Kühlwasser durchzulassen, doch beim Gebrauch überzeugt man sich bald, dass dieselbe vollständig genügend ist; Aether z. B. in diesem Rundkolben erhitzt, wird selbst bei ziemlich starkem Kochen, sodass ein continuirlicher Flüssigkeitsfaden von der unteren Kugel abläuft, bis zur 5. Kugel — von unten — schon vollständig condensirt mit Wasser von 13°. Dieser kleine Kugelkühler wird entweder mit Seitenrohr *d* oder eine um *c* befestigte Drahtschlinge einfach auf den Rand des Kolbenhalses gehängt oder durch Stativ und Klemme gehalten. Entwickeln sich bei irgend einer Reaction belästigende Gase im Kolben, so saugt man diese durch die Wasserluftpumpe ab indem man ein mit letzterer verbundenes, rechtwinklig gebogenes Glasröhrchen in den offenen Hals steckt.

Auch im Winssinger'schen Fractionirapparat ist ein solcher Kühler vortheilhafter als eine einfache glatte Kühlröhre und kann derselbe hierdurch, bei gleichem Erfolg, niederer gemacht werden. Das für diesen Fall nothwendige, schliessende Einsetzen im Kolbenhals wird durch einen zweigetheilten Korkstopfen oder einen solchen, aus dem, von der gebohrten Oeffnung anfangend, ein Keil ausgeschnitten ist, erreicht; auch können die betreffenden Glastheile verschmolzen werden.

Zum Destilliren von Substanzen, welche Kork- und Kautschukverschlüsse angreifen, hatte ich schon früher eine einfache Anordnung angeführt, bei welcher eine meiner einfachen glatten Kühlröhren in den Hals der Retorte gesteckt und das Abtropfen des Condensationsproduktes durch eine Schleife von Platindraht bewirkt wird, die um den vordern äussern Theil des Kühlrohres geschlungen ist. Hierbei eignen sich, statt des einfachen glatten Kühlrohres, diese Kugel-

kühler noch viel besser, nur muss man Retorten mit genügend weiten Hälsen verwenden. Vollkommenere Apparate für genannten Zweck habe ich in Fig. 2 und 3 skizzirt, ersterer für leichter, letzterer für schwerer condensirbare Substanzen. Die dabei zur Verwendung kommenden Kühler sind der Einfachheit und Uebersichtlichkeit halber hier einfach glatt gezeichnet, werden aber vortheilhaft auch durch solche mit Kugeln ersetzt; die Retortenhälse sind bei *c* in die Vorlagen eingeschliffen. Mit Apparat Fig. 3 kann man auch die Destillate fractionirt auffangen, wenn die Vorlage die punktirt gezeichnete Röhre *m* angeschmolzen hat, welche zweckmässig einen Glashahn besitzt, den man dann so stellt, dass über demselben sich immer etwas Flüssigkeit befindet, so dass nicht uncondensirte Dämpfe nach unten entweichen. Die Disposition dieses Apparates ist zugleich so skizzirt, wie man dieselbe treffen kann, wenn man gerade keine Wasserleitung zur Hand hat oder wenn man die Kühlröhre mit sehr kaltem Wasser speisen will; in letzterem Falle giebt man in das Gefäss *D* Eisstücke und Wasser; die Kühlröhre bildet dabei den Theil eines Hebers und wird vorher, durch umgekehrtes Ansaugen oder nach Wegnahme des Kautschukstopfens, gänzlich mit Wasser gefüllt. Durch die Klemmschraube *R* wird der Abfluss regulirt. Will man mit der Abkühlung noch weiter gehen, so legt man auf den Boden des Gefässes *D* ein Spiralrohr aus Kupfer oder Blei und lässt durch dieses eine Lösung von $MgCl_2$ aus einem andern Gefässe strömen, während man in *D* eine Kältemischung, z. B. Schnee und Salz, bringt: dadurch kann man den Kühler bis auf -15^0 abkühlen, besonders wenn die $MgCl_2$-Lösung schon durch Eis auf 0^0 vorgekühlt ist. In Fig. 3 ist *z* ein unten geschlossenes Glasrohr, welches in die Tubulatur der Retorte eingeschliffen ist und zur Aufnahme des Thermometers dient, nachdem man etwas Quecksilber etc. in dasselbe zur bessern Wärmeübertragung gegeben hat. Diese Einrichtung empfiehlt sich besser, als eingeschliffene Thermometer für Fälle, wo jeder Kork ausgeschlossen werden muss.

Um das bei den Rückflusskühlern zurückfliessende Destillat nach aussen zu leiten, also am Schluss abzudestilliren, ohne die Lage des Kühlers zu ändern, hatte zuerst Shenstone[1]) eine Vorrichtung angegeben, wie dieselbe für Liebig'sche Kühler brauchbar ist; hierauf Kreusler[2]) eine solche in Verbindung mit den Kühlröhren, indem er unter denselben

[1]) Chem. Soc. 1883, S. 123.
[2]) Chemik. Zeit. 8, S. 1323.

ein Platinblech einführt, sobald abdestillirt werden soll; später hat Wollny[1]) in seinem Extractionsapparate statt des Platinblechs ein kleines drehbares Trichterchen angebracht. Ich erreiche denselben Zweck, indem ich dem Kolben die Form von Fig. 4 und 5 gebe, ähnlich wie solche für fractionirte Destillation, bei Untersuchung von Handelsprodukten, durch Lunge angegeben wurden. In den obern Theil sind noch Kühlröhren eingesetzt, die in der Zeichnung weggelassen sind, statt dieser könnte auch ein Liebig'scher Kühler aufgesetzt werden. Will man im Kolben unter Rückfluss arbeiten, so dreht man das seitlich angesetzte Rohr nach oben und schliesst es mit Stopfen oder blos durch einen eingeschobenen, ziemlich gut in die Oeffnung der Röhren passenden Glasstab; soll schliesslich aber destillirt werden, so braucht man die Lage des Kolbens nicht zu verändern, sondern man dreht ihn nur um 180° um seine Axe, das Seitenrohr kommt in die in Fig. 4 punktirte Lage, die Flüssigkeit, welche vorher über den Rand des innern Rohrstückes in den Kolben zurückgelangte, fliesst jetzt, nach Entfernen des Verschlusses, nach aussen. Will man keine Verengung des Halses, so wählt man die Form Fig. 5, die sich besonders eignet, wenn pulverförmige Substanzen, z. B. PCl_5, in den Kolben gebracht werden müssen. Man steckt zum Einfüllen solcher von oben einen Trichter mit längerem, weiten Rohr bis in den Kolben herunter.

Für niedrig siedende Substanzen sind alle diese Vorrichtungen, zum direkten Abdestilliren aus Rückflusskühlern, wenig geeignet; durch die aufsteigenden heissen Dämpfe wird die rücklaufende Flüssigkeit immer stark erwärmt und es verdampft noch viel, wenn dieselbe nach Aussen kommt; bei höher siedenden Präparaten geht es schon besser, vorzüglich brauchbar aber sind derartige Apparate, wenn das Destillat leicht erstarrend ist und dadurch gern den Kühler verstopft. So eignet sich der Kolben von Fig. 4 z. B. sehr gut zur Darstellung von Acetanilid etc., besonders da für das nachfolgende Destilliren kein Thermometer erforderlich ist, da man an dem schnellen und harten Erstarren die richtige Fraction leicht erkennt. Die Dimensionen der Kölbchen mittlerer Grösse sind: Durchmesser des Kolbens 90 Mm., Länge des Halses von a bis b = 150 Mm., Weite desselben 20 Mm., Weite der innern Oeffnung bei m = 10 Mm., Länge des Seitenrohres a bis d = 150 Mm., Weite = 5 Mm. Der hierzu erforderliche Kühler hat Form und Grössenverhältnisse wie Fig. 1.

[1]) Z. f. anal. Chem. 1885, S. 47 u. 202.

Bei den beschriebenen Kugelkühlern braucht man in vielen Fällen, wenn die Flüssigkeit etwas hoch siedet, gar keine Kühlflüssigkeit zu verwenden, sondern man benutzt einen Luftstrom, den man mit der Wasserluftpumpe durchsaugt oder mit einem Wassergebläse durchdrückt; besonders beim Gebrauch dieser Kühler am Fractionirapparat ist Luft zweckmässiger als Flüssigkeit.

Bei der Herstellung dieser Kühler, sowohl der einfachen glatten als jener mit Kugeln, muss man darauf achten, dass möglichst wenig Spielraum zwischen dem Kühler und dem Aussenrohr bleibt, damit die Dämpfe gezwungen sind, die Kühlfläche eng zu berühren. Ein dünner Kühler in einem weiten Kolbenhals wirkt schlecht, wie z. B. auch ein Liebig'scher Kühler mit weiten inneren Rohr.

Diese hier beschriebenen Glasapparate können von F. A. Kühnlenz in Frauenwald bei Schmiedefeld (Thüringen) bezogen werden.

Basel, im August 1886.

Ueber die Sauerstoffsäuren des Jodes;

von

C. W. Blomstrand.

Wohl über wenige anorganische Säuren ist bezüglich ihrer Constitution und ihrer darauf beruhenden chemischen Wirkungsart so viel gesprochen worden, wie über die Sauerstoffsäuren des Jodes. Für die schlichte Auffassung der älteren Chemie gab es keinen Anlass zu wesentlich verschiedenen Meinungen, um so mehr aber für unsere moderne Wissenschaft, welche sich mit besonderer Vorliebe die Aufgabe stellt, die experimentell gefundenen Thatsachen nach gewissen theoretisch gegebenen Gesetzmässigkeiten zu beurtheilen.

Eigentlich bietet doch nur die von der Typentheorie aufgestellte und bis zur späteren Zeit ziemlich allgemein verbreitete Ansicht über die Sättigungsgesetze der Grundstoffe einer wirklich befriedigenden Deutung der Jodsäuren besondere Schwierigkeiten. So lesen wir z. B. in dem an der constanten Atomigkeit der neueren Typentheorie noch festhaltenden Handbuche von Roscoe und Schorlemmer bezüglich der Ueberjodsäure: „Die Perjodate sind sehr eigenthümliche Verbindungen.“ Ein Versuch, diese Eigenthümlichkeiten aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe zu erklären, wird aus leicht einzusehenden Gründen nicht gemacht.

Seitdem ich schon vor geraumer Zeit mir zur Aufgabe stellte, den wahren Zusammenhang zwischen den sogenannten neueren chemischen Grundprincipien und den schon von Alters her, vor Allem von Berzelius gegebenen nachzuweisen, sind mir dagegen eben deshalb die Jodsäuren von ganz besonderem Werthe gewesen, weil sie in augenfälligster Weise rein thatsächliche Belege für diejenige Auffassung des Sättigungs-, sowie des Radicalbegriffes abgeben, welche, in nahem Anschluss an die älteren Ansichten, den apodictisch aufgestellten Forderungen der typischen Schule entgegentritt.

Um meine Stellung kurz anzugeben, muss ich in Bezug auf die allgemeinen Fragen Folgendes bemerken. — Ein jeder weiss, dass in der sogenannten elektrochemischen Schule allerdings nie weder von Typen noch von einer Sättigungscapacität der Grundstoffe ausdrücklich gesprochen wurde. Wenn aber auch bezüglich der älteren Chemie von diesen modernen Begriffen die Rede ist, so lässt sich ebenso gewiss sagen: die Typen waren Sauerstofftypen, die Sättigungscapacität wurde durch die Sauerstoffverbindungen normirt. Ein jedes Lehrbuch, dasjenige von Berzelius wie von Anderen derselben Richtung, bietet dafür Belege. Die Anordnung von den Verbindungen der verschiedenen Grundstoffe als Derivaten der immer zuerst angeführten Sauerstoffverbindungen ergab sich so von selbst naturgemäss, dass ein besonderer Lehrsatz darüber ganz unnöthig war. Ein solcher, in seiner ganzen folgenschweren Bedeutung hervortretend, wurde zuerst von Frankland 1852 ausgesprochen, als es ihm geglückt war nachzuweisen, dass auch die organischen Radicale, wenn sie mit anorganischen Grundstoffen in Verbindung treten, demselben Gesetze Folge leisten, welches sich in den einfachen Oxyden kund giebt. Wenn sich daraus unter Kolbe's Händen das Sättigungsgesetz des Kohlenstoffs entwickelte, so wurde in der Kohlensäure der Typus dieses vor Allem wichtigen Grundstoffes gefunden.

Die Theorie Gerhardt's, die Typentheorie im gewöhnlichen Sinne des Wortes, trat als Wasserstofftypentheorie gegen die älteren Ansichten in die Schranken. Wenn sich später aus den leitenden Typen auch auf dieser Seite das Sättigungsgesetz der Grundstoffe entwickelte, so lag es nahe, den Satz aufzustellen, dass nur die Verbindungen mit Wasserstoff (und ähnlich wirkenden Grundstoffen) für das Sättigungsvermögen massgebend sind. Der Sauerstoff wird ganz ohne Bedeutung, weil wir ihn auf dem Papiere als sich selbst bindend schreiben können. Von den Wasserstoffverbindungen giebt es aber nicht, wie es so oft mit den Sauerstoffverbindungen eintrifft, mehrere desselben Grundstoffes. Man gewinnt also als Zugabe den gewiss hoch zu schätzenden Vortheil, dass die Sättigungscapacität constant und ein für

allemal dieselbe ist. J_2O_5 ist ebensowohl wie HJ eine Verbindung des einatomigen Jodes.

Das Neue in dieser einseitig typischen Auffassung fängt doch jetzt schon an, nicht mehr neu zu sein, und die grosse Zahl der Chemiker, welche anfänglich derselben huldigten, scheint sich mit jedem Tage zu vermindern. Die Frage ist zu wichtig und in mancherlei Hinsicht noch zu unentschieden, um nicht immer noch zu gegenseitigen Auseinandersetzungen aufzufordern. So möchte vielleicht auch einmal der Tag kommen, wo man ernstlich darüber nachdenkt, ob nicht, wie ich es meinestheils immer als einfache Thatsache angesehen habe, die Sättigungscapacität der Grundstoffe ebenso unerlässlich eine qualitative wie eine quantitative Bestimmung in sich schliesse. Z. B. HJ und J_2O_5 sind allerdings Verbindungen desselben Grundstoffes, aber seiner ganzen chemischen Natur nach viel mehr verschiedener Art, als z. B. die allotropischen Formen gewisser Grundstoffe, welche meistens nur rein physikalische Unterschiede zeigen. Das einatomige Jod ist negativ, das mehratomige beziehungsweise positiv. Wer darauf keine Rücksicht nimmt, wird nie einen bestimmenden Grund dafür finden, dass die Wasserstoff- und Sauerstofftypen bisweilen (wie beim Schwefel) einander völlig widersprechen, bisweilen (wie beim Kohlenstoff) dagegen ganz zusammenfallen.

Noch ein anderer, hiermit in nächstem Zusammenhang stehender allgemeiner Begriff möge vorläufig betont werden, nämlich der den älteren Theorien entlehnte Begriff der Radicale. Es ist hinreichend bekannt, dass die Gerhardt'sche Typentheorie zunächst einfach als Widerlegung der Radicaltheorie von Berzelius auftrat, aber bald, um nicht in rein chemischer Hinsicht todt liegen zu bleiben, den alten Radicalbegriff nicht nur vollständig in sich aufnehmen, sondern auch wesentlich erweitern musste, und zwar so, dass in dieser Erweiterung des Radicalbegriffes (durch Gerhardt's Nachweis von den sauerstoffhaltigen Radicalen der Säuren) der vielleicht von Allen wichtigste rein chemische Vorzug der Typentheorie zu suchen war. Um die Consequenz zu bewahren, stellte man nun einerseits den theoretischen Satz

auf, dass die Radicale wohl dem Chemiker nützlich, aber „keine existirende Grössen“ sind, und suchte andererseits ihren Gebrauch soviel als möglich zu beschränken, indem man bezüglich der widerspänstigen Grundstoffe der anorganischen Chemie, wie es immer mehr zu Mode wird, ausschliesslich die rein empirische Schreibweise benutzte, und somit, und dies zur Zeit der organischen Structurchemie, einen jeden Versuch, die Constitution zu erörtern, von vornherein überflüssig erklärte. Ich habe meinestheils auch in Bezug auf die Radicale und die Aufgabe der chemischen Formeln in den Fortschritten der Wissenschaft während der letzten Jahrzehnte gar keine Ursache gefunden, meinen früheren Standpunkt zu verlassen, und sehe in den Radicalen, so wie man es von Alters her that, nur einfache Ergebnisse der Erfahrung. In Betreff der Jodsäuren erhebt sich also ferner die Frage: wie sind die Radicale zusammengesetzt, worauf ihre chemische Thätigkeit zunächst beruht?

Als erläuternde Beispiele für die Anwendung dieser allgemeinen Grundsätze führte ich in meiner „Chemie der Jetztzeit“ (1868 S. 264) auch die Jodsäuren an. Speciell die Uebersäure betreffend lieferte ich später in den Berliner Berichten (1870 S. 317) eine mehr ins Detail gehende Darlegung meiner Auffassung. Was dennoch den Wunsch bei mir rege machte, noch einmal zu dem Gegenstande zurück zu kehren, waren vor Allem die wichtigen Auseinandersetzungen von Julius Thomsen, wodurch nicht nur neue Thatsachen die Säuren betreffend, sondern auch neue Constitutionsformeln mitgetheilt wurden. Auf ganz anderen Principien fussend, als die von mir angenommenen, liessen sie sich nicht mit meiner Auffassung vereinigen. Dass ich meine diesbezüglichen Bemerkungen zurückhielt, wurde zunächst dadurch veranlasst, dass binnen kurzem zwei andere Chemiker die Vorzüge der älteren Anschauung hervorhoben, nämlich einmal Lothar Meyer[1]), welcher es allerdings noch nicht so weit gebracht hatte, dass er über ein entschieden 7-atomiges Jod sprechen konnte, aber doch durch Aufstellen

[1]) Ber. 6, 101.

von sogenannten Schablonen für Säurehydrate verschiedener Reihen der Hauptsache nach zu demselben Resultate kam, sodann **Basarow**[1]), welcher sich vollständig derselben einfachen Auffassung angeschlossen hatte, welcher ich in dem oben citirten Werke Ausdruck gab. (Dass hier von alkoholischen Hydroxylen gesprochen wird, wo bei mir einfach von Hydroxylen, welche sich der negativen Seite anreihen, die Rede ist, war natürlich kein Unterschied). In einem später aus besonderen Gründen veranlassten Aufsatze[2]) über die Chlorsäuren, wo es sich natürlich wiederum um die Fünf- und Sieben-Atomigkeit des Chlors handelte[3]), sprach ich meine Absicht aus, auch die Jodsäuren zu besprechen. Wenn ich jetzt endlich die Zeit angemessen finde zur Ausführung dieser Absicht, so geschieht es doch immer noch nicht ohne Bedenken, weil ich leider dabei nicht vermeiden kann, den Ansichten hervorragender Chemiker, denen ich nur sehr ungern entgegentrete, kritisch zu begegnen. Ich hoffe jedoch, dass man zu unterscheiden wissen wird zwischen den Bemühungen, einen auf feste Ueberzeugung gestützten wissenschaftlichen Standpunkt aufrecht zu halten, und den rein persönlichen Verhältnissen, die damit nichts zu thun haben.

---

[1]) Ber. 6, 92.

[2]) Das. 16, 183.

[3]) Der unmittelbare Anlass zu diesem Aufsatze war eine erst längere Zeit nach dem Erscheinen mir durch die Jahresber. d. reinen Chemie bekannt gewordene Abhandlung von **Walter Spring**, worin er zu Gunsten der Ansichten **Kekulé's** gegen meine Auffassung der Säuren als Verbindungen des mehratomigen Chlors aufgetreten war. Aus seiner brieflichen Antwort, die ich nachher das Vergnügen hatte zu erhalten, erlaube ich mir einige Sätze zu citiren: „*Lorsque je soumis les acides du chlor à l'examen, que vous avez bien voulu rappeler, j'étais à la verité convaincu de la constance absolu de l'atomicité*“ ... „*Depuis ce temps je me suis convaincu par les travaux du laboratoire que rien n'était moins fondu que ma croyance.*“ — *Je me suis rapproché beaucoup dans mes idées de votre manière de voir*“ etc. Das Anerbieten, die Antwort als „lettre ouverte“ in den Berichten zu publiciren, wurde meinerseits nicht benutzt. In diesem Zusammenhange will ich die Sache erwähnen als einen Beweis unter vielen anderen derselben Art, dass doch zuletzt die schlichten Thatsachen mehr bedeuten, als die schönsten Theorien.

Obgleich ich mich eigentlich mehr mit der Jodsäure beschäftigt habe, fange ich doch mit der viel mehr besprochenen und zu gleicher Zeit von meinem Standpunkte gewissermassen noch leichter zu erklärenden Ueberjodsäure an.

1. Die Ueberjodsäure.

Für Berzelius wurde die Formel J_2O_7 dieser schon 1832 von Magnus und Ammermüller entdeckten Säure, seiner ganzen Auffassung gemäss, das unmittelbare Ergebniss der Analyse. Wegen ihres Verhaltens zu Basen heisst es (Lehrb. V. Aufl. 1, S. 598): „Es ist noch nicht entschieden, ob die Sättigungscapacität derselben $^1/_7$ oder $^2/_7$ von ihrem Sauerstoffgehalt beträgt, d. h. ob sie neutrale Salze mit 1 oder 2 Atom. Basis liefert. Sie verbindet sich offenbar vorzugsweise mit 2 Atomen.“ Die Säure war also am ehesten als zweibasisch ($2RO, J_2O_7$) zu betrachten. Aus dem Hydrate mit $5H_2O$ liess sich die Sättigungscapacität nicht herleiten.

Wenn Rammelsberg[1]) die Ergebnisse seiner eingehenden Untersuchungen über die Perjodate mittheilte (30 Jahre nach seiner ersten Abhandlung über dieselbe Säure), so hatte er sich schon so vollständig die neuere empirische Schreibweise angeeignet, dass sein Standpunkt in keiner Hinsicht mit derjenigen von Berzelius etwas gemein hatte. Das Hydrat H_5JO_6 wird allerdings als Analogon von Ag_5JO_6 anerkannt. „Aber schwerlich kann man die Salze dieser Reihe als normal, die übrigen als sauer betrachten“.[2]) Wegen der Analogie mit $RClO_4$ und $RMnO_4$ nennt er also „die sauer reagirenden“ RJO_4 oder $\overset{II}{R_2}JO_5$ normale, und demnach die übrigen basisch, wie das nach Berzelius neutrale $\overset{II}{R_3}J_2O_9$ oder $\overset{I}{R_4}J_2O_9$ halbbasisch, R_5JO_6 oder $\overset{II}{R_5}J_2O_{12}$ fünftelbasisch u. s. w. Worauf die Constitution der ver-

[1]) Ber. 1, 70.
[2]) A. a. O. S. 73.

schiedenen Reihen beruht, wird nicht in Rücksicht genommen.

Bei seinen ebenso umfassenden, wie meisterhaft ausgeführten thermochemischen Arbeiten wurde J. Thomsen auch zur Frage über die normale Basicität der Ueberjodsäure geführt. Obgleich die Ergebnisse wohl bekannt sind, kann ich doch nicht umhin, sie hier kurz zusammenzufassen.

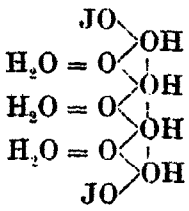
Die Neutralisationswärme von 1 Mol. der Säure wurde gefunden: für 1 Mol. KOH 5150°, für 2 Mol. 26590°, für 3 Mol. 29740°, für 5 Mol. 32040°.

Das Maximum liegt also bei 2 Mol. KOH, und ist fast genau das doppelte des sonst gewöhnlichen (für 1 Mol. KOH 13150°). Die Säure JO_6H_5 wird also zweibasisch, $JO_4H_3 . O_2H_2$. „Da aber die drei restirenden Wasserstoffatome bei vielen Salzen sich durch Erwärmung leicht als Wasser entfernen lassen, und also nur schwach an die anderen gebunden sind", wird die Formel verdoppelt geschrieben:

$$H_4J_2O_9 . 3H_2O,$$

also Rammelsberg's Halbperjodaten entsprechend.

Durch die beigefügte Constitutionsformel:



wird nun näher angedeutet, wie die normalen Salze durch Substitution der vier Wasserstoffatome (rechts), die basischen dagegen durch Eintritt von Oxyden oder Hydraten anstatt der drei Wassermoleküle (links) entstehen, wobei bezüglich dieser nach Rammelsberg bemerkt wird, dass das eine stärker gebunden zu sein scheint (z. B. $Ag_4J_2O_9 . 3H_2O$ scheidet schon weit unter 100° die zwei ab, das dritte erst bei 200°), was auch durch die Wärmetönungen bestätigt wird.

Was endlich die sauren Salze RJO_4 oder, wie es angenommen wird, $R_2J_2O_8$ betrifft, so findet das abnorme

Wärmephänomen bei Aufnahme des ersten oder bei der verdoppelten Formel der Säure der zwei ersten Moleküle KOH (unter augenscheinlicher Absorption von Wärme) darin ihre natürliche Erklärung, dass sich dabei das Doppelmolekül der Säure spaltet, indem „nicht nur die drei Wassermoleküle austreten, sondern auch aus zwei Hydroxylen sich ein Molekül Wasser bildet und ebenfalls von der Säure trennt".

Es handelt sich nun zunächst darum, im Lichte dieser neuen oder meinerseits vordem nicht berücksichtigten Thatsachen meine früher ausgesprochenen Ansichten, die Säure betreffend, auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen.

Ich sage ganz einfach: Wie für die ältere Chemie die Analyse der verschiedenen Verbindungen zu dem Anhydride J_2O_7 führte, so ist es mir nach jetziger Ausdruckweise durch die unmittelbare Erfahrung rein experimentell bewiesen, dass das Jod in der Ueberjodsäure siebenatomig wirkt. In der Säure selbst, in einer jeden ihrer Verbindungen, mag man sie schreiben, wie man will, tritt diese Zahl augenfällig hervor. Man kann sie für unmöglich erklären, aber sie bleibt doch da, bis nach Austreiben von Sauerstoff eine niedere Zahl (5) in derselben Weise hervortritt.

Ich sage ferner: Das Hydrat enthält auf 1 Aeq. $J_2O_7 5H_2O$, oder es ist atomistisch geschrieben H_5JO_6. Andererseits kennen wir eine ganze Reihe von Salzen mit ebenfalls $5R_2O$ oder nach der Formel R_5JO_6 zusammengesetzt. Höher basisch ist kein Salz bekannt. Die Säure ist also höchst fünfbasisch, wie auch schon die Entdecker annahmen, und schreibt sich also atomistisch: $JO(OH)_5$ oder $H_5.O_5.JO$, wie die völlig gesättigten Salze R_5O_5JO. Oder, mit anderen Worten, wie wir es jetzt sagen können und sagen müssen, das Radical der Säure ist JO. D. h. von den 7 Sauerstoffatomen in dem gedachten Anhydride sind nur zwei mit der eigenthümlichen Festigkeit jedes an seinem Atome des mehratomigen Grundstoffes $(\overset{VII}{J})$ gebunden, dass sie sich nicht wie die übrigen beweglich zeigen und demnach als Bestandtheile des Radicals aufzufassen sind.

Aber die Sättigung ist nicht nur, wie wir es bis jetzt

angenommen haben, eine rein quantitative Bestimmung, es handelt sich nicht nur um die letzte Grenze der Verbindungsfähigkeit. Es fragt sich auch, was wird z. B. von einem Alkali erfordert, um mit dem negativen Theile des Ganzen das elektrochemische Gleichgewicht oder, wie es von Alters her hiess, die Neutralität herzustellen?

Berzelius nahm es, wie wir gesehen haben, als unzweifelhaft an, dass die Säure vorzugsweise zweibasisch ist. Ganz anders natürlich Rammelsberg, für welchen das Qualitative nicht mehr von irgend einer Bedeutung war. Die Säure wurde normal einbasisch, weil andere Säuren ähnlichen Baues nur einbasisch sind. Von Neutralität oder nicht Neutralität war keine Rede. Wer in fraglicher Hinsicht einfach die Erfahrung zu Rathe zieht, kann kaum umhin, zu derselben Ansicht, wie Berzelius, geführt zu werden. Das so leicht entstehende und sehr beständige Natriumsalz mit 2Na, das ebenfalls leicht gebildete, nur viel leichter durch Chlor zersetzbare Kaliumsalz mit 2K [1]) sowie eine Reihe von Salzen anderer Metalle von demselben Metallgehalte, und zwar um so entschiedener, je stärker basisch das Metall ist, Alles das lässt erkennen, dass man beiden Seiten, der qualitativen und der ausschliesslich quantitativen, ihr gehöriges Recht giebt, wenn man die Ueberjodsäure als zweibasisch und fünfatomig bezeichnet, mit der allgemeinen Formel für die vorzugsweise normalen Salze: $R_2H_3.O_5.\overset{VII}{J}O$ oder, wenn man so will, $R_2.O_2.\overset{VII}{J}O(OH)_3$. Man könnte sagen: die drei Hydroxyle brauchen bei Sättigung mit starken Basen nicht in Anspruch genommen zu werden, sie bleiben gewissermassen an der negativen Seite; während sie dagegen bei Einwirkung schwächerer Basen, bei welchen der elektrochemische Unterschied von Wasserstoff geringer ist, (mit stärkeren Basen nur bei der zwingenden Glühhitze), auch ihrerseits statt des Wasserstoffes Metallradicale eintreten lassen. Es wäre also das Ergebniss der gewöhnlichen chemischen Erfahrung nach dieser Art zu schliessen ganz das-

[1]) Vergl. Philipp, Ber. 1, 151.

selbe, wozu J. Thomsen durch seine thermochemischen Studien der Sättigungsphänomene gelangt ist.

Um so mehr tritt der Unterschied in der Auffassung hervor, wenn es sich darum handelt, die fehlende Uebereinstimmung zwischen Basicität und Atomigkeit (oder die verschiedene Wirkungsart der Wasserstoffatome) zu erklären, indem sie, von meinem Standpunkte aus in keiner Weise auffallend, andererseits zu der Annahme veranlasst, dass die Wasserstoffatome, weil sie verschieden wirken, auch verschieden gebunden sein müssen, oder bei verdoppeltem Molekül der Säure zum Theil als Hydroxyl, zum Theil als Wasser.

Zunächst bemerke ich hiergegen, dass die bei der Ueberjodsäure beobachteten Verhältnisse keineswegs allein stehen. Fast überall, wo das Radical einer Säure bei geringem Sauerstoffgehalte mehr als einatomig wirkt, begegnen wir ganz ähnlichen. Z. B. bei der Phosphorsäure, mit welcher der Vergleich sich, so zu sagen, von selbst darbietet, wird bei der Einwirkung von starken Basen augenscheinlich das dritte Wasserstoffatom mit geringerer Stärke in Angriff genommen, als die beiden anderen. Aus Natriumcarbonat treibt die Phosphorsäure in Lösung nur zwei Atome Natrium aus, und überhaupt entstehen vorzüglich leicht Salze, wie $Na_2.O_2.\overset{V}{P}O.OH$, $NaAm.O_2.PO.OH$ u. s. w.; Formeln, durch welche wir andeuten dürfen, dass die Phosphorsäure eine vorzüglich zweibasische, wenn auch dreiatomige Säure ist. Mit zwei alkalischen Atomen als Ersatz von Wasserstoff wird schon die Neutralität erreicht. Was darüber hinzukommt, ist überflüssig. Tritt dagegen eine schwächer wirkende Base ins Spiel, so wird das Verhältniss ein anderes. Gewöhnliches Na-Phosphat (mit 2Na) giebt bekanntlich mit Silbernitrat das dreibasische Salz $Ag_3.O_3.PO$, obgleich freie Salpetersäure dabei in der Lösung bleibt. Ganz, wie das zweibasische Natriumperjodat $Na_2.O_2.JO(OH)_3$, wenn es, ohne vorhergehende Lösung in Salpetersäure, mit Silbernitrat behandelt wird, freie HNO_3 und fünfbasisches Silberperjodat $Ag_5.O_5.JO$ entstehen lässt.

Die phosphorige Säure entspricht vollständig der Phosphorsäure mit dem einzigen, wenn auch allerdings sehr wichtigen Unterschiede, dass das Radical auf der negativen Seite (P) gar keinen Sauerstoff enthält. Die Säure ist ebenfalls dreiatomig und zweibasisch, aber, wie es dem erwähnten Unterschiede sehr gut entspricht, unter allen Umständen. Insofern man mit der Formel auch der chemischen Thätigkeit Ausdruck geben will, ist die Formel $H_2.O_2.\overset{III}{P}.OH$ die allein zulässige. Das dritte OH muss unbedingt als Verstärkung der negativen Seite dienen.

In ganz gleicher Weise wäre bei der unterphosphorigen Säure nach der bei obiger Voraussetzung allein gültigen Formel $H.O.\overset{III}{P}H(OH)$ ein Hydroxylsauerstoff als integrirender Theil des Säureradicales zu rechnen. Die Säure ist entschieden einbasisch.

Auch hier fehlt die Gelegenheit nicht, die Wärmetönungen bei der Sättigung mit Alkali zu vergleichen. In dem grossen Werke J. Thomsen's[1]), finden wir für die Orthophosphorsäure (A), die phosphorige (B) und die unterphosphorige Säure (C) folgende Zahlen:

Mol. NaOH	A	B	C
1	14829[c]	14832	15160
2	27078	28448	15275
3	34029	28940	—
6	35280	—	—

Die Wärmeentwicklung durch Verdrängen des dritten Wasserstoffatoms ist also bei der Phosphorsäure bedeutend geringer als das normale, bei der phosphorigen Säure verschwindend klein, während bei der unterphosphorigen schon mit dem ersten Atome die Grenze erreicht ist. Die der gewöhnlichen elektrochemischen[2]) Erfahrung gemäss für die

[1]) Thermochemische Untersuchungen, 1, S. 177 ff.

[2]) Ich brauche kaum zu sagen, dass ich mit diesem Ausdrucke nur die Thatsachen hervorheben will, welche Berzelius wegen der Analogien mit der Electricität durch seine electrochemische Theorie zu erklären suchte, d. h. den Gegensatz zwischen Positiv und Negativ und das Streben zum Ausgleichen desselben unter Bildung neutraler

drei Säuren aufgestellten Formeln bestätigen sich also in der augenfälligsten Weise.

In nächster Uebereinstimmung mit der Phosphorsäure und demnach auch mit der Ueberjodsäure könnten wir auch aus der organischen Chemie verschiedene Belege des in Rede stehenden Satzes holen. Z. B. die vieratomige Weinsäure $H_2.O_2.C_4H_2O_2(OH)_2$ ist gegen Natrium und Kalium entschieden zweibasisch, gegen Blei, Antimonyl u. s. w. auch vierbasisch (es wäre erst hier im eigentlichen Sinne des Wortes von alkoholischen Hydroxylen zu reden, vergl. oben). — Sogar das Wasser, die einfachste Sauerstoffsäure von Allen, könnte zuletzt als Beispiel erwähnt werden. Gegenüber den Alkalimetallen ist das Wasser eine sehr entschieden einbasische Säure. Das normale Kaliumsalz ist unzweifelhaft KOH. Wird aber das Kalium gegen Silber ausgetauscht, entsteht, um so zu sagen, das zweibasische Wassersalz Ag.O.Ag.

In der mehr oder minder leichten Substituirbarkeit der Wasserstoffatome einer mehratomigen Säure möchte also gar kein Grund vorliegen für die Annahme, dass dieselben nur theilweise als Hydroxyle gebunden seien.

Zu Gunsten der fraglichen Constitutionsformel der Ueberjodsäure ist aber noch eine andere Ursache besonders angeführt worden, nämlich dass von den fünf Wasserstoffatomen (nach einfach geschriebener Formel) bei vielen Salzen drei „sich durch Erwärmung leicht als Wasser entfernen lassen". Doch auch dieser Umstand berechtigt in keiner Weise zu der Annahme, dass sie von vornherein als Wasser gebunden sind.

Verbindungen (Salze). Wenn wir auch zugeben müssen, dass uns der letzte Grund dieser Thatsachen ganz unbekannt ist, so kann wohl daraus nicht folgen, dass, wie man nur gar zu geneigt ist anzunehmen, auch die Thatsachen selbst bedeutungslos sind. Was würde wohl aus der ganzen Chemie, wenn das Verhalten von Sauer und Basisch in ihren verschiedenen Stufen nicht mehr da wäre? Das jetzt genauere Studium der Wärmetönungen hebt gewiss diesen Gegensatz nicht auf, erklärt ihn auch nicht, greift nur die Thatsache von einer anderen Seite an.

Aus nahe liegenden Gründen erwähne ich zuerst die am weitesten gehende und unter gewissen Umständen am leichtesten eintretende Zersetzung der Ueberjodsäure, wobei $^4/_5$ der ganzen Wasserstoffmenge, also auch die Hälfte des in jedem Falle basischen Wasserstoffes als Wasser austritt. Nach dem sehr interessanten, von Thomsen ausgeführten und ohne Zweifel ganz richtig erklärten thermischen Versuche tritt diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn die Säure H_5JO_6 nur mit einem Moleküle Alkali gesättigt wird. (Nach derselben Art zu schliessen sollte ja eigentlich die Formel $H_2J_2O_8 . 4H_2O$ als Ausdruck für die normale Säure die natürliche Folge sein). Aus alter Erfahrung wissen wir, dass, nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode aus Jodsäure durch Oxydation mittelst Chlor bei Gegenwart von Alkali, mit NaOH das normale Salz $Na_2H_3O_6JO$, mit KOH dagegen das fragliche Anhydrosalz $KOJO_3$ regelmässig erhalten wird. Mögen auch hier, wie sonst immer, die Löslichkeitsverhältnisse eine Rolle spielen, so lässt es sich doch kaum bezweifeln, dass nicht auch darin eine wesentlich bestimmende Ursache des verschiedenen Verhaltens zu suchen sei, dass das Kalium als positives oder basisches Radical entschieden stärker wirkt, als das Natrium. Nehmen wir mit Philipp an, dass auch hier zuerst das normale Salz (mit 2K) entsteht, so erklärt sich dadurch auch die leichtere Zersetzbarkeit durch Chlor. In jedem Falle lehrt uns die Erfahrung, dass Kalium besser als Natrium befähigt ist, nur mit einem Atome gegen die negativ wirkende Säure das Gleichgewicht zu halten. Die Kraftanstrengung bei der Reaction hat aber zur unerlässlichen Folge, dass der an sich schon lose Zusammenhang der Atome erschüttert wird, und anstatt des Hydrosalzes $KOJO(OH)_4$ entsteht unter Austritt von Wasser das Anhydrosalz $KOJO_3$ oder, näher ausgedrückt, gemäss der Formel:

$$K.O.\overset{VII}{J}O\begin{matrix}(OH)_2\\(OH)_2\end{matrix} - 2H_2O = K.O.\overset{VII}{J}O\begin{matrix}O\\O\end{matrix}.$$

Dass, wie durch diese Formel besonders hervorgehoben wird, sämmtliche Hydroxyle paarweise auftreten, möchte ganz

einfach die eigentliche Ursache des so ausnehmend leicht vor sich gehenden vollständigen Wasseraustrittes ergeben. Man könnte z. B. an das bekannte Factum erinnern, dass der Kohlenstoff unter gewöhnlichen Umständen gar nicht im Stande ist, gleichzeitig zwei Hydroxyle zu binden. Wo immer $CH_2(OH)_2$ sowie $CO(OH)_2$ entstehen sollte, bildet sich Anhydrid ($CH_2.O$ oder $CO.O$) und Wasser. Der mit dem Kohlenstoffe so nahe verwandte vieratomige Schwefel giebt ebenso statt $SO(OH)_2$ das Anhydrid $SO.O$ und H_2O. Das Bihydrat der Säure des sechswerthigen Schwefels $SO_2(OH)_2$ zeigt wohl unter gewöhnlichen Umständen grosse Beständigkeit, lässt sich aber nicht, wie z. B. das entsprechende Monohydrat der Stickstoffsäure $\overset{V}{N}O_2.OH$, ohne Zersetzung vergasen, und dies obgleich der Schwefel an und für sich den Sauerstoff viel stärker bindet, als der Stickstoff u. s. w. Dass in einem Moleküle, um so zu sagen, Alles schon zur Wasserbildung fertig steht, erleichtert augenscheinlich den Austritt von Wasser auf Unkosten zweier Hydroxyle.

Aber es war ja nur der Austritt von Wasser bei der Einwirkung von Wärme auf die normalen Salze, welche die Annahme von präexistirendem Wasser nach der Formel $R_4J_2O_9.3H_2O$ veranlassen sollte. Ich brauche kaum zu sagen, dass ich meinestheils ebensowenig in diesem besonderen Falle eine solche Annahme berechtigt finde.

Welche eigenthümliche Consequenzen würde nicht die allgemeinerere Anwendung eines solchen Grundsatzes mit sich führen! Z. B. das Thalliumhydrat verliert schon bei 100° Wasser und geht vollständig in Anhydrid über. Das Wasser sollte hier also in derselben Weise, wie das Krystallwasser, molekular gebunden sein. Die Formel des Hydrates muss verdoppelt und, anstatt $TlOH$, $Tl_2O.H_2O$ geschrieben werden. Aus ähnlichem Grunde wäre das Hydrat des Cupricums $CuO.H_2O$ statt $Cu(OH)_2$ zu schreiben, und überhaupt würden so, mit relativ wenigen Ausnahmen, die alten Formeln für die Oxydhydrate wiederum zur Geltung kommen, wenn auch allerdings darin in verschiedener Weise, dass sie jetzt den Rang und Werth von atomistischen Constitutions-

formeln beanspruchen sollten, wie es früher, wenn sie noch allgemein in Anwendung waren, nie in Frage gestellt wurde.

Wir bedenken uns bekanntlich nicht, das Thallium- und Kupferoxydhydrat in ganz gleicher Linie mit den Hydraten von Kalium und Barium zu stellen, wenn auch diese sogar starke Glühhitze ertragen, während jene schon unter 100° zersetzt werden. Wir finden das verschiedene Verhalten ganz natürlich, wenn wir im voraus mit der überhaupt sehr verschiedenen Verwandtschaft der vier Metalle zum Sauerstoff bekannt sind, indem es sich in Bezug hierauf mit gutem Grunde von Kupfer und Thallium sagen lässt, dass sie den natürlichen Uebergang zu den edlen Metallen bilden, bei welchen die Hydrate, wie von Ag und Hg, so gut wie vollständig fehlen können, die Oxyde aber bei blosser Glühhitze reducirt werden. Wenn $2TlOH$ oder $Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ schon bei gelinder Erhitzung Wasser verlieren und zu den Oxyden Tl_2O und CuO übergeführt werden, so ist es nur das erste und eben wegen der Gegenwart von Wasserstoff besonders leicht vor sich gehende Stadium von Entbindung des Sauerstoffs. Die Oxyde ertragen starke Hitze, aber werden doch dabei in Gegenwart von reducirenden Substanzen viel leichter zersetzt, als die Oxyde der Alkalimetalle. Eine Zersetzbarkeit, die nur auf der Qualität der Atome beruht, lässt sich nicht in der Formel ausdrücken.

Aber natürlich treten wir dem vorliegenden Gegenstande viel näher, wenn wir mit Hydraten von Säuren und zwar auch hier vor Allem mit demjenigen der Phosphorsäure vergleichen. Durch starkes Erhitzen (240° bis 300°, Rose) geht das gewöhnliche Natriumphosphat unter Verlust von Wasser in Pyrophosphat über, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}Na_2O_2POOH\\+Na_2O_2POOH\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}Na_2O_2PO\\Na_2O_2PO\end{matrix}O.$$

Es fällt wohl jetzt Niemandem ein, wegen dieser Reaction in der Phosphorsäure bei verdoppelter Formel molekular gebundenes Wasser anzunehmen, gleichwie man früher, wenn auch aus ganz anderen Gründen, $2Na_2O, P_2O_5, H_2O$ schrieb,

d. h. nach der jetzigen Schreibweise: $Na_4P_2O_7 . H_2O$. Zum Glück sind wir hier darüber einig, dass ein solcher Schluss nicht erlaubt ist.

Das analog zusammengesetzte Natriumperjodat wird bei etwas niederer Temperatur (180° bis 220°, Rammelsberg) in ähnlicher Weise zersetzt. Weil sich aber hier drei Hydroxyle finden, die nicht bei dem Neutralisationsakte mitwirkten, bietet sich von selbst eine Theilung der Reactionsformel in die zwei folgenden dar:

1) $$Na_2O_2JO\begin{matrix}(OH)_2\\(OH)\end{matrix} - H_2O = Na_2O_2JO\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}.$$

2) $$\begin{matrix}Na_2O_2JO\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\\+Na_2O_2JO\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}Na_2O_2JO\begin{matrix}O\\\end{matrix}\\Na_2O_2JO\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\end{matrix}.$$

(Bei dem leichter zersetzbaren Silbersalze lässt sich diese Theilung auch factisch besser verfolgen. Für die Hauptfrage ist natürlich nur das Endresultat von Bedeutung.)

Es möchte gewiss schwierig sein, einen hinreichenden Grund für die Annahme zu finden, dass das fragliche Perjodat, weil es etwas leichter zersetzt wird, nicht ebenso wie das Phosphat, ein gewöhnliches Hydrosalz einer mehrbasischen Säure darstelle, sondern von Anfang an so zusammengesetzt sein müsse, wie es den Zersetzungsprodukten beim Erhitzen entspricht, d. h. übrigens empirisch geschrieben $Na_4J_2O_9.3H_2O$, also wiederum in vollkommener Uebereinstimmung mit der alten Formel $2Na_2O, J_2O_7 + 3H_2O$, nur in der neuen, in freieren Falten fallenden Tracht und mit bestimmtem Anspruch, die Lagerung der Atome anzugeben.

Denn was ist wohl natürlicher, als diese geringere Beständigkeit in Vergleich mit der Phosphorsäure, wenn man auf die so wesentlich verschiedene Stärke, womit Jod und Phosphor den Sauerstoff binden, gehörige Rücksicht nimmt. Wohl ist das Jod hier mehrwerthig (bis zu siebenatomig) und dem zu Folge auch, meiner Auffassung nach, mit bei weitem stärkerer Verwandtschaft zum Sauerstoff ausgerüstet, als wenn es, unter gewöhnlichen Umständen einatomig, selbst als negatives Glied salzartiger Verbindungen (als Haloid) fungirt, aber

hieraus den Schluss zu ziehen, dass in fraglicher Hinsicht zwischen mehrwerthigem Jod und mehrwerthigem Phosphor kein Unterschied obwaltet, wäre theoretisch gar zu weit gegangen und findet ebensowohl in der so leicht gewonnenen thatsächlichen Erfahrung keine Stütze. Bei der Säure des Jodes muss sich unbedingt eine grössere Beweglichkeit der schon in irgend einer Weise gebundenen Sauerstoffatome geltend machen. Schon eine geringere Hitze ist hinreichend, um die zur Wasserbildung mit dem Wasserstoffe erforderlichen Sauerstoffatome loszureissen, und, übrigens ganz wie bei der Phosphorsäure und in jeder Hinsicht vollkommen normal, entsteht auch hier ein Pyroanhydrosalz.

Andererseits muss aus dieser viel loseren Bindung der Sauerstoffatome ebenso natürlich folgen, dass dieses so entstehende Jodpyrosalz, wenn es in Lösung der Einwirkung von Wasser ausgesetzt wird, wiederum, aber, wie es die Verhältnisse jetzt veranlassen, in entgegengesetzter Richtung, eine Verrückung der Sauerstoffatome erleidet. Die Elemente von Wasser werden beziehungsweise leicht aufgenommen und das ursprüngliche Salz der Orthosäure ist wieder da. Wenn das nicht so wäre, sondern die Sauerstoffatome ebenso hartnäckig ihren einmal eingenommenen Platz behaupteten, wie es bekanntlich bei der Phosphorsäure zutrifft, so sollte auch hier die beim Erhitzen erhaltene Pyrosäure als eine ganz selbständige Säure zu bezeichnen sein. Aber leider ist das Verhalten kein anderes, als man Anlass genug hat, von vornherein anzunehmen. Gleichwie die Arsensäure, mit der in Vergleich mit dem Phosphor viel schwächeren Verwandtschaft des Arsens zum Sauerstoff, keine in Lösung beständige Pyrosäure giebt, so der Hauptsache nach auch bei der Ueberjodsäure, und die Möglichkeit, ohne Zersetzung im Uebrigen aus den neutralen Orthosalzen den ganzen Wasserstoffgehalt in Form von Wasser auszutreiben, ist nahezu Alles, was sich als Ergebniss der fraglichen Reaction anführen lässt.

In dem (S. 448) gegebenen Ausdrucke für diese Wasserabspaltung habe ich, wie es meiner Schreibweise sehr nahe liegt, die Reaction in zwei Phasen getheilt. Ich that es in

der besonderen Absicht, beiläufig auch damit ein Argument für meine Auffassung zu gewinnen, indem ich so die natürliche Erklärung geben wollte für den schon von Thomsen selbst (vergl. S. 439) hervorgehobenen, gewiss sehr bemerkenswerthen Umstand, dass in mehreren Fällen die Wasserabscheidung in zwei Stadien verläuft, indem das dritte Wassermolekül schwieriger abgesondert wird, als die zwei ersten (z. B. beim Silbersalze jenes bei etwa 200°, diese schon unter 100°). Aus meiner auf der Siebenatomigkeit des Jodes basirten Formel $Ag_2O_2\overset{VII}{J}O(OH)_3$ folgt so gut wie von selbst, dass die zwei schon paarweise vorhandenen, an dem mehrwerthigen Atome gebundenen Hydroxyle sich besonders leicht in Form von Wasser absondern müssen. Es wäre nur ein anderer Fall desselben Reactionsverlaufes, als wenn im Salze $KOJO(OH)_4$ die ganze Wasserstoffmenge sehr leicht, und zwar entschieden auf einem Male als Wasser wegfällt. Bei dem dritten noch rückständigen Hydroxyle müssen unbedingt zwei Moleküle des Salzes an der Reaction Theil nehmen. Eine relativ grössere Kraftanstrengung wird in Anspruch genommen, die Reaction ist träger und erfordert stärkere Hitze. Nehmen wir dagegen die Formel, wie sie nach Rammelsberg und Thomsen vorliegt, oder $Ag_4J_2O_9.3H_2O$, so suchen wir vergebens nach einem bestimmendem Grund, weshalb das eine Wassermolekül nicht genau ebenso leicht wie das andere fortgeht. Sogar wenn wir nach dem Vorschlage Thomsen's die Formel so umschreiben und weiter ausführen, dass sie die gegenseitige Verkettung der Atome vollständig angeben soll (S. 439), wird uns auf diese besondere Frage gar keine Antwort gegeben. Wir sehen keinen Grund ein, warum nicht die drei Wassermoleküle, weil sie ganz in derselben Weise einem Sauerstoffatome angeheftet sind, auch mit derselben Leichtigkeit ihren Platz verlassen sollten.

Somit wäre auch die atomistische Constitutionsformel, welche J. Thomsen der Ueberjodsäure zugetheilt hat, zur Sprache gebracht worden. Obgleich ich keineswegs die Absicht habe, auf eine nähere Kritik derselben einzugehen, so

kann ich doch kaum vermeiden, auch darüber einige Worte beizufügen. Abgesehen von einer gewissermaassen freieren Anwendung des Sättigungsbegriffes (das Jod wird dreiwerthig, der Sauerstoff vierwerthig angenommen) ist doch die allgemeine chemische Auffassung, die zu jener Formel geführt hat, der Hauptsache nach ganz dieselbe, wie die für die typische Schule bezeichnende. Die Sauerstofftypen, um der Kürze wegen noch einmal diesen Ausdruck zu benutzen, werden nicht anerkannt, und demnach auch die nach freiem Belieben aufgeführten Kettenbauten als Beihülfe bei Formelconstructionen für die Sauerstoffverbindungen unumgänglich nothwendig. Das Jod, mag es nun ein- oder dreiatomig (wegen des JCl_3) sein sollen, wird für die Zusammensetzung der Ueberjodsäure ganz ohne Bedeutung, und wenn, wie es wohl kaum zu vermeiden wäre, dieselbe Schreibweise auch auf andere Sauerstoffverbindungen angewandt wird, bleibt überhaupt der oxydirte Grundstoff ohne jeden nachweisbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der daraus abgeleiteten basischen und sauren Oxyde. Der leitende Ariadnefaden, welchen uns von Alters her die Zusammensetzung der Oxyde geboten hat, wird uns auch hier vollständig genommen. Dass die Phantasie des Formelconstructeurs freieren Spielraum erhält, ist wohl kaum als ein Vortheil zu betrachten.

In der Anwendung des vierwerthigen Sauerstoffs (um die Erklärung der molekular gebundenen Wassermolekülo zu ermöglichen) zeigt sich am augenscheinlichsten, wie auch hier, wie für die specifisch neueren Richtungen überhaupt, die quantitative Gesetzmässigkeit der Atome theoretisch Alles bedeutet, ihre Qualität dagegen gar nichts. An die Sauerstoffatome wird sehr bequem alles Mögliche, wie es gelegentlich von Nöthen ist, angeklebt, wie z. B. statt drei Wasserstoffatome ein Atom dreiwerthiges Jod (vergl. die Jodsäure). Was übrigens an und für sich die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs betrifft, so ist sie allerdings eben von meinem Standpunkte aus sehr wohl annehmbar. Bei der Schwefelgruppe, deren drei Elemente, insofern sie als Amphide wirken, dem Sauerstoffe vollständig nachahmen, gehört ja die Vierwerthigkeit zur Regel. So zweifelte ich keinen

Augenblick über die Berechtigung der Annahme Jörgensen's, wenn er zur Erklärung seiner interessanten Beobachtungen in Betreff der Roseo- und Purpureosalze den, wie es wohl scheinen konnte, dreisten Satz aufstellte, dass Wasser in Form von $\overset{IV}{O}H_2$ als integrirender Theil des Ganzen eingeht, und mir zuerst brieflich darüber Mittheilung machte. Aber wie ganz anders sind in diesem Falle die obwaltenden Umstände? Schon das Auftreten von $\overset{V}{N}H_3$ in den gewöhnlichen Metallammoniaken bietet an und für sich darin etwas ganz Eigenthümliches, dass ein paarungerregendes Metall von Nöthen ist, um den Zusammenhang des Ganzen zu vermitteln. Wie z. B. $\overset{IV}{S}R_2$ (R ein organisches Radical), $\overset{IV}{C}O$ u. s. w. die Rolle des $\overset{V}{N}H_3$ übernimmt, so kann es kein Wunder nehmen, wenn sich $\overset{V}{N}H_3$ auch durch $\overset{IV}{O}H_2$ vertreten lässt, wo das Metall entschiedene Verwandtschaft zum Sauerstoff hat und wo überdem, so zu sagen, zum Fertigstellen des ganzen Baues nur ein einzelner Baustein fehlt. Die Ueberjodsäure ist dagegen nach den in ähnlichen Fällen ganz gewöhnlichen Methoden durch Oxydation von Jod entstanden, und es fehlt jeder Grund, sie als eine ganz alleinstehende Erscheinung zu betrachten. Wenn aber demnach der Sauerstoff, wie sonst überall in den sauren Oxyden, einfach als Amphid und Radicalbilder wirkt, so ist die gewöhnliche Sättigungscapacität derselben damit auch gegeben. Was endlich die besondere Annahme betrifft, dass sich molekular gebundenes Wasser (Krystallwasser) gegen Metalloxyde austauschen lässt, so will ich ebensowenig von vornherein die Möglichkeit eines solchen Austausches leugnen. Es giebt z. B. gewisse Mineralkörper, bei welchen eine solche Annahme kaum zu entbehren ist. Aber was nach unserer ganzen chemischen Erfahrung nur in seltenen Ausnahmefällen vorkommt, sind wir nicht berechtigt, ohne weiteres zur Regel zu erheben.

Der eingehende Vergleich mit den Ansichten anderer Chemiker, welcher hiermit beendet ist, schien mir von Anfang

an unvermeidlich, weil ich damit zu gleicher Zeit eine Bestätigung der allgemeinen chemischen Grundprincipien, worauf sich meine Auffassung stützt, gewinnen wollte. Es bleibt mir jetzt nur die leichte Aufgabe übrig, die Schlussfolgerungen kurz zusammenzufassen, wozu unsere ganze bis jetzt vorliegende Erfahrung über die in Rede stehende Säure führen muss, wenn wir hier, wie bei den Sauerstoffsäuren überhaupt, diese, allerdings in den Augen Vieler veralteten, aber deshalb nicht weniger thatsächlich gegebenen Grundprincipien in Anwendung bringen.

Die Ueberjodsäure bietet in keiner Weise irgend etwas Eigenthümliches dar. Sowohl an und für sich, wie in ihren Salzen (den Perjodaten) folgt sie vollständig denselben Regeln, welchen die Sauerstoffsäuren überhaupt, nach dem Studium ihrer Verbindungen zu urtheilen, unterworfen sind. Um sie recht zu verstehen, muss man sie natürlich insbesondere mit denjenigen Säuren vergleichen, welche ihr in chemischer Hinsicht am nächsten kommen, also vor Allem mit der Phosphorsäure, die ihr in jeder Hinsicht als ein Musterbild dienen kann, und welche wir andererseits durch die wichtigen Arbeiten Graham's und vieler anderen Chemiker sehr genau kennen. Als ungewöhnlich könnte sie nur insofern bezeichnet werden, dass sowohl der Grundstoff, wovon sie eine Säure ist, mit dem höchsten Atomwerthe wirkt, welcher überhaupt bei den ungeradeatomigen Elementen noch bekannt ist, wie andererseits ihr näheres Radical eine höhere Sättigungscapacität besitzt, als das Radical irgend einer anderen einfachen, bis jetzt bekannten anorganischen Säure. Sie ist auch deshalb ohne Frage eine Säure, deren Studium von vornherein ein ganz besonderes Interesse darbieten musste.

Wie die Phosphorsäure sich vollständig daraus erklärt, dass der Phosphor, dessen höchste Sauerstoffverbindung sie ist, fünfwerthig und ihr näheres Radical PO (Phosphoryl) demnach dreiwerthig wirkt, so ist die Ueberjodsäure eine Verbindung des siebenwerthigen Jodes mit dem fünfwerthigen Radicale JO (Perjodyl).

Wie die Phosphorsäure, wenn wir in Bezug auf die

rein qualitativen Neutralitätserscheinungen besonders die Alkalien in Rücksicht nehmen, als vorzüglich zweibasische, obgleich dreiatomige Säure zu bezeichnen ist, so ist die Ueberjodsäure eine ebenfalls vorzüglich, nur noch etwas entschiedener zweibasische, obgleich fünfatomige Säure.

Wie die Phosphorsäure in so eigenthümlicher Weise sich von der entsprechenden Säure des ebenfalls fünfwerthigen Stickstoffs unterscheidet, indem jene unablässig mit dem näheren Radicale PO, diese dagegen mit dem Radicale NO_2 wirkt, so macht sich ganz derselbe Unterschied geltend, wenn wir die Ueberjodsäure mit der entsprechenden Säure des ebenfalls siebenwerthigen Chlors vergleichen. Wie in jener das hochatomige JO, so tritt in dieser immer das einatomige ClO_3 als Radical auf. Mit anderen Worten, wie unter den siebenwerthigen Metalloïden das Chlor vollständig dem Stickstoff unter den fünfwerthigen entspricht, so ist das siebenwerthige Jod ein vollständiges Analogon des fünfwerthigen Phosphors, und zwar vor Allem darin, dass bei jenen beiden die Radicale der höchsten Sauerstoffsäuren die am grössten mögliche, bei diesen dagegen die am geringsten mögliche Sauerstoffmenge enthalten, oder die Säuren sind hier mehratomig, dort einatomig, nach den Formeln:

$$H.O.\overset{V}{N}O_2 \qquad H_3.O_3.\overset{V}{P}O$$

$$H.O.\overset{VII}{Cl}O_3 \qquad H_5.O_6.\overset{VII}{J}O.$$

Weshalb nun dem so ist, wissen wir nicht, und werden es wahrscheinlich nie wissen, ebensowenig wie es uns wahrscheinlich bekannt werden wird, weshalb, um bei denselben Beispielen zu bleiben, Stickstoff und Phosphor höchstens fünfwerthig, Chlor und Jod dagegen bis zu siebenwerthig wirken können. Das eine wie das andere (die Verschiedenheit der Radicale, wie die verschiedene Atomigkeit) beruht auf Eigenschaften der Elementaratome, womit wir zunächst nicht weiter kommen können, als zum genauen Feststellen ihrer Existenz. Sind wir aber damit fertig, so hindert uns natürlich nichts, darin bedeutungsvolle Gesetze zu erkennen, welchen die betreffenden Grundstoffe aus irgend

einer Ursache unterworfen sind, und, darauf bauend, in Bezug auf ihre Fähigkeit neue Verbindungen entstehen zu lassen, weitere Schlüsse zu ziehen.

Wie die Phosphorsäure in ihren Wasserstoff-(Hydroxyl-) haltigen Verbindungen durch Erhitzen Wasser in entsprechender Menge abgiebt und somit zwei verschiedene Anhydrosäuren (oder deren Salze) entstehen lässt, so verlieren in ganz derselben Weise die ungesättigten Perjodate beim Erhitzen Wasser, indem, je nach der Menge der noch vorhandenen Hydroxyle, wie es aus der hohen Sättigungscapacität natürlicher Weise folgt, vier verschiedene Anhydrosäuren der Ueberjodsäure entstehen können.

Wir lassen des Vergleiches wegen für beide Säuren die Formelreihen folgen:

So kennen wir von der Phosphorsäure:

1) $3H_2O, P_2O_5$ Ortho- H_3O_3PO oder $H_2O_3PO.OH$.
2) $2H_2O, P_2O_5$ Pyro- $\begin{matrix}H_2O_3PO\\H_2O_3PO\end{matrix}O$
3) H_2O, P_2O_5 Meta- $HOPO.O$ oder $\begin{matrix}HOPO\\HOPO\end{matrix}O_2$ u. s. w.

Die entsprechenden von der Ueberjodsäure wären:

1) $5H_2O, J_2O_7$ Ortho- H_5O_6JO oder $H_2O_3JO(OH)_3$.
2) $4H_2O, J_2O_7$ Di- $\begin{matrix}H_4O_4JO\\H_4O_4JO\end{matrix}O$.
3) $3H_2O, J_2O_7$ Meso- $H_3O_3JO.O$ oder $\begin{matrix}H_3O_3JO\\H_3O_3JO\end{matrix}O_2$ u. s. w.
4) $2H_2O, J_2O_7$ Dimeso- $\begin{matrix}H_2O_2JO\\H_2O_2JO\end{matrix}O_3$.
5) H_2O, J_2O_7 Meta- $HOJO.O_3$ oder $\begin{matrix}HOJO\\HOJO\end{matrix}O_4$ u. s. w.

Es ist doch hierbei wohl zu bemerken, dass, während die Anhydrosäuren des Phosphors in jeder Hinsicht als ganz selbständige Säuren wirken, dagegen, wie es sich aus der viel loseren Bindung des Sauerstoffs mehr als leicht erklärt, die Anhydroderivate der Ueberjodsäure überhaupt kaum als Verbindungen selbständig wirkender Säuren zu betrachten sind. Die Ueberjodsäure kommt also in dieser Hinsicht der Arsensäure näher, als der Phosphorsäure.

Daraus folgt natürlich auch, dass die der Vollständigkeit wegen bei 3) und 5) angeführten condensirten Säuren nicht thatsächlich bekannt sind. Wir wissen eigentlich nur bezüglich der Anhydroverbindungen der Ueberjodsäure, dass die Perjodate wasserstofffrei erhalten werden können. Ob sie dabei, wo die Möglichkeit dazu vorliegt, einfach oder in irgend einer Weise combinirt auftreten, können wir in keiner Weise entscheiden. Am besten ist es dann jedenfalls, die einfachste Bindung anzunehmen.

Wie es sich natürlich immer denken lässt, dass bei der Phosphorsäure der Wasseraustritt so geleitet werden könnte, dass eine Combination von Pyro- und Metasäure entstände (am einfachsten $\frac{H_2O_3POO}{H_2O_3POO}PO.OH$), so hindert natürlich nichts, dass sich auch bei den Jodanhydriden verschiedene Zwischenformen denken lassen. Ich habe gar keinen Anlass gefunden, diese Uebersicht mit dergleichen zu belasten, weil sie überhaupt rein hypothetisch sind und wahrscheinlich für immer hypothetisch bleiben müssen. In Gmelin-Kraut's Handbuch, worin, wie es mir zur grossen Freude gereicht hat, im Hauptsächlichen die hier von mir vertheidigte Schreib- und Auffassungsweise benutzt wird, führt H. Ritter, welcher diese Abtheilung bearbeitet hat, nicht weniger als fünf solche, in verschiedener Weise condensirte Säuren und zwar mit besonderen Namen an, aber die öfters ganz allein stehenden Salze (nicht selten Fällungen durch Ammoniak) mit von dem sonst gewöhnlichen abweichendem Metallgehalte, welche dazu veranlasst haben, möchten um so weniger zur Annahme eigenthümlicher Säuren nöthigen, weil sie überhaupt stark wasserhaltig, also sehr wahrscheinlich keine Anhydrosalze sind. Auch nimmt der Verf. selbst aus demselben Grunde nur die eine von den fünf ohne Vorbehalt an, nämlich die sogenannte Dimesodisäure $H_{10}.O_{10}.J_4O_9$, Rammelsberg's Zweifünftelperjodaten entsprechend. Aber das dahin gehörige wasserfreie Silbersalz von Lautsch $Ag_{10}O_{10}J_4O_9$ soll ja nach Rammelsberg nicht existiren, und z. B. das Bariumsalz $5BaO, 2J_2O_7$ mit 5 oder mehr H_2O kann ja ohne weiteres als $Ba_5H_{10}(O_5JO)_4$ oder, allerdings befriedigender, als ein

Gemisch von $3BaH_3O_5JO$ mit Ba_3HO_6JO (ohne oder mit Wasser) geschrieben werden. In ganz derselben Weise wären die „Dreiachtelperjodate", wie $8BaO, 3J_2O_7, 18H_2O$, welche bisweilen besser der Analyse entsprechen, oder die sogenannten Dimesotetrasalze $R_{16}.O_{16}.J_6O_{13}$, ein ähnliches Gemisch, aber von $2BaH_3O_5JO + Ba_3HO_6JO(+ 3H_2O)$, und ebenso das vor anderen eigenthümliche Nickelsalz (von Rammelsberg) $7NiO, 4J_2O_7, 49H_2O$, das Salz der sogenannten Hexamesodisäure $H_{14}.O_{14}.J_6O_{21}$, um nach den Salzen verwandter Metalle zu urtheilen, sehr wahrscheinlich nur ein zufällig zusammenkrystallisirendes Gemenge von $6(NiH_3O_5JO + 6\ aq.) + NiH_8(O_5JO)_2$ u. s. w.[1]) Sei aber dem, wie es wolle, die Hauptfrage wird hierdurch in keiner Weise berührt. Ich habe es nur als vortheilhaft aussprechen wollen, die Sache nicht mehr als eben nothwendig zu verwickeln. Und gewiss liegt hier keine Nothwendigkeit vor.

In der von Michaelis bearbeiteten neuen Auflage von Graham-Otto's Lehrbuche finden wir, wie es allerdings von demjenigen zu erwarten ist, welcher mit so besonderem Glück und Ausdauer die organischen Derivate des Phosphors studirt hat, ebenfalls die Siebenatomigkeit des Jodes als grundlegend anerkannt. Die verschiedenen Ueberjodsäuren werden aus dem hypothetischen Anhydride $J_2O_7(O_3J.O.JO_3$, mit der einbasischen Säure als die normale genommen) durch Vertretung von O gegen OH abgeleitet (z. B. $J_2O_6(OH)_2$, $J_2O_5(OH)_4$ u. s. w.) und so ohne weiteres die Annahme gemacht, dass, neben den oben von mir aufgestellten fünf, noch zwei, nämlich $J_2O(OH)_{12}$ und $J_2(OH)_{14}$ oder nach meiner Schreibweise $H_{12}.O_{12}.J_2O$ und $H_7.O_7.J$, existiren. Atomistisch denkbar sind sie jedenfalls, aber ich bin nichtsdestoweniger der festen Ueberzeugung, dass es für immer vergebliche Mühe sein werde, factisch sie darzustellen und

[1]) Das Kobaltsalz von Lautsch $7CoO, 2J_2O_7, 18H_2O$, das Salz der Tetrasäure $H_{14}.O_{14}.J_4O_7$, um so die Reihe fertig zu haben, kann augenscheinlich ganz ausser Acht gelassen werden. Rammelsberg konnte kein Kobaltsalz erhalten und Alles spricht dafür, dass auch hier keine von Zersetzungsprodukten freie Verbindung vorlag. Die Formel passt auch sehr schlecht.

experimentell zu studiren. Wie in der Schwefelsäure, mag es auch niemand wissen, aus welchem Grunde, SO_3 und nicht SO oder S als Radical fungirt (die am stärksten basischen Salze, wie z. B. Hg_3SO_6, sind ja in Bezug auf die Säure vollkommen normal), wie NO als Säureradical in den Metallsalzen immer der salpetrigen Säure, nicht, wie man es wohl denken könnte, ebensowohl der Salpetersäure angehört, wie PO das Radical der Phosphorsäure ist u. s. w., so scheint uns die Erfahrung unzweideutig dafür zu sprechen, dass in der Ueberjodsäure in jedem Falle ein Sauerstoffatom dem Radicale zuzurechnen sei. Das als thatsächlicher Beleg für die zwölfbasische Säure $J_2O(OH)_{12}$ angeführte Eisensalz von Rammelsberg $J_2O.O_{12}\overset{III}{Fe}_3 + 21H_2O$ oder $2Fe_2O_3$, J_2O_7, $21H_2O$, ist ja, wie die Formel zeigt, wasserhaltig und demnach, und zwar vor allem in einer so wichtigen Frage wie dieser, nicht zur Entscheidung zu benutzen. Was hindert wohl, dass ein Theil des Wassers die Säure vertritt, etwa nach der Formel: $2Fe_2O_3$, H_2O, $J_2O_7 + 20$ aq. oder atomistisch geschrieben: $\overset{VI}{Fe}_2\overset{O_5JO}{\underset{OH}{}} + 10$ aq.? Es wäre so allerdings eine Verbindung, worin sowohl die Fünfwerthigkeit des Perjodyls, wie die Sechswerthigkeit des Ferricums sich in der hübschesten Weise ausspricht. Lässt sich ohne Zersetzung die ganze Wasserstoffmenge als Wasser austreiben, so sollte natürlich in diesem Falle die Anhydrobildung nicht die Säure, sondern den basischen Theil treffen. Das rückständige Salz wäre ein anhydrobasisches, wie das noch unzersetzte ein hydrobasisches, Eisensalz. Als Beispiel von der vierzehn- (oder sieben)basischen Säure finde ich am genannten Orte kein Salz angeführt. Uebrigens werden auch die fünf höher condensirten Säuren nach Ritter's Vorschlage erwähnt.

Es ist mir freilich, wie auch schon früher bemerkt, nicht unbekannt, dass es jetzt immer mehr zur Gewohnheit wird, die Radicale der Säuren zu ignoriren oder sie wenigstens nur ganz beiläufig zu erwähnen. Die von jedem Gedanken an die Constitution sich fern haltende empirische

Schreibweise muss es, einseitig benutzt, schon an und für sich zur unvermeidlichen Folge haben. Doch wird natürlich dadurch nicht die einfache Thatsache widerlegt, dass, wie einfach wirkende Elemente, so auch, als ihre Stellvertreter zusammengesetzte Radicale existiren. Die Zusammensetzung der Salze ist jetzt ebensowenig, wie sie es früher war, ein Werk des Zufalls. Der Sauerstoff der Säureanhydride ist und bleibt in der Mehrzahl von Fällen mit verschiedener Stärke gebunden, als Bestandtheil des Radicales (wie hier des JO) oder als extraradical, durch den leichten Austausch (gegen 2OH, 2OK u. s. w.) gekennzeichnet.

Uebrigens muss es mir in Bezug auf die fragliche Säure besonders bemerkenswerth scheinen, dass man überhaupt mit so entschiedener Vorliebe beim Aufstellen von Formeln für die Salze von vornherein Anhydrosäuren annimmt, und zwar auch dort, wo nicht nur Wasser genug vorhanden ist, um ein gewöhnliches Hydrosalz zu bilden, sondern auch die Verhältnisse der Art sind, dass man unter ähnlichen Umständen in einem Minerale nach jetziger Ausdrucksweise OH statt H_2O annehmen sollte. Die von Rammelsberg eingeführte Formel $\overset{II}{R}_2J_2O_9$ für die vor anderen normalen Salze möchte wohl die nächste Veranlassung dazu gewesen sein. (Denn hierzu gehört natürlich nicht das Schreiben, wie man es früher überall that und wie es öfters immer noch sehr zweckmässig ist zu thun, nach Oxyden. Eine Formel wie $2R_2O$, J_2O_7, $3H_2O$ ist ganz einfach ein der Analyse entsprechender Ausdruck für ein wasserhaltiges Metallsalz ohne jeden Anspruch, weder die Grösse des Moleküles noch den inneren Bau desselben anzugeben). Ich habe dagegen meinestheils, wie es aus der ganzen vorliegenden Darstellung hinreichend erhellt, so entschieden die Hydrosäure H_5O_5JO in den Vordergrund gestellt, dass ich auch den in der übersichtlichen Zusammenstellung angeführten einfacheren Anhydrosäuren eine ganz untergeordnete Bedeutung zuerkennen muss. Ueber die Existenz einer selbständigen Metasäure $HOJO_2$ oder $HOJO_3$, oder richtiger derselben entsprechender Metallsalze, zweifelt natürlich niemand. Das früher

erwähnte Kaliumsalz, wie die meisten, allerdings in ziemlich geringer Zahl bekannten anderen Salze, scheidet sich auch aus Lösung wasserfrei aus. Aber weiter (als zu der Existenz) erstreckt sich kaum die Selbständigkeit dieser Säure. Als besondere Modification in demselben Sinne, wie die entsprechende Metaphosphorsäure, kann sie allerdings nicht bezeichnet werden; viel eher nur als ein niederes Sättigungsstadium, welches sich bei Beschränkung der Basismenge zu einem Minimum (durch Salpetersäure, Chlor u. s. w.) nothwendig geltend machen muss, und womit aus besonderen Gründen (vergl. S. 445) ein ausnahmsweise leichtes Abscheiden der Hydroxyle in Form von Wasser nahe zusammenhängt. Die Mesosäure, H_3O_3JOO oder $H_3O_3JO_2$, lässt sich wohl ebenfalls in derselben Weise annehmen, wenn sie auch noch jetzt von sehr wenigen Salzen (wie das Silbersalz $Ag_2HO_3JO_2$) sich vertreten findet. Aber sogar die aus natürlichen Gründen so besonders oft genannte Dimesosäure $H_4O_4J_2O_5$ scheint in ihren Verbindungen (den sogenannten Halbperjodaten) bei der bei weitem grössten Mehrzahl von Fällen in Wasserlösung nicht existenzfähig zu sein. „Ein Mal" erhielt Rammelsberg[1]) aus stark salpetersaurer Lösung das wasserfreie Bariumsalz. Sonst ist das Bariumsalz, wie die grosse Menge anderer Salze desselben Metallgehaltes, immer nur wasserhaltig erhalten worden und andererseits verliert es das Wasser erst beim Erhitzen auf 220° bis 240°. Allerdings kommt noch dazu, dass das wasserhaltige Kaliumsalz viel leichter sein Wasser abgiebt. Aber hierin einen hinreichenden Grund zu finden für die Annahme, dass sämmtliche normale Salze der Ueberjodsäure Anhydrosalze seien, muss mir allerdings ganz unberechtigt scheinen. Die besonderen Gründe gegen die mit der Formel $R_4J_2O_9 . 3H_2O$ verbundenen Annahme von präexistirendem Wasser, das sich gegen Metalloxyde austauschen lässt, brauche ich hier nicht zu wiederholen.

Die übrigen, weniger bemerkenswerthen Anhydrosäuren übergehend, erlaube ich mir zuletzt als Beispiele des oben gesagten die Natrium- und Magnesiumsalze, wie sie in

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. 2, S. 296.

Gmelin-Kraut's Handbuch formulirt vorliegen, anzuführen, um sie nebenbei, wo es nach meiner Auffassung richtiger scheinen muss, als Hydrosalze umzuschreiben:

Von Natriumsalzen werden erwähnt:

1. Mesosalz: $Na_3.O_3.JO_2.H_2O$, als die ohne Frage wahrscheinlichere und mit der Analyse hinreichend gut stimmende Formel für Ihre's Salz: $3Na_2O, J_2O_7 + 2^1/_2H_2O$. Es verliert das Wasser erst bei 180° und entspräche demnach ohne Frage noch besser der Formel: $Na_3H_2.O_5.JO$. Ein Atom Wasserstoff im neutralen Salze ist durch Natrium ersetzt (mittelst heisser Natronlauge).

2. Das wasserhaltige Metasalz von Langlois und Lauth $Na.O.JO_3 + 2H_2O$ verliert sein Wasser bei 140° bis 150° und könnte deshalb sehr wohl ein wahres Hydrosalz sein nach der Formel: $NaH_4.O_5.JO$.

Um so interessanter wird dieses Salz, weil daneben ein anderes wasserhaltiges Salz mit $3H_2O$ existirt (von Rammelsberg, Ulrich u. m.), welches schon über Schwefelsäure leicht alles Wasser verlieren soll, also sehr wahrscheinlich das wirkliche Anhydrosalz mit Krystallwasser: $Na.O.JO_3 + 3H_2O$.

3. Das Dimesosalz: $Na_4.O_4.J_2O_5, 3H_2O$. Ich habe schon ausführlich die Gründe angeführt, warum dieses sehr leicht zu erhaltende und gegen Hitze sehr beständige Natriumsalz, das unverkenntliche Analogon des gewöhnlichen Natriumphosphates $Na_2H.O_3.PO$, viel eher als das qualitativ wie quantitativ vor anderen normale Salz: $Na_3H_3O_5JO$ zu betrachten sei.

Fügen wir hierzu das vollständig gesättigte Salz (Produkt schwacher Glühhitze) und das wasserfreie Metasalz, wären also nach dieser Auffassung folgende Natriumperjodate bis jetzt bekannt:

A) Salze der gewöhnlichen Hydrosäure:

1. $NaH_4.O_5JO$, 2. $Na_2H_3.O_5JO$, 3. $Na_3H_2.O_5JO$, 4. $Na_5.O_5JO$.

Bemerkenswerth ist, dass diese Salze sämmtlich wasserfrei sind. Es fehlt nur das Salz mit 4Na.

B) Anhydro(meta)salze:

5. $Na.OJOO_2$, 6. $Na.OJOO_2 + 3H_2O$.

Von Magnesiumsalzen finden wir angeführt:

1. Das Metasalz $Mg(OJO_3)_2 + 10H_2O$. Weil ich über die Zersetzungstemperatur nichts bemerkt finde, lassen sich gegen diese Formel keine bestimmten Gründe anführen. Man wird doch unter solchen Umständen mit am wenigsten ganz gleichem Recht zur Annahme der Formel: $MgH_8(O_6JO)_2 + 6H_2O$ veranlasst. Besonders stark gebunden ist das Wasser auch bei dieser Formel in jedem Falle nicht.

2. Das Disalz $Mg_4.O_8.J_2O_3 + 6$ oder $9H_2O$. Verliert sein Wasser vollständig erst bei 200° und scheint also mit gutem Fuge als $Mg_2H.O_5JO + 2^1/_2$ oder $4H_2O$ aufgefasst werden zu können.

3. Das Dimesosalz $Mg_3.O_4.J_2O_5 + 12$ oder $15H_2O$. Verliert das Wasser bei 200°. Es giebt gar keinen Grund, warum es nicht $MgH_3.O_5JO + 4^1/_2$ oder $6H_2O$ geschrieben werden sollte.

Wir hätten also hier nur Hydrosalze:

1. $MgH_8(O_5JO)_2 + 6$ aq. 2. $MgH_3.O_5JO + 4^1/_2$ oder 6 aq. 3. $Mg_2H.O_5JO + 2^1/_2$ oder 4 aq.

Neben den zwei ersten findet sich also auch das beim Natrium fehlende vierte Glied hier repräsentirt. Die leichtere Entstehung desselben ist aus der geringeren Stärke des basischen Metalles leicht erklärlich.

Diese Beispiele mögen genügen, um auch zu gleicher Zeit als kurze Zusammenstellung des im vorigen Mitgetheilten zu dienen. Es möchte daraus als Endresultat hervorgehen, dass die Ueberjodsäure viel eher eben deswegen vor vielen anderen Säuren bemerkenswerth ist, dass sie sich so gehorsam, wie uns die Erfahrung lehrt, den gewöhnlichen Verbindungsgesetzen unterwirft, als wegen der verwickelten Verhältnisse, welche man in natürlicher Folge ihres ganzen Baues zum gewissen Grade unumgänglich bezeichnen muss. Wie der Grundstoff selbst gewissermassen schon an die Metalle erinnert, so könnte es von der Säure heissen, dass sie den Uebergang zu den Metallsäuren bildet. Man vergleiche dann die Perjodate z. B. mit den Salzen von der zweiatomigen Wolframsäure und Molybdänsäure, bei welchen wegen der Vorliebe zur Bildung von Anhydroderivaten die gewöhnlichen Sättigungsgesetze fast vollständig unnütz zu sein scheinen.

Lund, April 1886.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

27. Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Diäthylketon. Synthese des Triäthylcarbinols;

von

S. Barataeff und A. Saytzeff.

Die von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit A. Tschebotareff und A. Gortaloff ausgeführte Synthese des Aethyl- und Methyldipropylcarbinols aus Butyron bewog uns, diese synthetische Methode anzuwenden, um tertiäre gesättigte Alkohole aus anderen Ketonen, die kein Radical Methyl in ihrer Zusammensetzung enthalten, darzustellen. Durch die Wechselwirkung zwischen Diäthylketon, Jodäthyl und Zink hofften wir das Triäthylcarbinol darzustellen, zufolge der Umwandlungen, welche in nachstehenden Gleichungen ausgedrückt sind:

1. $$\begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!\!>\!CO + 2C_2H_5J + 2Zn = \begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OZnC_2H_5\\CH_2-CH_3\end{matrix} + ZnJ_2$$

2. $$\begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OZnC_2H_5\\CH_2-CH_3\end{matrix} + 2H_2O =$$
$$= \begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2-CH_3\end{matrix} + C_2H_6 + Zn(OH)_2$$

Da beobachtet wurde, dass die Ausbeute des Carbinols bei Ueberschuss des Jodürs grösser ist, so wurde auf 1 Mol. des Diäthylketons, statt der in den Gleichungen angezeigten 2 Mol., 3 Mol. angewandt.

Das Gemisch des Diäthylketons und Jodäthyls wurde auf frisch geglühtes, feinkörniges Zink, das in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben sich befand, gegossen. Zink wurde in solcher Quantität genommen, dass die zugegossene Flüssigkeit es nicht bedeckte. Der Kolben wurde

in Wasser eingesenkt und eine Woche lang ruhig stehen gelassen. Nach 2 Tagen zeigte die Reaction sich durch geringe Bewegung in der Flüssigkeit, welche ausserdem dickflüssig wurde; nach einer Woche war der grösste Theil des Gemisches krystallinisch. Darauf wurde der Kolben eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt und an dem darauf folgenden Tage mit Wasser zersetzt. Diese Zersetzung geschah durch Eintragen von kleinen Portionen des Produkts in einen mit Wasser und Eis angefüllten geräumigen Kolben. Die Reaction tritt mit Wasser ziemlich energisch ein, unter Entwicklung grosser Mengen von Gas. Nach der Zersetzung wurde das Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und danach das Produkt der Destillation unterworfen. Die im Destillate erhaltene wässrige Flüssigkeit sammt dem darin schwimmenden Oele wurde mit Pottasche behandelt, und die dabei aufschwimmende ölige Schicht von der Lösung abgehoben, aus letzterer der Rest des Oeles wieder abdestillirt, mit Pottasche abgeschieden und zu der ersteren Portion hinzugesetzt. Aus 40 Grm. Diäthylketon und 220 Grm. Jodäthyl wurden 55 Grm. des über geschmolzener Pottasche getrockneten Oels erhalten. Durch wiederholtes Fractioniren mit dem Dephlegmator bekamen wir 19 Grm. einer Fraction von dem Siedepunkt 137°—145°, was ca. 30 % der berechneten Ausbeute an Triäthylcarbinol beträgt. — Nach dem Rectificiren (ohne Dephlegmator) dieser Fraction siedete der grösste Theil bei 141°—143° (Thermometer in den Dämpfen bis 65° eingesenkt, Temperatur am Destillirgefässe 30°, Barometerstand bei 0° 771,3 Mm.). Die Analyse dieser Fraction wies darauf hin, dass die erhaltene Verbindung die Zusammensetzung des Triäthylcarbinols hat, und zwar wurden hierbei folgende Resultate erhalten:

1. 0,1155 Grm. der Substanz gaben 0,3055 Grm. CO_2 und 0,1455 Grm. H_2O.

2. 0,1280 Grm. der Substanz gaben 0,3390 Grm. CO_2 und 0,1615 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_2H_5)_3C.OH$
C	72,13	72,23	72,40
H	13,99	14,01	13,80

Die Dampfdichtebestimmung des Triäthylcarbinols, welche im Dampf des Benzoësäureamyläthers nach der Methode von V. Meyer ausgeführt wurde, lieferte folgende Resultate:

Gewicht der Substanz 0,0288 Grm.; Temperatur der Wanne 25°; Luftvolumen 6,6 Ccm.; Barometerstand bei 20° —761 Mm.; Spannkraft des Wasserdampfes bei 25° —26,4 Mm.

Daraus ist die Dampfdichte auf Luft bezogen 3,74; nach der Theorie berechnet = 4,01.

Das Triäthylcarbinol stellt eine durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, stark campherartigem Geruch dar. Bei der Bestimmung des spec. Gewichts mit dem Sprengel'schen Pyknometer wurden folgende Resultate erhalten:

Gewicht des Wassers bei 0°	3,0545 Grm.
„ „ „ „ 20°	3,0500 „
„ „ „ „ 30°	3,0455 „
„ „ Triäthylcarbinols bei 20°	2,5625 „
„ „ „ „ 30°	2,5350 „

Spec. Gew. des Triäthylcarbinols bei 20° auf Wasser bei 0°	0,83892
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ 20°	0,84016
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ 4°	0,83889
„ „ „ „ „ 30° „ „ „ 0°	0,82992
„ „ „ „ „ 30° „ „ „ 20°	0,83287

Essigäther des Triäthylcarbinols. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Triäthylcarbinol mit Essigsäureanhydrid, von welchem ein kleiner Ueberschuss angewandt war, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° 12 Stunden lang erhitzt. Das Produkt wurde in Wasser gegossen, das dabei aufschwimmende Oel abgehoben, mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und dann über $CaCl_2$ entwässert. Bei der fractionirten Destillation ging der grösste Theil des Oeles zwischen 160°—163° über, welches letztere bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

1. 0,1045 Grm. der Substanz gaben 0,2610 Grm. CO_2 und 0,1085 Grm. H_2O.

2. 0,1415 Grm. der Substanz gaben 0,3535 Grm. CO_2 und 0,1465 Grm. H_2O.

	In Procenten: Gefunden: 1.	2.	Berechnet für: $(C_2H_5)_3C.OC_2H_3O$
C	68,11	68,13	68,35
H	11,53	11,50	11,39

Oxydation des Triäthylcarbinols. Zur Oxydation wurden auf 4 Grm. des Alkohols 4 Grm. $Cr_2K_2O_7$, 4 Grm. H_2SO_4 und 40 Grm. H_2O genommen. In einen Kolben mit Rückflusskühler, dessen oberes Ende mit dem, Barytwasser enthaltenden, Gefässe verbunden war, wurde die Lösung von $Cr_2K_2O_7$ mit H_2SO_4 gegeben, und sodann das Carbinol hinzugefügt. Da in der Kälte die Reaction äusserst langsam vor sich ging, so wurde nach einigem Stehen der Kolben auf dem Wasserbade, sodann auf dem Sandbade etwa 12 Stunden lang erwärmt. In Folge der Entwicklung von CO_2 trübte das Barytwasser sich beträchtlich. Bei der Destillation des Produktes, unter wiederholtem Wasserzusatze, wurde im Destillate eine saure, wässrige Flüssigkeit, auf deren Oberfläche ein Oel schwamm, gewonnen. Dieses Oel wurde abgehoben, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Quecksilber des Thermometers stieg von 90° bis auf 97° sehr rasch, von 97° bis 98° ziemlich langsam und von 98° bis auf 100° wieder sehr schnell. Die Analyse der Fraction vom Siedepunkt 97° bis 98° lieferte nachstehende Resultate, welche darauf hinweisen, dass dieses Produkt ein Heptylen ist.

1. 0,1700 Grm. der Substanz gaben 0,5825 Grm. CO_2 und 0,2210 Grm. H_2O.

2. 0,2050 Grm. der Substanz gaben 0,6430 Grm. CO_2 und 0,2675 Grm. H_2O.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für: C_7H_{14}
C	85,42	85,54	85,71
H	14,44	14,50	14,28

Die wässrige, saure Flüssigkeit wurde zur Abscheidung der in Wasser löslichen, flüchtigen Oxydationsprodukte der Destillation unterworfen und das in geringer Menge erhaltene Destillat mit Pottasche versetzt. Die hierbei sich abscheidende geringe ölige Schicht stellte wahrscheinlich, nach dem Siedepunkte und dem Geruche zu urtheilen, Diäthylketon dar.

Die bei eben erwähnter Destillation zurückgebliebene wässrige, saure Flüssigkeit wurde mit der Pottaschelösung, von welcher das Diäthylketon abgehoben war, vereinigt, das ganze Gemisch mit Pottasche gesättigt und auf ein kleines Volumen abgedampft; nachher wurde das Kaliumsalz mit Schwefelsäure zersetzt, und die frei gewordenen Säuren abdestillirt. Das saure Destillat wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine von ihnen mit Soda neutralisirt, wieder mit dem anderen vereinigt und der Destillation beinahe bis zur Trockne unterworfen. Die Säuren des Destillats wurden in Silbersalze verwandelt. Das im Rückstande erhaltene Salz wurde mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt, die frei gewordenen Säuren abdestillirt und auch in Silbersalz verwandelt. Bevor die Silbersalze analysirt wurden, trockneten wir sie über Schwefelsäure.

Das Silbersalz aus dem Destillate.

0,6265 Grm. des Salzes gaben 0,3750 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$:
Ag	59,85	59,66

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

0,2705 Grm. des Salzes gaben 0,1740 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_5O_2Ag$:
Ag	64,47	64,67

Aus diesen Daten ergiebt sich, dass bei der Oxydation des erhaltenen Alkohols, unter den genannten Bedingungen, folgende Produkte resultiren: CO_2, Diäthylketon, Heptylen, Propion- und Essigsäure.

Berücksichtigt man nicht nur die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der, durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Diäthylketon, erhaltenen Verbindung, sondern auch ihr Verhalten bei der Oxydation, so erweist es sich als zweifellos, dass sie mit dem, von Nachapetian[1]) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Propionylchlorid erhaltenen Triäthylcarbinol identisch ist. Daraufhin kann man als erwiesen ansehen, dass durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Diäthylketon Triäthylcarbinol sich bildet.

[1]) Ann. Chem. 162, 44.

28. Ueber die Einwirkung von Jodpropyl und Zink auf Butyron. Bildungsweise des Dipropylcarbinols;

von

D. Ustinoff und **A. Saytzeff.**

Durch die vorhergehenden, in Gemeinschaft mit A. Tschebotareff, A. Gortaloff und Barataeff ausgeführten Untersuchungen des einen von uns wurde festgestellt, dass durch Einwirkung von C_3H_5J und CH_3J, in Gegenwart von Zink, auf Butyron und ebenso von C_2H_5J und Zn auf Diäthylketon gesättigte tertiäre Alkohole sich bilden. Nach diesen Arbeiten war es von Interesse, das Verhalten der Ketone zu Zink und den Jodüren der höheren einatomigen Alkohole zu bestimmen, da in diesem Falle, wenn man sich auf die Thatsachen[1]) stützt, zwei Richtungen der Reaction vorauszusehen waren. Die erwähnten Jodüre konnten die entsprechenden tertiären Alkohole ergeben, aber ebenso war es denkbar, dass diese Jodüre anfangs eine Spaltung in einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n} und HJ erleiden, welcher letztere darauf bei Gegenwart von Zn die Reductionsprodukte der Ketone, d. h. die secundären Alkohole liefert. Unser erster Versuch in dieser Richtung mit C_3H_7J und Butyron wies darauf hin, dass diese Reaction im Sinne der zweiten Annahme vor sich geht, dass sich also hierbei nicht Tripropylcarbinol, sondern Dipropylcarbinol bildet.

Das aus 1 Mol. Butyron und 3 Mol. Jodpropyl bereitete Gemisch wurde in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf eine solche Quantität frisch geglühten, feinkörnigen Zinks gegossen, dass die Flüssigkeit es nicht bedeckte. Dieses Gemisch, in gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, reagirt ziemlich langsam und wird dabei mehr und mehr dickflüssig. Nach einer Woche wurde der Kolben mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, und den anderen Tag die sehr dickflüssige Masse zur Zer-

[1]) A. Schtscherbakow, Ber. 14, 1710. — W. Markownikow, das. 16, Ref. 2284.

setzung in einen, Wasser und Eis enthaltenden Kolben eingetragen. Das Destillat bestand aus zwei und bisweilen drei Schichten: aus einer oberen öligen, mittleren wässrigen und unteren, aus unverändertem Jodpropyl bestehenden. Dieses ganze Destillat wurde mit Pottasche behandelt und dabei die auf der Oberfläche abgeschiedene Schicht des Oeles von der Pottaschelösung getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation mit dem Dephlegmator unterworfen. In der ersten Fraction wurde C_3H_7J erhalten, darauf stieg das Quecksilber des Thermometers rasch bis auf 140° und der grösste Theil der übergehenden Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur zwischen 140°—145° und 153°—155° gesammelt; bei 160° war das Destillirgefäss fast völlig leer. Auf solche Weise wurden aus 50 Grm. Butyron und 220 Grm. Jodpropyl 78 Grm. des über geschmolzener Pottasche getrockneten Oeles erhalten, welches bei der fractionirten Destillation gegen 16 Grm. der Fraction vom Siedepunkt 153°—155° gab, was ca. 31% der berechneten Ausbeute des Dipropylcarbinols beträgt. Bei der Analyse dieser Fraction wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0,1105 Grm. der Substanz gaben 0,2980 Grm. CO_2 und 0,1385 Grm. H_2O.

2. 0,1545 Grm. der Substanz gaben 0,4150 Grm. CO_2 und 0,1905 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$(C_3H_7)_2CH.OH$
C	73,54	73,25	72,41
H	13,94	13,70	13,79

Diese Resultate der Analyse weisen darauf hin, dass eine gewisse Menge von Butyron dem Carbinol noch beigemischt ist, deshalb wurde die Fraction vom Siedepunkte 153°—155° noch einmal fractionirt, und dabei das Produkt mit dem Siedepunkte 154°—155° gesammelt. Die Analyse des letzteren ergab nachstehende Resultate:

0,1870 Grm. der Subst. gaben 0,4910 Grm. CO_2 u. 0,2360 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_7)_2CH.OH$:
C	71,61	72,41
H	14,02	13,79

Das Dipropylcarbinol stellt eine farblose Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, schwach campherartigem Geruch dar.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts mit dem Sprengel'schen Pyknometer ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	3,0545	Grm.
„ „ „ „ 20°	3,0500	„
„ „ „ „ 30°	3,0455	„
„ „ „ „ 35°	3,0429	„
„ „ Dipropylcarbinols bei 20°	2,5011	„
„ „ „ „ 30°	2,4761	„
„ „ „ „ 35°	2,4643	„

Spec. Gew. des Dipropylcarbinols bei 20°, auf Wasser bei 0°					0,81882
„ „ „ „	„ 20°	„	„	„ 20°	0,82003
„ „ „ „	„ 30°	„	„	„ 0°	0,81064
„ „ „ „	„ 30°	„	„	„ 30°	0,81183
„ „ „ „	„ 35°	„	„	„ 0°	0,80677
„ „ „ „	„ 35°	„	„	„ 35°	0,80796
„ „ „ „	„ 20°	„	„	„ 4°	0,81883

Der Essigäther des Dipropylcarbinols wurde durch achtstündiges Erhitzen des Alkohols auf 150° mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre erhalten. Darauf wurde der Röhreninhalt in Wasser gegossen, die dabei abgeschiedene ölige Schicht getrennt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und endlich der fractionirten Destillation unterworfen. Der Essigsäureäther stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch dar. Sein Siedepunkt liegt bei 170°—172°. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts mit dem gewöhnlichen Pyknometer wurde folgendes Resultat erhalten:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0020	Grm.
„ „ „ „ 20°	1,0005	„
„ „ Essigäthers „ 0°	0,8760	„
„ „ „ „ 20°	0,8605	„

Spec. Gew. des Essigäthers bei 0° auf Wasser bei 0°					0,8742
„ „ „ „	„ 20°	„	„	„ 0°	0,8587
„ „ „ „	„ 20°	„	„	„ 20°	0,8601
„ „ „ „	„ 20°	„	„	„ 4°	0,8588

Analyse des Essigäthers.

1. 0,1510 Grm. der Substanz gaben 0,3750 Grm. CO_2 und 0,1680 Grm. H_2O.

2. 0,1480 Grm. der Substanz gaben 0,3710 Grm. CO_2 und 0,1555 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$(C_3H_7)_2CH.OC_2H_3O$
C	67,73	68,29	68,35
H	11,99	11,67	11,40

Oxydation des Dipropylcarbinols. Bei dem ersten Versuche wurde so viel Chromsäuregemisch genommen, dass das Dipropylcarbinol, als secundärer Alkohol, zu Dipropylketon oxydirt wurde, und zwar auf 8 Grm. des Alkohols 7 Grm. $Cr_2K_2O_7$, 10 Grm. H_2SO_4 und 90 Grm. Wasser. Das Chromsäuregemisch wurde in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht, und dazu Alkohol gegossen. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur war die Reaction nach 2 bis 3 Tagen beendet, was durch die grüne Färbung des Gemisches angezeigt wurde. Das im Destillate in einer Menge von 7 Grm. erhaltene Oel gab bei der fractionirten Destillation ca. 4 Grm. einer Fraction vom Siedepunkt 142° bis 145°, welche den charakteristischen Geruch nach Butyron besass. Die Analyse derselben lieferte folgendes Resultat:

1. 0,1995 Grm. der Substanz gaben 0,5350 Grm. CO_2 und 0,2215 Grm. H_2O.

2. 0,1165 Grm. der Substanz gaben 0,3145 Grm. CO_2 und 0,1330 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$
C	73,14	73,62	73,68
H	12,34	12,67	12,28

Bei dem zweiten Oxydationsversuche wurde so viel Chromsäuregemisch genommen, dass das bei der Reaction als Zwischenprodukt resultirende Dipropylketon völlig zu Fettsäuren oxydirt wurde, und zwar auf 3 Grm. des Carbinols 10,5 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 13,5 Grm. H_2SO_4 und 54 Grm. H_2O. Die Oxydation wurde durch mehrere Tage dauerndes

Erwärmen des Gemisches in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade ausgeführt. Darauf wurde das Produkt nach Zusatz von Wasser abdestillirt, bis das Destillat mit Lackmus keine saure Reaction zeigte. Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Schwefelsäure zersetzt, und die frei gewordenen organischen Säuren wieder abdestillirt. Die im Destillat erhaltene wässrige Lösung der Säuren wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine von ihnen mit Soda neutralisirt, mit dem anderen vereinigt und die ganze Flüssigkeit beinahe bis zur Trockne destillirt. Die Säuren des Destillats wurden mit Ag_2CO_3 neutralisirt, das Salz des Rückstandes sodann mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt, die freigewordene Säure abdestillirt und auch durch Einwirkung von Ag_2CO_3 in das Silbersalz verwandelt. Die so dargestellten Silbersalze ergaben, nach dem Trocknen im Exsiccator, bei der Analyse folgende Resultate:

Analyse des Silbersalzes aus dem Destillat.

Erste Ausscheidung:

1. 0,2065 Grm. des Salzes gaben 0,1160 Grm. Silber.
2. 0,3665 „ „ „ „ 0,2065 „ „

Zweite Ausscheidung:

3. 0,2395 Grm. des Salzes gaben 0,1365 Grm. Silber.

In Procenten:

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_4H_7O_2Ag$
Ag	56,17	56,84	56,99	55,48

Analysen des Silbersalzes aus dem Rückstande.

Erste Ausscheidung:

1. 0,2635 Grm. des Salzes gaben 0,1500 Grm. Silber.

Zweite Ausscheidung:

2. 0,2715 Grm. des Salzes gaben 0,1580 Grm. Silber.

In Procenten:

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_3H_5O_2Ag$
Ag	56,92	58,19	59,66

Aus den hier angeführten Daten folgt, dass durch Oxydation des Dipropylcarbinols in der That Propion- und Buttersäure gebildet werden, wie ja auch der Theorie gemäss für diesen Alkohol zu erwarten war.

29. Ueber ein nicht flüchtiges Produkt der Oxydation des aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$;

von

A. Albitzky und W. Nikolsky.

Von dem einen von uns ist in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. A. Saytzeff[1]) ein aus Allyldimethylcarbinol gewonnener Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ beschrieben worden. Durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mittelst Chromsäuregemisch wurde unter verschiedenen anderen Produkten eine syrupartige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure erhalten, deren Zusammensetzung auf Grund der Analysen von Salzen derselben durch zwei Formeln, $C_{10}H_{16}O_6$ und $C_{10}H_{14}O_6$, ausgedrückt wurde, ohne die Frage, welcher von diesen beiden Formeln der Vorzug zu geben sei, zu entscheiden. Diese Unbestimmtheit der Zusammensetzung der Säure war durch die Schwierigkeit der Reindarstellung der Salze bedingt, da die bisher dargestellten Salze des K, Na, NH_4, Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb und Ag, gleichwie die später erhaltenen des Zn und Cd sich als in Wasser leicht löslich und sehr schwierig aus letzterem krystallisirend erwiesen.

Da der Zweck dieser Notiz darin besteht, die Frage, welche Zusammensetzung oben erwähnte Säure besitzt, nach Möglichkeit auf dem Wege der Analyse zu entscheiden, so theilen wir hier sowohl die früher von einem von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. A. Saytzeff, als auch die später von uns allein erhaltenen Resultate mit.

Die Säure wurde nach den oben erwähnten Angaben dargestellt und gereinigt. Von den Salzen erwiesen sich nur die des Ba und Ca zur Bestimmung der Zusammensetzung der Säure tauglich, da die der anderen Metalle entweder keine Bürgschaft für ihre Reinheit lieferten, oder aber keine bestimmte Zusammensetzung besassen. Ausser

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 380.

der Analyse der erwähnten Salze wurde auch die Analyse des Aethyläthers ausgeführt.

Die Salze des Ba und Ca wurden durch Sättigen der wässrigen Säurelösung mit den entsprechenden Carbonaten dargestellt. Nach starkem Concentriren der Salzlösung, anfangs im Wasserbade, darauf im Exsiccator, wurde am Boden der Schale eine wellenartig ausgebreitete Masse erhalten, welche nach und nach fest und zerbrechlich wurde. Unter dem Mikroskope erwiesen sich beide Salze schwach krystallinisch. Da wir auf diese Weise nicht die Möglichkeit besassen, die Salze durch Krystallisation zu reinigen, so benutzten wir zur Entfernung der Beimischungen ihre Eigenschaft, sich in Alkohol und Aether nicht zu lösen, und zwar behandelten wir die trocknen Salze mit Aether und erwärmtem Alkohol, wobei wirklich eine kleine Menge harziger Produkte aus ihnen extrahirt wurde. Nach dieser Behandlung wurden die Salze aufs neue im Wasser gelöst, und im Exsiccator bis zur vollkommenen Entfernung des Wassers stehen gelassen. Vor der Analyse wurden die Salze bei 110° getrocknet.

Analysen des Baryumsalzes.

1. 0,4995 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,5450 Grm. CO_2 und 0,1710 Grm. H_2O und 0,2645 Grm. $BaCO_3$. Nach dem Glühen des $BaCO_3$ mit Schwefelsäure bekamen wir 0,3150 Grm. $BaSO_4$. Addirt man die berechnete Quantität der CO_2 aus dem $BaCO_3$ zu der, bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO_2, so erhält man 0,6040 Grm. CO_2.

2. 0,5440 Grm. des Salzes gaben nach derselben Behandlung 0,5895 Grm. CO_2, 0,1970 Grm. H_2O, 0,2910 Grm. $BaCO_3$ und 0,3420 Grm. $BaSO_4$. Die ganze Quantität der CO_2 betrug 0,6545 Grm.

3. 0,3240 Grm. des Salzes gaben nach derselben Behandlung 0,3465 Grm. CO_2, 0,1185 Grm. H_2O, 0,1735 Grm. $BaCO_3$ und 0,2050 Grm. $BaSO_4$. Die ganze Menge der CO_2 betrug 0,3855 Grm.

4. 0,5795 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,3640 Grm. $BaSO_4$.

5. 0,3955 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,2475 Grm. $BaSO_4$.

6. 0,5210 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,3320 Grm. $BaSO_4$.

In Procenten:

	Gefunden:					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	32,97	32,81	32,45	—	—	—
H	3,80	4,02	4,06	—	—	—
Ba	36,84 (37,08)[1])	37,20 (36,96)	37,24 (37,20)	36,93	36,79	37,46

	Als Mittelzahl	Berechnet für: $C_{10}H_{16}BaO_6$	$C_{10}H_{14}BaO_6$	$C_{10}H_{12}BaO_6$
C	32,74	32,52	32,69	32,87
H	3,96	4,33	3,81	3,28
Ba	37,07	37,12	37,32	37,53
O	26,23	26,03	26,18	26,32
	100	100	100	100

Analysen des Calciumsalzes.

1. 0,3785 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,5575 Grm. CO_2, 0,1855 Grm. H_2O und 0,1395 Grm. $CaCO_3$. Nach dem Glühen des $CaCO_3$ mit Schwefelsäure bekamen wir 0,1890 Grm. $CaSO_4$. Addirt man die berechnete Quantität der CO_2 aus dem $CaCO_3$ zu der, bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO_2, so erhält man in Summa 0,6190 Grm. CO_2.

2. 0,2880 Grm. des Salzes gaben nach derselben Behandlung 0,4240 Grm. CO_2, 0,1500 Grm. H_2O, 0,1070 Grm. $CaCO_3$ und 0,1460 Grm. $CaSO_4$. Die ganze Quantität der CO_2 betrug 0,4710 Grm.

3. 0,2425 Grm. des Salzes gaben nach derselben Behandlung 0,3570 Grm. CO_2, 0,1280 Grm. H_2O, 0,0910 Grm. $CaCO_3$ und 0,1230 Grm. $CaSO_4$. Die ganze Quantität der CO_2 ist gleich 0,3970 Grm.

4. 0,5035 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,2520 Grm. $CaSO_4$.

5. 0,4325 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,2170 Grm. $CaSO_4$.

6. 0,4050 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4

In Procenten:

	Gefunden:					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	44,60	44,60	44,64	—	—	—
H	5,44	5,78	5,85	—	—	—
Ca	14,74 (14,69)[2])	14,86 (14,91)	15,01 (14,91)	14,72	14,75	15,10

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Gewichtsmenge des Baryums, welche aus dem $BaSO_4$ berechnet wurde. Die Analysen 1, 4, 5 wurden mit dem Salze einer Darstellung und 2, 3, 6, der anderen ausgeführt.

[2]) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die aus $CaSO_4$ berechnete Gewichtsmenge von Calcium. Die Analysen 1, 4, 5 wurden mit dem Salze einer Darstellung, 2, 3 und 6 mit dem einer anderen ausgeführt.

	Als Mittelzahl	Berechnet für: $C_{10}H_{16}CaO_6$	$C_{10}H_{14}CaO_6$	$C_{10}H_{12}CaO_6$
C	44,61	44,12	44,44	44,77
H	5,69	5,88	5,19	4,47
Ca	14,83	14,70	14,81	14,92
O	34,87	35,30	35,56	35,84
	100	100	100	100

Der Aethyläther wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Baryumsalzes mit Chlorwasserstoff gewonnen. Nach dem Zugiessen von Wasser setzten sich Tropfen eines Oeles zu Boden, welches mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Der auf solche Weise dargestellte Aether stellt eine dickliche, etwas braun gefärbte Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruche dar.

1. 0,2000 Grm. der Substanz gaben 0,4270 Grm. CO_2 und 0,1575 Grm. H_2O.

2. 0,2235 Grm. der Substanz gaben 0,4750 Grm. CO_2 und 0,1740 Grm. H_2O.

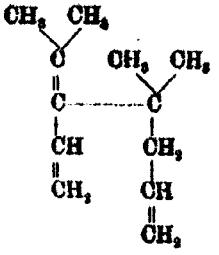
In Procenten:

	Gefunden: 1.	2.
C	58,22	57,96
H	8,75	8,65
O	—	—

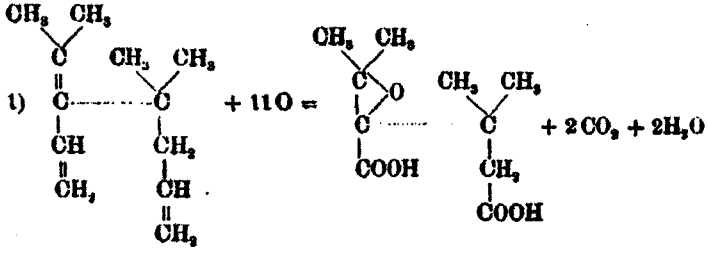
Als Mittelz.	Berechnet für: $C_{10}H_{16}(C_2H_5)_2O_6$	$C_{10}H_{14}(C_2H_5)_2O_6$	$C_{10}H_{12}(C_2H_5)_2O_6$
58,09	57,93	58,33	58,74
8,70	8,96	8,33	7,69
33,21	33,11	33,34	33,57

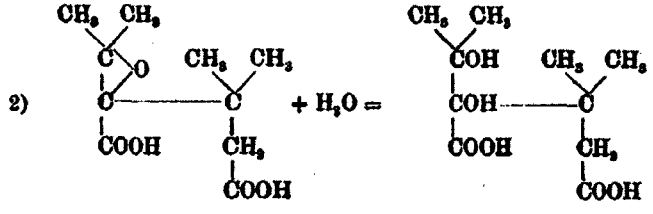
Berücksichtigt man die oben mitgetheilten Resultate der Analysen, so müsste man annehmen, dass die untersuchte Säure die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_6$ besitzt; wenn man jedoch sich auf die Bildungsweise der Säure stützt, so erscheint es uns mehr wahrscheinlich, dass ihr die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_6$ zukommt, und dass die nicht völlige Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den für letztere Formel berechneten durch unvollständige Reinheit der untersuchten Verbindungen zu erklären ist.

Für die Richtigkeit dieser letzteren Voraussetzung spricht namentlich der Umstand, dass, wenn wir für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ folgende Constitutionsformel annehmen:



die Bildungsweise der Säure $C_{10}H_{18}O_6$ sehr leicht zu erklären ist; während dieses äusserst schwierig ist, wenn man zulässt, dass die Zusammensetzung der untersuchten Säure durch die Formel $C_{10}H_{16}O_n$ ausgedrückt wird. Die Entstehung der Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_6$ kann man auf folgende Weise erklären. Auf Kosten der zwei doppelten Bindungen der äussersten Kohlenstoffatome geht die Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung vor sich, während an der Stelle der dritten doppelten Bindung das Hinzutreten von Sauerstoff stattfindet, mit darauf folgender Hydratation der hierbei entstandenen Glycidsäure, gleichwie Aehnliches nach Versuchen des Hrn. Prof. A. Saytzeff bei der Oxydation der Oelsäure stattfindet. Der Mechanismus dieser Oxydation wird durch folgende zwei Gleichungen erklärt:





30. Untersuchung der Beta-Dimethylacrylsäure aus der durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols erhaltenen Beta-Dimethyläthylenmilchsäure;

von

D. Ustinoff.

Im Jahre 1858 erhielt Neubauer[1]) bei der Oxydation der aus dem Gährungsamylalkohol gewonnenen Baldriansäure eine Säure von der Zusammensetzung der Angelicasäure. Später setzte diese Versuche W. v. Miller[2]) fort und lieferte den Beweis, dass diese Säure sich auf Kosten der in der gewöhnlichen Baldriansäure enthaltenen Isobutylameisensäure bildet, welche hierbei Oxyisobutylameisensäure liefert, die bei der Destillation mit Schwefelsäure Wasser verliert und sich in Dimethylacrylsäure verwandelt. Nach der Schmelztemperatur und den Eigenschaften ihrer Barytsalze zu urtheilen, erwies sich diese Säure mit der Angelicasäure und ihren damals bekannten Isomeren nicht identisch.

Gleichzeitig mit W. v. Miller erhielten A. Semljanitzin und A. Saytzeff[3]) die Beta-Dimethylacrylsäure, indem sie hierbei von der, von ihnen bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols gewonnenen Betaoxyvaleriansäure ausgingen, durch Abspaltung von Wasser aus dem Aether der letzteren vermittelst Phosphortrichlorid. Der Schmelztemperatur und den Eigenschaften der Barytsalze nach, erwies sich diese Säure ähnlich der Säure von Neubauer und W. v. Miller.

In Anbetracht jedoch der Unzulänglichkeit dieser factischen Daten, welche zu einer genauen Vergleichung der Säure von A. Semljanitzin und A. Saytzeff mit ihren Isomeren: Angelica-, Methylcroton- und Allylessigsäure dienen konnten, habe ich, auf Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff und unter seiner Leitung, mich mit der Untersuchung der Salze und der Dibromverbindung dieser Säure beschäftigt.

Die zu diesen Untersuchungen nöthige Beta-Dimethyläthylenmilchsäure wurde durch Oxydation des Allyldimethyl-

[1]) Ann. Chem. 106, 62. [2]) Das. 200, 261. [3]) Das. 197, 72.

carbinols nach der Methode von A. Schirokoff[1]) dargestellt; die Wasserentziehung aus der genannten Säure wurde durch Destillation der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure vollzogen. Die auf diese Weise gewonnene Beta-Dimethylacrylsäure wurde mittelst des Zinksalzes gereinigt und darauf aus Wasser umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 69,5°—70° und scheidet sich aus einer concentrirten wässrigen Lösung beim Erkalten in Form von langen, dünnen Nadeln aus. Beim langsamen Eindampfen aber der wässrigen Lösung krystallisirt die Säure in völlig durchsichtigen und stark glänzenden Prismen von bedeutender Grösse. Trotz dieser ansehnlichen Grösse der von mir gewonnenen Krystalle fanden sich dennoch unter ihnen leider keine solche Individuen, welche eine genauere krystallographische Untersuchung vorzunehmen erlaubt hätten.

Von den Salzen sind folgende dargestellt und untersucht:

Das Natriumsalz, $C_5H_7O_2Na$, wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Na_2CO_3 in der Wärme und nachheriges Abfiltriren der Lösung vom überschüssigen Na_2CO_3 erhalten. Nach dem Verdampfen des Alkohols im Exsiccator schied sich das Salz in Form von weissen, undurchsichtigen, baumartigen Aggregaten aus, welche an verwitterte Krystalle erinnerten. Aus wässriger Lösung scheidet sich das Salz in ähnlicher Form aus. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Aus einem Tropfen der wässrigen Lösung krystallisirt das Salz, bei der Beobachtung unter dem Mikroskope, in Gestalt theils durcheinander gewirrter, theils radial-gefaserter Nadeln.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes.

1. 0,2085 Grm. des Salzes gaben 0,1250 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,2030 „ „ „ „ 0,1200 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_5H_7O_2Na$
Na	19,42	19,14	18,85

Obgleich bei dem Trocknen bei 100° das Salz etwas an Gewicht verliert, so ist dies doch äusserst wenig und wahrscheinlich Folge von Zersetzung des Salzes selbst. Diesem Umstande ist es aller Wahrscheinlichkeit nach zuzuschreiben, dass bei der Analyse ein etwas

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 205.

höherer Gehalt an Natrium erhalten wurde, als nach der Theorie zu erwarten war.

Das Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca$, wurde durch Sättigen der wässrigen Lösung mit $CaCO_3$ gewonnen. Das leicht in Wasser lösliche Salz krystallisirt aus demselben beim Eindampfen im Wasserbade in langen, seideglänzenden, in Bündel vereinigten Nadeln; bei langsamem Verdampfen jedoch im Exsiccator scheidet sich das Salz in ziemlich grossen, einzelnliegenden oder in Drusen vereinigten Krystallen ab, welche dem rhombischen System angehören und eine Combination des Grundprismas, Brachy- und Makrodomes und des Brachypinakoïdes darstellen. Beim Erwärmen bis auf 100° verliert das Salz nichts an Gewicht und behält seinen Glanz.

0,4665 Grm. des Salzes gaben 0,2650 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_7O_2)_2Ca$:
Ca	16,71	16,80.

Dieses Salz ist ebenfalls leicht in Alkohol löslich, woraus es in Form einer durchsichtigen, gummiartigen Masse sich ausscheidet, welche bei dem gänzlichen Austrocknen nach verschiedenen Richtungen hin Risse bekommt.

Das Baryumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ba+2H_2O$, wurde bereitet durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit $BaCO_3$. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in prismatischen, oft zu Warzen verwachsenen Krystallen aus. Zur Analyse wurde das Salz tüchtig zwischen Fliesspapier ausgetrocknet.

1. 0,2595 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0260 Grm. H_2O.
2. 0,2335 Grm. des bei 100° getr. Salzes gaben 0,1615 Grm. $BaSO_4$.
3. 0,3865 Grm. des bei 100° getr. Salzes gaben 0,2680 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	1.	2.	3.	$(C_5H_7O_2)_2Ba+2H_2O$;	$(C_5H_7O_2)_2Ba$
H_2O	10,01	—	—	9,70	—
Ba	—	40,66	40,79		40,89.

Das Zinksalz $(C_5H_7O_2)_2Zn + 4H_2O$. Nach dem Sättigen der heissen, wässrigen Säurelösung mit $ZnCO_3$, wurde die siedend heisse Lösung abfiltrirt. Bei raschem Erkalten scheidet sich das Salz in stark glänzenden, dünnen Nadeln ab; wenn dagegen das Erkalten langsam vor sich geht, oder die Lösung verdünnt ist, so bilden sich grössere Nadeln und gruppiren sich dieselben sternförmig, wobei sie unter dem Mikroskope wie verlängerte rhombische Täfelchen aus-

sehen. Das Salz löst sich äusserst schwierig in Wasser, und die Krystalle verwittern beim Aufbewahren nicht. — Der Bestimmung des Krystallwassers stellten sich bedeutende Schwierigkeiten in den Weg, da man nicht den Moment genau bestimmen konnte, in welchem das Salz alles Wasser verloren. Bei dem Trocknen bei 100° geht der Verlust des Wassers anfänglich sehr rasch von statten und erreicht die Höhe von 3 Mol., darauf jedoch äusserst langsam; nachdem das Salz alles Wasser abgegeben, fängt es selbst an, sich zu zerlegen. In Anbetracht dieses Verhaltens des Zinksalzes konnte ich auch bei der directen Bestimmung des Krystallwassers keine constanten Resultate erhalten, weshalb die nachstehenden Analysen mit einem im Exsiccator getrockneten Salze ausgeführt sind:

1.	0,5865	Grm.	des	Salzes	gaben	0,1440	Grm.	ZnO.
2.	0,4960	»	»	»	»	0,1215	»	»
3.	0,3375	»	»	»	»	0,0815	»	»
4.	0,1550	»	»	»	»	0,0375	»	»

	Gefunden:				Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	$(C_5H_7O_2)_2Zn+4H_2O$
Zn	19,70	19,65	19,38	19,41	19,40

Zur Löslichkeitsbestimmung des Zinksalzes in Wasser wurden 10,6275 Grm. der Mutterlauge benutzt, die von den Krystallen bei 12° abgegossen worden war. Nach dem Abdampfen der Lösung und nach darauf folgendem Glühen des restirenden Zinksalzes wurden 0,0019 Grm. ZnO erhalten, was 0,0017 Grm. wasserfreien Salzes entspricht. Folglich sind in 100 Theilen Lösung bei 12° 0,5805 Grm. wasserfreien Salzes enthalten.

Das Kupfersalz, $(C_5H_7O_2)_2Cu+2H_2O$, wurde bereitet durch anhaltendes Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit $CuCO_3$. Die abfiltrirte Lösung stellt eine schwach gefärbte Flüssigkeit dar, da das Salz äusserst schwer in Wasser löslich ist. Beim Aufbewahren des Filtrats unter dem Exsiccator scheidet sich das Salz in smaragdgrünen, rhombischen Täfelchen aus, welche an der Luft verwittern und matt werden. Ein Mol. Wasser wird leicht abgegeben, das andere scheidet sich aber ohne Zersetzung des Salzes nicht ab, wie aus nachfolgenden Analysen, die mit dem zwischen Fliesspapier gut abgepressten Salze ausgeführt worden sind, ersichtlich ist:

1. 0,1185 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0060 Grm. H_2O und gaben beim Glühen 0,0315 Grm. CuO.

2. 0,1125 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0315 Grm. CuO.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	1.	2.	$(C_5H_7O_2)_2Cu+2H_2O$;	$(C_5H_7O_2)_2Cu+H_2O$
H_2O	5,06	—	6,06	—
Cu	21,19	22,38	21,21	22,59

Das **Bleisalz**, $(C_5H_7O_2)_2Pb + H_2O$, wurde, ähnlich den vorhergehenden Salzen, durch Sättigen der wässrigen Säurelösung mit $PbCO_3$ erhalten. Die wässrige Lösung schied bei längerem Aufbewahren im Exsiccator das Salz anfänglich in Form eines äusserst klebrigen Häutchens und, nach dem Entfernen des letzteren, in langen, seideglänzenden, strahlig in Bündel gruppirten Täfelchen aus, bei stauroskopischer Untersuchung ergab es sich, dass die Elasticitätsaxen parallel und perpendiculär den langen Kanten der Täfelchen liegen. In Wasser löst sich das Salz leicht und verliert beim Trocknen im Exsiccator nicht seinen Glanz. Ein Mol. Wasser geht bei 100° ziemlich schnell verloren (nach zwei- bis dreistündlichem Erwärmen), nachher ist ein Verlust obwohl bemerkbar, so doch ein äusserst langsamer. Dieser Umstand brachte mich auf den Gedanken, dass hierbei nicht ein Verlust des Wassers, sondern eine Zersetzung des Salzes selbst vor sich geht.

1. 0,1410 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0065 Grm. H_2O und gaben beim Glühen mit H_2SO_4 0,0995 Grm. $PbSO_4$.

2. 0,1845 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0995 Grm. $PbSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	1.	2.	$(C_5H_7O_2)_2Pb+H_2O$;	$(C_5H_7O_2)_2Pb$
H_2O	4,61	—	4,25	—
Pb	48,21	50,54	48,93	51,11.

Das **Silbersalz**, $C_5H_7O_2Ag$, wurde dargestellt durch Neutralisiren der wässrigen Säurelösung mit Ag_2CO_3. In heissem Wasser ist das Salz leichter, als in kaltem löslich, weshalb auch beim Erkalten der heissen, gesättigten Salzlösung das Salz sich in Gestalt grauer, feiner Krystalle ausscheidet, die unter dem Mikroskope sich als aus, bald in Form von Farrenblättern, bald in Gestalt von zu Drusen gruppirten Prismen bestehend erweisen. Da das Salz beim Erwärmen sich bräunt, so wurde dasselbe, um Zersetzung

zu verhüten, anfangs im Exsiccator getrocknet. Die Analyse des so getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0, 2670 Grm. des Salzes gaben 0,1880 Grm. Silber.

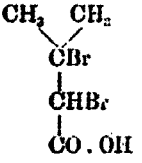
	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_7O_2Ag$:
Ag	51,68	52,17

In der Voraussetzung, dass das Salz noch nicht völlig trocken gewesen, weshalb auch bei der Analyse weniger Silber erhalten worden, wurde das noch übriggebliebene Silbersalz auf kurze Zeit in ein bis auf 100° erwärmtes Luftbad gestellt und darauf analysirt.

0,0440 Grm. des Salzes gaben 0,0230 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_7O_2Ag$:
Ag	52,27	52,17

Bromverbindung der Beta-Dimethylacrylsäure, $C_5H_8O_2Br_2$. Die Darstellung dieser Verbindung wurde folgendermassen ausgeführt. Zu einer Aetherlösung von Dimethylacrylsäure wurde unter Abkühlung mittelst Eis Brom tropfenweise so lange hinzugefügt, bis die Bromfarbe der Flüssigkeit nicht mehr beim Umschütteln verschwand. Darauf wurde zur Entfernung des Aethers und des überschüssigen Broms das Produkt im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO gestellt. Das hierbei resultirende Produkt war noch etwas gelblich gefärbt, weshalb es zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Aether umkrystallisirt wurde. Die gereinigte Bromverbindung stellt eine ziemlich gut krystallisirende Substanz dar, welche bei 105°—106° schmilzt und bei 76° wieder erstarrt. Ihre Constitution lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Brombestimmung nach Carius.

0,2135 Grm. der Substanz gaben 0,3045 Grm. Bromsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_8O_2Br_2$:
Br	60,69	61,53

Zum Schluss stelle ich zur Vergleichung der Eigenschaften der Beta-Dimethylacrylsäure und ihrer Salze mit den entsprechenden Verbindungen der ihr isomeren Säuren in der nachstehenden Tabelle die betreffenden Daten zusammen.

Name der Säure. Krystallform, Schmelz- und Siedepunkt	Natrium-Salz	Baryum-Salz	Calcium-Salz	Zink-Salz	Kupfer-Salz	Silber-Salz	Blei-Salz	Brom-verbindung der Säure
Angelicasäure $C_5H_8O_2$. **Monokline Säulen** Schmelzp. 45°—45,5° Siedep. 185°	—	$(C_5H_7O_2)_2Ba + 4^1/_2H_2O$ Strahlig krystallin. Masse, sehr leicht lösl. i. Wasser. Verwittert über H_2SO_4	$(C_5H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ Prachtv. glänzende, lange, nadelf. Kryst., i. kalt. Wasser viel leicht. löslich, als in warmem	—	—	$C_5H_7O_2Ag$ Federartige kleine Krystalle, schw. löslich in in Wasser	$(C_5H_7O_2)_2Pb$ Krystalle, schwer löslich in Wasser	$C_5H_8O_2Br_2$ Trikline Krystalle Schmelzp. 86°—86,5°
Methylcrotonsäure $CH_3-CH=C(CH_3)-CO.OH$ Trikline Tafeln Schmelzp. 64,5°—65° Siedep. 198,5°	—	$(C_5H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$ Kleine, harte, prism. Kryst. Verwittert über H_2SO_4	$(C_5H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ Farbl. blättr. Kryst. In kalt. Wasser zieml. schwer, in siedend. viel leichter lösl.	—	—	$C_5H_7O_2Ag$ Schüppchen in Wasser weniger löslich, als das angelicasaure Silber	—	$C_5H_8O_2Br_2$ Trikline Krystalle. Schmelzp. 86°—86,5°
Allylessigsäure $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CO.OH$ Flüssig. Siedep 182° (Nach Alfred Messerschmidt siedet sie bei 187°—189°)	—	$(C_5H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$	$(C_5H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ Farblose perlmutterglänz. Blätt. welche i. Wass. u. Alk. leicht lösl. sind	—	$(C_5H_7O_2)_2Cu + C_5H_8O_2CuOH$ Grüne, körnige Krystallaggregate, d. sich in Wasser u. Alkohol lösen	$C_5H_7O_2Ag$ Weisse Nadeln, schwer löslich in kalt. Wasser	—	$C_5H_8O_2Br_2$ Farblose Blättchen Schmelzp. 57°—58°
Beta-Dimethylacrylsäure $CH_3(CH_3)C=CH-CO.OH$ **Monokline Prismen** Schmelzp. 69,5°—70° Sublimirt in Nadeln	$C_5H_7O_2Na$ Baumartige Aggregate, die aus Nadeln bestehen	$(C_5H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ Prismatische Krystalle	$(C_5H_7O_2)_2Ca$ Rhombische Krystalle	$(C_5H_7O_2)_2Zn + 4H_2O$ Verlängerte rhomb. Täfelchen, welche i. Wass. schwer löslich sind	$(C_5H_7O_2)_2Cu + 2H_2O$ Schmaragdgr. rhomb. Täfelch., welche a. d. Luft verwittern	$C_5H_7O_2Ag$ In Farrenwedeln oder Drusen gruppirte Prismen	$(C_5H_7O_2)_2Pb + H_2O$ Lange, seideglänz. Blättchen, d strahl. in Bünd. gruppirt sind. Leicht löslich in Wasser	$C_5H_8O_2Br_2$ Krystalle Schmelzp. 105°—106° Erstarrp. 70

Aus der hier angeführten Nebeneinanderstellung ist ersichtlich, dass die Beta-Dimethylacrylsäure, nach den Eigenschaften vieler Salze und ebenso nach den Eigenschaften ihrer Bromverbindung zu urtheilen, sich scharf von ihren Isomeren unterscheidet.

Die nähere Bestimmung der Krystallformen der Salze ist von mir unter Mitwirkung des Herrn Assistenten am mineralogischen Cabinet, Alexius Saytzeff, ausgeführt worden, dem ich hiermit meinen Dank ausspreche.

---

31. Beiträge zur Kenntniss der Diallyloxalsäure;

von

E. Schatzky.

Der Diallyloxalsäureäther, welcher als Ausgangsmaterial zur Ausführung dieser Untersuchung diente, wurde von mir nach der Methode von M. Saytzeff[1]) mit folgender Abänderung dargestellt. Das Gemisch von Oxaläther mit Jodallyl wurde auf Zink gegossen und nachher im Wasserbade in einem Kolben mit aufrechtem Kühler so lange erwärmt, bis weiter kein Zurückfallen verdichteter Tropfen bemerkt wurde. Nach Zersetzung des Produktes mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure (die letztere wurde genommen, um eine Verseifung des Aethers mit dem ausgeschiedenen Jodzinkoxyd zu verhindern), wurde das Gemisch im Sandbade abdestillirt. Die Ausbeute des Aethers erhöhte sich bei dieser Abänderung von 39% auf 43%.

[1]) Ann. Chem. 185, 184.

Optische Untersuchung der Diallyloxalsäure.

Angesichts der Constitution der Diallyloxalsäure, als einer Verbindung, die zwei Radicale Allyl enthält, muss das molekulare Brechungsvermögen derselben, wenn man die von Brühl aufgestellte Regel berücksichtigt, ca. vier Einheiten gegen die nach der Theorie berechnete Grösse ergeben.

Zur Untersuchung wurde eine Portion der aus Aether zwei Mal umkrystallisirten Säure verwandt, deren Schmelzpunkt bei 47° lag. Beim Verbrennen dieser Säure mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei und zuletzt im Sauerstoffstrome wurden folgende Resultate erhalten:

0,2276 Grm. der Subst. gaben 0,5092 Grm. CO_2 u. 0,1629 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5)_2COHCOOH$:
C	61,01	61,53
H	7,95	7,69

Die Säure wurde unter Mitwirkung des Hrn. J. Kanonnikoff untersucht.

Das specifische Brechungsvermögen des Benzols für den Strahl α des Wasserstoffs $= \frac{n_\alpha - 1}{\delta} = 0{,}5643$.

Brechungsindex des Benzols, bezogen auf den unendlichen Strahl $= \frac{A - 1}{\delta} = 0{,}5419$.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Lösung mit dem Sprengel'schen Pyknometer ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 20° . . . . . 4,8600 Grm.
„ der Lösung „ 18,6° . . . . . 4,3312 „
Spec. Gew. bei 18,6° auf Wasser bei 20° bezogen . . 0,89119
„ „ „ 18,6° „ „ „ 4° berechnet[1] . 0,88981

Bei der Bestimmung des Brechungsvermögens wurden folgende Resultate erhalten.[2])

---

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen der organ. Verbindungen, S. 139.

[2]) Bei der Untersuchung wurden die folgenden Grössen gefunden: Das Minimum der Ablenkung des Strahles α des Wasserstoffs = 36°, 44'; des Strahles β = 38°, 8' 30". Der brechende Winkel des Prismas = 60°.

Für die Lösung:

$C_8H_{12}O_3$	Proc.	t^0	δ^{t_4}	n_α	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha-1}{\delta}$	$\frac{A-1}{\delta}$
156	7,08	18,6	0,88981	1,494880	1,51107	1,475135	0,849872	0,55611	0,53897

Für die Säure:

$\frac{n_\alpha-1}{\delta}$	$P\frac{n_\alpha-1}{\delta}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{\delta}$	$P\frac{A-1}{\delta}$	R_A	Diff.
0,4487	69,99	64,6	5,39	0,42991	67,07	63,07	4,00

Diallyloxalsaures Ammonium wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf eine wässrige Lösung der Säure bereitet. Die abgedampfte Lösung des Salzes liess man im Exsiccator stehen, bis nach einigen Tagen die dicke Flüssigkeit plötzlich zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Salz ist hygroskopisch und krystallisirt wie aus Wasser, so auch aus Alkohol in gleicher Form und zwar in fächerartig vertheilten, prismatischen Nadeln.

Diallyloxalsaures Natrium wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natrium bereitet. Das Salz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, dünnen Nadeln, die sich zu Bündeln und sternartigen Gruppen verbanden, welche wiederum ein enges Geflecht bildeten. Das Salz ist hygroskopisch. Die Krystalle wurden im Exsiccator getrocknet und dann analysirt.

1. 0,3575 Grm. des Salzes verloren bei 115° 0,0615 Grm. H_2O.
2. 0,402 „ „ „ „ „ 115° 0,0685 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für: $C(C_3H_5)_2OHCOONa + 2H_2O$
H_2O	17,20	17,03	16,82

1. 0,296 Grm. trocknen Salzes gaben 0,1175 Grm. Na_2SO_4
2. 0,3335 „ „ „ „ 0,131 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für: $C(C_3H_5)_2OHCOONa$
Na	12,83	12,71	12,92

Diallyloxalsaures Kalium wurde ähnlich, wie das eben beschriebene Salz bereitet. Die wässrige, wie auch die

alkoholische, Lösung des Salzes erstarrte nicht im Exsiccator und hinterliess eine syrupartige Flüssigkeit.

Diallyloxalsaures Lithium wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Lithium bereitet. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung des Salzes wurden schuppenartige Krystalle erhalten, welche unter dem Mikroskope als nadelförmige in einzelne Rosetten sich gruppirende Aggregate erschienen.

Das im Exsiccator getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,3844 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,0379 Grm. H_2O.
2. 0,4718 „ „ „ „ „ 110° 0,0461 „ „
3. 0,3465 „ „ trocknen Salzes gaben 0,1150 Grm. Li_2SO_4.
4. 0,4257 „ „ „ „ „ 0,1442 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H_2O	9,85	9,77	—	—
Li	—	—	4,21	4,29

Berechnet für:

	$C(C_3H_5)_2OHCOOLi+H_2O$,	$C(C_3H_5)_2OHCOOLi$
H_2O	10,00	—
Li	—	4,32

Bei Bestimmung der Löslichkeit dieses Salzes in Wasser wurden folgende Resultate erhalten.

1. 1,155 Grm. bei 23° gesättigter Lösung gaben 0,7087 Grm. wasserfreien Salzes und 0,2301 Grm. Li_2SO_4.

2. 2,0385 Grm. bei 22,5° gesättigter Lösung gaben 1,2487 Grm. wasserfreien Salzes und 0,4231 Grm. Li_2SO_4.

Also 100 Theile Lösung enthalten bei 23° 61,35 Theile und bei 22,5° 61,25 Theile des Salzes.

Das Lithionsalz löst sich schwerer in Alkohol und krystallisirt aus letzterem, ähnlich wie aus Wasser mit 1 Mol. H_2O, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

1. 0,235 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,0245 Grm. H_2O.
2. 0,334 „ „ „ „ „ 110° 0,0325 „ „
3. 0,2405 „ „ trocknen Salzes gaben 0,0785 Grm. Li_2SO_4.
4. 0,3015 „ „ „ „ „ 0,0985 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H_2O	9,24	9,73	—	—
Li	—	—	1,15	4.12

	Berechnet für: $C(C_3H_5)_2OHCOOLi+H_2O$,	$C(C_3H_5)_2OHCOOLi$
H_2O	10,00	—
Li	—	4,32

1,678 Grm. bei 17,5° gesättigter alkoholischer (90% nach Tralles) Lösung gaben 0,1428 Grm. wasserfreies Salz und 0,048 Grm. Li_2SO_4. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 17,5° 8,51 Theile des Salzes.

Diallyloxalsaures Silber ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Salz zersetzt sich schnell und konnte darum nicht näher untersucht werden.

Diallyloxalsaures Calcium scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Gestalt einer Kruste ab, welche 2 Mol. H_2O enthält.

1. 0,4255 Grm. des Salzes verloren bei 115° 0,0391 Grm. H_2O.
2. 0,3565 „ „ „ „ „ 115° 0,0335 „ „
3. 0,3864 „ „ trocknen Salzes gaben 0,1488 Grm. $CaSO_4$.
4. 0,3230 „ „ „ „ „ 0,1240 „ „

	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
H_2O	9,19	9,39	—	—
Ca	—	—	11,85	11,29

	Berechnet für: $[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Ca+2H_2O$,	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Ca$
H_2O	9,32	—
Ca	—	11,42

1. 1,4105 Grm. bei 22,5° gesättigter wässriger Lösung gaben nach Abdampfen 0,0796 Grm. wasserfreies Salz und 0,0304 Grm. $CaSO_4$. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22,5° 5,64 Theile des Salzes.

2. 1,8205 Grm. bei 21,5° gesättigter wässriger Lösung gaben 0,1008 Grm. wasserfreies Salz und 0,0390 Grm. $CaSO_4$. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 21,5° 5,53 Theile des Salzes.

Das Calciumsalz löst sich leichter in Alkohol und krystallisirt aus letzterem mit 2 Mol. H_2O als Kruste, die, unterm Mikroskop gesehen, als kleine, stark zugespitzte, drusenbildende Prismen erscheint.

1. 0,2161 Grm. des Salzes verloren bei 115° 0,0201 Grm. Wasser.
2. 0,3541 „ „ „ „ „ 115° 0,0325 „ „
3. 0,1960 „ „ trocknen Salzes gaben 0,0755 Grm. $CaSO_4$.
4. 0,3216 „ „ „ „ „ 0,1232 „ „

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
H_2O	9,80	9,17	—	—
Ca	—	—	11,32	11,25

Berechnet für:	
$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2 + 2H_2O$,	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Ca$
9,32	—
—	11,42

1,349 Grm. bei 19° gesättigter alkoholischer (90% nach Tralles) Lösung gaben 0,2011 Grm. wasserfreies Salz und 0,078 Grm. $CaSO_4$. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 19° 14,90 Theile des Salzes.

Diallyloxalsaures Baryum scheidet sich aus der wässrigen Lösung amorph ab; unter dem Mikroskop aber sind kleine Nadeln zu bemerken. Aus Alkohol setzt es sich in langen Nadeln ab, welche sich in Bündeln gruppiren. Die Krystalle sind wasserfrei, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist.

1. 0,5500 Grm. des Salzes gaben 0,2885 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,7015 „ „ „ „ 0,3685 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Ba$
Ba	30,50	30,46	30,64

1. 3,3605 Grm. bei 17° gesättigter wässriger Lösung gaben 0,2526 Grm. wasserfreies Salz und 0,1305 Grm. $BaSO_4$. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 17° 7,51 Theile des Salzes.

2. 4,0525 Grm. bei 17° derselben Lösung gaben 0,3045 Grm. wasserfreies Salz und 0,1575 Grm. $BaSO_4$. Also 100 Theile Lösung bei 19° enthalten 7,51 Theile des Salzes.

3. 1,491 Grm. bei 19° gesättigter alkoholischer (90% nach Tralles) Lösung gaben 0,1305 Grm. $BaSO_4$. Also 100 Theile Lösung bei 19° enthalten 16,78 Theile wasserfreies Salz.

Diallyloxalsaures Magnesium scheidet sich aus wässriger Lösung als porcellanartige Kruste ab, die unterm Mikroskop als dicht verfilzte Nadeln erschien. Das Salz ist wasserfrei.

1. 0,3325 Grm. des Salzes gaben 0,0385 Grm. MgO.
2. 0,4025 „ „ „ „ 0,0475 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Mg$
Mg	6,94	7,08	7,18

Löslichkeit des Magnesiumsalzes in Wasser:

1. 2,418 Grm. bei 20° gesättigter Lösung gaben 0,0675 Grm. MgO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 20° 28,30 Theile wasserfreien Salzes.

2. 3,231 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben 0,0933 Grm. MgO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 24,08 Theile wasserfreien Salzes.

Diallyloxalsaures Blei wird als pflasterartige Masse durch Sättigen der warmen Lösung der Säure mit $PbCO_3$ erhalten. Aus der getrockneten Masse kann man das diallyloxalsaure Blei vollständig mit Alkohol extrahiren. Aus gesättigter wässriger Lösung krystallisirt das Salz im Exsiccator in der Form, wie solche von M. Saytzeff beschrieben wurde, und hat den Schmelzpunkt 93°—94°. Das Salz enthält 2 Mol. Wasser, welche erst unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes entfernt werden können. Als Bleigehalt des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes ergab sich folgender:

1. 0,3155 Grm. des Salzes gaben 0,446 Grm. $PbSO_4$.
2. 0,3005 „ „ „ „ 0,164 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Pb+2H_2O$
Pb	37,35	37,31	37,48

Löslichkeit des Bleisalzes in Wasser:

1. 5,2525 Grm. bei 21° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen 0,2002 Grm. des Salzes und 0,1100 Grm. $PbSO_4$. Also 100 Theile Lösung enthalten 3,56 Theile wasserfreien Salzes.

2. 4,685 Grm. bei 23° gesättigter Lösung gaben 0,1845 Grm. Salz und 0,1005 Grm. $PbSO_4$. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 23° 3,67 Theile wasserfreien Salzes.

Das Salz ist leichter löslich in Alkohol und wird aus letzterem in langen, dünnen Nadeln erhalten. Es enthält ebenfalls 2 Mol. Wasser und ist vollständig identisch mit dem aus wässriger Lösung erhaltenen Bleisalz, schmilzt bei 93°—94°, verliert auch nicht ohne Zersetzung sein Krystallwasser.

1. 0,5685 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,3105 Grm. $PbSO_4$.

2. 0,4615 Grm. des Salzes gaben 0,2515 Grm. $PbSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für;
	1.	2.	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Pb+2H_2O$
Pb	37,30	37,22	37,43

Löslichkeit des Bleisalzes in Alkohol (90%)

1,3245 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen und Trocknen im Exsiccator 0,1495 Grm. des Salzes und 0,0815 Grm. $PbSO_4$. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 10,54 Theile wasserfreien Salzes.

Diallyloxalsaures Kupfer wurde aus der Säure und Kupfercarbonat dargestellt; es schied sich aus wässriger Lösung beim Eindampfen in Krusten ab, welche, im Exsiccator stehend, sich nach einigen Tagen in eine weiche, federartige Masse von schmutziggrüner Farbe verwandelten (mikroskopisch kleine Nadeln). Das Salz ist wasserfrei.

1. 0,2675 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,0545 Grm. CuO.

2. 0,3785 Grm. des Salzes gaben 0,08 Grm. CuO.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Cu$
Cu	16,26	16,95	16,97

1. 7,548 Grm. bei 21° gesättigter Lösung gaben 0,1205 Grm. trocknen Salzes und 0,0255 Grm. CuO.

2. 5,4865 Grm. bei 23,5° gesättigter Lösung gaben 0,1215 Grm. trocknen Salzes und 0,0256 Grm. CuO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 21° 1,59 Theile und bei 23,5° 2,21 Theile wasserfreien Salzes.

Bei langsamem Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält man das Kupfersalz in Form einer körnigen, grünen Masse, welche sogar unter dem Mikroskope keine Krystallisation zeigt. Das im Exsiccator getrocknete Salz verliert bei 110° an Gewichte; jedoch erhielt ich keine constanten Zahlen.

1. 0,2815 Grm. bei 110° getrockn. Salzes gaben 0,059 Grm. CuO
2. 0,2885 „ „ 110° „ „ „ 0,0495 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Cu$
Cu	16,74	16,56	16,97

Löslichkeit des Kupfersalzes in 90 procent. Alkohol:

2,053 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen 0,2475 Grm. des Salzes und 0,0521 Grm. CuO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 12,05 Theile wasserfreien Salzes.

Diallyloxalsaures Cadmium scheidet sich aus wässriger Lösung in traubenartigen Aggregaten ab, welche unter dem Mikroskope aus radial gruppirten Nadeln bestehen, die concentrische Schichten bilden.

1. 0,2892 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,012 Grm. H_2O.
2. 0,301 „ „ „ „ „ 110° 0,013 „ „
3. 0,2772 „ „ trocknen Salzes gaben 0,0835 „ CdO.
4. 0,2880 „ „ „ „ „ 0,0881 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H_2O	4,14	4,31	—	—
Cd	—	—	26,33	26,70

Berechnet für:

$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Cd+H_2O$;	$[C(C_3H_5)OHCOO]_2Cd$
4,09	—
—	26,54

Löslichkeit des Cadmiumsalzes in Wasser:

1. 1,6255 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben 0,282 Grm. wasserfreies Salz und 0,0848 Grm. CdO.

2. 1,25 Grm. bei 22,5° gesättigter Lösung gaben 0,2145 Grm. wasserfreien Salzes und 0,0645 Grm. CdO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 16,73 Theile und bei 22,5° 17,16 Theile wasserfreien Salzes.

Bei langsamem Abdampfen der alkoholischen Lösung erhielt man das Salz in Krystallen (unter dem Mikroskope lange, sternartige Gruppen bildende Nadeln). Es enthielt 1 Mol. Wasser, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

1. 0,3545 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,014 Grm. H_2O.
2. 0,2965 „ „ „ „ „ 110° 0,015 „ „
3. 0,3405 „ „ trocknen Salzes gaben 0,1025 „ CdO.
4. 0,2850 „ „ „ „ „ 0,0855 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H_2O	3,95	3,87	—	—
Cd	—	—	26,81	26,24

Berechnet für:

$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Cd+H_2O$;	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Cd$
4,09	—
—	26,54

Löslichkeit des Salzes in Alkohol (90%):

1,7505 Grm. bei 21° gesättigter Lösung gaben 0,1122 Grm. CdO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 21° 21,12 Theile wasserfreien Salzes.

Diallyloxalsaures Zink wurde durch Sättigen der Säure mit $ZnCO_3$, sowie durch Fällen des diallyloxalsauren Ammoniums mit $ZnSO_4$ dargestellt. Das nach der ersten Methode bereitete Salz scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Gestalt einer Kruste ab.

1. 0,4536 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,0295 Grm. Wasser.
2. 0,4240 „ „ trocknen Salzes gaben 0,0900 „ ZnO.

	Gefunden: 1.	2.
H_2O	6,50	—
Zn	—	17,02

	Berechnet für: $[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$,	$[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Zn$
	6,71	—
	—	17,38

Löslichkeit des Zinksalzes in Wasser:

2,06 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben 0,001 Grm. ZnO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 0,28 Theile wasserfreien Salzes. Das Salz ist in Alkohol auch sehr schwer löslich.

Das durch Fällen erhaltene Zinksalz erscheint in weissen grossen Flocken (unter dem Mikroskope kleine Kügelchen). Das Salz ist wasserfrei.

1. 0,3835 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,071 Grm. ZnO.
2. 0,2798 Grm. desselben Salzes gaben 0,0623 Grm. ZnO.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für: $[C(C_3H_5)_2OHCOO]_2Zn$
Zn	17,16	17,88	17,33

3,1520 Grm. bei 20° gesättigter, alkoholischer Lösung (90% nach Tralles) gaben 0,0030 Grm. ZnO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 20° 0,48 Theile wasserfreien Salzes.

Das Verhalten des diallyloxalsauren Aethyls gegen Brom. Auf ein Molekül des Aethers wurden etwas mehr als vier Atome Brom genommen. Die ätherische Lösung des diallyloxalsauren Aethyls vereinigt sich mit Brom, besonders beim Zugiessen der ersten Hälfte, mit grosser Energie. Das Bromür wurde im Vacuum über ungelöschten Kalk und Schwefelsäure gestellt.

Die Wägung ergab folgende Resultate:

Aether	5,880	Grm.
Quantität des angewandten Broms . . .	11,0000	„
„ „ gebundenen „	10,6025	„
Berechnet für die Verbindung $C_{10}H_{16}Br_4O_3$	10,2260	„

Die Analysen dieser Bromverbindung ergaben folgende Zahlen:

1. 0,8535 Grm. der Substanz gaben 1,2635 Grm. AgBr.
2. 0,6985 „ „ „ „ 1,0295 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_{16}Br_4O_3$
Br	62,98	62,70	63,49

Hieraus folgt, dass der Aether vier Atome Brom gebunden hat.

Das Bromür stellt eine dicke, durchsichtige, bräunlichgelbe Flüssigkeit dar, welche auch bei starker Abkühlung nicht erstarrte.

Verhalten der Diallyloxalsäure gegen Chlorwasserstoff. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit HCl unter Abkühlung gesättigt, und das Gemisch mit Aether ausgezogen. Beim Stehen über H_2SO_4 und CaO wurde eine dicke Flüssigkeit von Syrupconsistenz erhalten, die in der Kälte nicht erstarrte.

1. 0,6203 Grm. der Substanz gaben 0,7770 Grm. AgCl.
2. 0,5290 „ „ „ „ 0,6511 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C(C_3H_5Cl)_2OHCOOH$
Cl	30,97	30,48	31,00

Die erhaltenen Resultate lassen sich also auf ein Verbindung der Diallyloxalsäure mit 2 Mol. HCl zurückführen.

Die Verbindung der Diallyloxalsäure mit Brom erhält ein besonderes Interesse nach den von Fittig veröffentlichten Arbeiten über die sogenannte Lactone, welche aus den Produkten der Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf ungesättigte Säuren sich darstellen lassen. Um die Frage zu entscheiden, ob in der Verbindung der Diallyloxalsäure mit Brom eine dem bei der Verbindung

der Diallylessigsäure mit Brom von Hjelt[1]) erhaltenen Lakton analoge Substanz enthalten ist, wurde von mir die Prüfung des Verhaltens der Diallyloxalsäure gegen Brom folgendermaassen ausgeführt. In die Lösung von 3,443 Grm. der Diallyloxalsäure in Aether wurde bei gehöriger Abkühlung Brom eingetröpfelt (auf 1 Mol. der Säure wurden etwas mehr, als 4 Atome Br genommen) und im Vacuum über H_2SO_4 und CaO stehen gelassen. Die letzte Wägung ergab, dass 3,443 Grm. der Säure 6,2 Grm. Brom gebunden hatten (nach der Berechnung für die Verbindung $C_8H_{12}Br_4O_2$ 7 Grm. Br.). Das gebildete Produkt zerfällt partiell unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Bei der Bestimmung des Broms in diesem Produkte wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,4755 Grm. der Substanz gaben 0,7852 Grm. AgBr.
2. 0,5064 „ „ „ „ 0,7805 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:	
	1.	2.	$C_8H_{12}Br_4O_2$,	$C_8H_{11}Br_3O_2$
Br	65,78	65,58	67,22	60,60

Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen, mit Aether ausgezogen und nach Abdampfen des Aethers im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO gestellt. Bei der Bestimmung des Broms im erhaltenen krystallinischen Produkte wurden dem vorausgesetzten Tribromoxylacton entsprechende Resultate erhalten:

1. 0,4865 Grm. der Substanz gaben 0,6884 Grm. AgBr.
2. 0,5125 „ „ „ „ 0,7195 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_8H_{11}Br_3O_2$
Br	60,2	59,72	60,75

Das Produkt reagirt neutral, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die aus Aether zweimal umkrystallisirte Substanz bildet mikroskopische, kleine Nadeln, welche bei 42°—43° schmelzen und bei 30° wieder erstarren. Das Produkt reagirt mit kohlensaurem Natron langsam und schwach.

[1]) Ann. Chem. 216, 73.

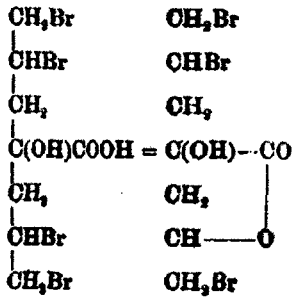
Nach fünfstündigem Kochen von 5 Grm. des Bromürs mit 10 Grm. in wenig Wasser gelöstem kohlensauren Natron entwickelte sich eine geringe Menge von CO_2 und das Bromür blieb fast ungelöst.

Die Brombestimmung in dem ungelösten Produkte ergab 54,80% Brom (0,8475 Grm. der Substanz gaben 1,098 Grm. AgBr).

Ueber das Verhalten des Lactons gegen schwaches und starkes Aetzkali erhielt ich leider keine bestimmten Resultate. Der im KHO (20 Grm. KHO und 200 Grm. H_2O) nach zwei Tagen beim Schütteln bei 35° gelöste Theil des Lactons wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Nach Abdampfen des Aethers hinterblieb ein bräunlich-gelbliches Produkt, welches 38,23% Br enthielt. (0,6657 Grm. der Substanz gaben 0,5983 Grm. AgBr). Starke wässrige Lösung von KHO nahm das Lacton vollständig auf, wobei sich die Mischung erwärmte. Nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether konnten nur Spuren einer Säure erhalten werden. Um das Hauptprodukt der Reaction zu isoliren, wurde das Gemisch mit KHO neutralisirt, zur Trockne abgedampft und in heissem Alkohol gelöst. Nach Ausscheidung des Bromkaliums hinterblieb eine dicke Flüssigkeit. Die letztere wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, und der Niederschlag mit H_2S behandelt. Die wässrige Lösung wurde vom Ag_2S abfiltrirt und abgedampft, wobei eine in gelblichen Nadeln krystallisirende Säure resultirte, die unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff partiell zerfiel. Die Brombestimmung dieser Säure ergab 26,20% (0,6578 Grm. gaben 0,4053 Grm. AgBr). Die erhaltene Menge des Produkts war aber zu gering, um eine eingehendere Untersuchung vorzunehmen.

Zwar ist die Einwirkung von KHO auf Tribromoxylacton nicht näher untersucht worden, dennoch kann als erwiesen betrachtet werden, dass die Reaction von Brom mit Diallyloxalsäure, gleich wie bei der Diallylessigsäure vor sich geht, nämlich: dass sich zuerst ein Additionsprodukt — Tetrabromdiallyloxalsäure und dann, durch

Abspaltung von Bromwasserstoff, ein Tribromoxylacton nach folgender Gleichung gebildet hat.



Ueber die Umwandlung der Diallyloxalsäure in Diallylessigsäure.

Bei Reduction der Diallyloxalsäure wurde anfangs durch Einwirkung von Jodwasserstoff Joddiallylessigsäure erhalten, welche sodann mit Natriumamalgam behandelt wurde. Die Bedingung zur grösseren Ausbeute an dem Jodprodukt besteht in längerem Stehen eines Gemisches der Diallyloxalsäure mit wässrigem rauchendem Jodwasserstoff: 17 Grm. Diallyloxalsäure und 45 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure gaben bei fünftägigem Stehen 24 Grm. krystallinischen Produktes.

0,7026 Grm. dieser Substanz gaben 0,6201 Grm. AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $C(C_3H_4)_2JCOOH$
J	47,69	47,74

Die Krystalle dieser Säure waren gelblich gefärbt; sie sind unlöslich in Jodwasserstoffsäure und Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die alkoholische Lösung dieser Säure wurde mit Natriumamalgam unter Zusatz von H_2SO_4 oder besser unter Zusatz von HCl behandelt, wobei ein angenehmer Geruch bemerkt wurde. Die von dem ausgeschiedenen Quecksilber befreite Flüssigkeit wurde mit KOH verseift und nach Abdestilliren des Spiritus mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen. Das übergehende Oel wurde mit Aether aus dem wässrigen Destillate ausgezogen

und nach Entfernen des Aethers über H_2SO_4 getrocknet und dann fractionirt, wobei als Hauptportion eine Fraction von dem Siedepunkte 220°—230° erhalten wurde. Diese Portion wurde in Calciumsalz mittelst $CaCO_3$ übergeführt, wobei sich das Salz in dünnen Blättchen aus der wässrigen Lösung ausschied.

Die Analysen des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben folgende Resultate:

1. 0,2301 Grm. des Salzes gaben 0,0863 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,1967 „ „ „ „ 0,0746 „ „
3. 0,5942 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 1,1047 Grm. CO_2, 0,3791 Grm. H_2O und 0,1655 Grm. $CaCO_3$. Nach dem Glühen des $CaCO_3$ mit Schwefelsäure bekam ich 0,2219 Grm. $CaSO_4$. Addirt man die berechnete Quantität der CO_2 aus $CaCO_3$ zu der bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO_2, so erhält man 1,1775 Grm. CO_2.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$[C(C_3H_5)_2HCOO]Ca + 2H_2O$
C	—	—	54,07	54,23
H	—	—	7,08	7,34
Ca	11,03	11,15	11,14 (10,98)[1]	11,29

Das Silbersalz wurde durch Fällung der wässrigen Lösung des Calciumsalzes mit $AgNO_3$ bereitet. Der weisse Niederschlag ist genügend lichtbeständig und besteht aus kleinen Blättchen, welche unter dem Mikroskope aus fächerartig vertheilten, feinen Nadeln zusammengesetzt sind.

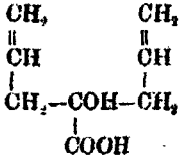
1. 0,2048 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0891 Grm. Ag.
2. 0,1924 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0836 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C(C_3H_5)_2HCOOAg$
Ag	43,50	43,38	43,72

In Anbetracht aller oben angeführten Thatsachen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die von mir erhaltene Säure mit der von Wolf[2]), Reboul[3]), sowie

[1]) Die eingeklammerte Zahl ist aus dem $CaSO_4$ berechnet.
[2]) Ann. Chem. **201**, 45.
[3]) Compt. rend. **84**, 1233.

Conrad und Bischoff[1]) erhaltenen Diallylessigsäure identisch ist. Da die Constitution der Diallylessigsäure auf Grund ihrer Bildungsweise und ihrer Oxydationsreactionen vollständig festgestellt ist, so muss die Diallyloxalsäure auch der Analogie nach folgende Constitutionsformel haben:



Die bei der Oxydation der Diallyloxalsäure erhaltenen Resultate werden nach genauerer Untersuchung veröffentlicht werden.

---

32. Ueber die Darstellung von Oxalsäureäther;

von

E. Schatzky.

Bei Vergleichung der Ausbeute des von mir nach verschiedenen Methoden dargestellten Oxaläthers wurden nach der Methode von **Kekulé** 17,46% — nach der von **Mitscherlich** — 23,60% und nach der von **Löwig** — 33,4% der berechneten Menge erhalten.

Bekanntlich wird nun bei der **Löwig**'schen Methode, neben dem Oxalsäureäther auch noch Ameisensäureäther erhalten, welcher letztere nach der Meinung von **Cahours** und **Demarçay**[2]) durch Zersetzung des anfänglich gebildeten sauren Oxaläthers entsteht.

$$C_2H(C_2H_5)O_4 + C_2H_5OH = H_2O + C_2(C_2H_5)_2O_4,$$
$$C_2H(C_2H_5)O_4 = CO_2 + CH(C_2H_5)O_2.$$

[1]) Ann. Chem. **204**, 173.
[2]) Bull. **27**, 510.

Danach soll die Ausbeute des neutralen Aethers abhängig sein von der Menge des sauren Aethers, und die Bildungsbedingung des letzteren am günstigsten sein, wenn man die alkoholische Lösung der Oxalsäure einige Stunden bei 65°—70° stehen lässt und dann abdestillirt.

Da bei der Darstellung des Oxaläthers nach der Löwig'schen[1]) Methode die Einwirkung des Alkohols auf Oxalsäure meiner Ansicht nach aber nicht anhaltend genug ist und nur bei der Destillation des Gemisches dieser Substanzen vor sich geht, so wurde von mir in der Löwig'schen Methode folgende Abänderung vorgenommen. 825 Grm. der getrockneten Oxalsäure und 825 Grm. 97 procentiger Alkohol wurden in einer Retorte mit aufrechtem Kühler vier Stunden lang gekocht. Das Gemisch wurde bis zum Steigen des Quecksilbers im Thermometer bis auf 110° abdestillirt, darauf eine dem Gewichte des Destillates entsprechende Menge Alkohol (von derselben Stärke) in die Retorte gethan, das Gemisch wieder mit aufrechtem Kühler vier Stunden lang gekocht und dann der Destillation unterworfen. Bis 145° stieg das Quecksilber im Thermometer langsam; von 145° an fing Ameisensäureäther rasch überzugehen. Bei 157° endete die Destillation dieses Aethers. Das Feuer wird dann verstärkt, und möglichst rasch der Oxaläther abdestillirt. Aus der oben angegebenen Menge der Oxalsäure wurden 750 Grm. Oxaläther vom Siedepunkte 180°—190°, entsprechend 56,08% und 110 Grm. Ameisensäureäther, entsprechend 13,33%, erhalten. Die grössere Ausbeute des Oxaläthers in dem Löwig'schen Verfahren gründet sich wahrscheinlich darauf, dass beim Kochen des Gemisches in einem Kolben mit aufrechtem Kühler die Einwirkung der Oxalsäure auf den Alkohol bedeutend anhaltender ist.

[1]) Dies. Journ. 83, 129.

Ueber Halogenüberträger;

von

Lothar Meyer.

Im Septemberhefte dieser Zeitschrift, S. 264, beschäftigt sich Herr C. Willgerodt mit den Untersuchungen über Halogenüberträger, welche ich seit einer Reihe von Jahren durch verschiedene meiner Assistenten und Schüler, Aronheim, Page, Schaufelen, Schwalb, habe ausführen lassen[1]) und welche auch jetzt noch im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Herr Willgerodt hat fast alle von Page untersuchten Stoffe nochmals geprüft, jedoch meist mit der von ihm vorgeschlagenen, oft bequemen Aenderung[2]), dass er statt der Chloride die isolirten Elemente anwandte, die dann erst bei der Operation ihre Halogenverbindungen bilden. Seine Ergebnisse sind mit den unseren in Uebereinstimmung, abgesehen davon, dass er Schwefel, Zinn und Wismuth für Chlorüberträger erklärt, während Page deren Chloride unbrauchbar fand.[3]) Ausser diesen Stoffen sind nach Willgerodt noch Gold und Tellur, die Page nicht untersuchte, wirksame Chlorüberträger.

Wenn demnach in den experimentellen Ergebnissen bis auf wenige Punkte Uebereinstimmung herrscht, so kann ich nicht umhin, einigen theoretischen Betrachtungen, die Herr Willgerodt an seine Versuche knüpft, zu widersprechen.

Ueber die Beziehungen, welche zwischen der Fähigkeit, als Chlorüberträger zu wirken, und der Grösse der Atomgewichte bestehen mögen, zu streiten, würde mir verfrüht erscheinen; doch sind einige der Sätze, welche Herr

---

[1]) Die Literatur s. bei Scheufelen, Ann. Chem. 231, 152.

[2]) Dies. Journ. [2] 31, 539.

[3]) Ann. Chem. 225, 199; etwas ausführlicher: Inaug.-Diss. 1883, S. 9 u. 14.

Willgerodt in dieser Richtung aufstellt, nicht haltbar. Er sagt z. B. (S. 287): „Die Halogenübertragung der Elemente ist zum Theil eine Function ihrer Atomgewichte, und sobald sie in einer natürlichen Gruppe mit einem Elemente von bestimmtem Atomgewichte begonnen hat, scheint diese Eigenschaft auch den folgenden Gliedern mit höheren Atomgewichten eigen zu sein, wenn dieselben die zur Uebertragung erforderlichen Verbindungsformen zu bilden vermögen.“ Dies trifft nicht zu; denn das Wolfram bildet dieselben Verbindungsformen wie das Molybdän, ist aber kein Chlorüberträger. Ebenso ist Wismuth nach Page kein, nach Willgerodt ein wenig wirksamer Chlorüberträger, das Antimon ein vorzüglicher. Auch scheint es mir sehr gewagt, aus der Thatsache, dass Aluminium und Thallium diese Eigenschaft besitzen, zu folgern, dass sie sämmtlichen Gliedern der beiden Gruppen Al, Sc, Y, La, Yb und Ga, In, Tl zukomme; denn nach den bisherigen, allerdings lückenhaften Beobachtungen, hat in jeder Gruppe, in welcher Ueberträger vorkommen, meist nur ein einziges Element diese bemerkenswerthe Eigenschaft in hervorragendem Grade, so das Eisen in seiner Gruppe, Jod unter den Halogenen, Molybdän in der Gruppe Cr, Mo, Wo (deren letztes Glied Ur, noch nicht untersucht wurde), Tellur in der Schwefelgruppe (denn Schwefel wirkt schlecht, Selen gar nicht).

Wichtiger als diese Speculationen erscheint mir die Frage nach dem Wesen des Vorganges der Uebertragung. Ueber dieses spricht sich am Schlusse seiner Abhandlung Herr Willgerodt dahin aus, dass er sich der von Scheufelen geäusserten Ansicht nicht anschliessen könne, vielmehr der von Page ausgesprochenen zustimme. Zwischen diesen beiden Auffassungen besteht aber gar kein Widerspruch. Page erklärte es für wahrscheinlich, dass zunächst eine Molekularaddition des Ueberträgers mit dem Kohlenwasserstoffe sich bilde, auf welche dann das freie Halogen zersetzend einwirke, und Scheufelen zeigte, dass diese Wirkung so geschieht, dass das Chlor des Ueberträgers mit dem Wasserstoffe des Kohlenwasserstoffes sich vereinigt und

beide durch je ein Atom des freien Halogens ersetzt werden. Dieses ist keine hypothetische Meinung, sondern eine experimentell bewiesene Thatsache; denn Eisenchlorid, Brom und Benzol geben Chlorwasserstoff, Eisenbromid und Brombenzol. Jod verhält sich ähnlich, doch hört hier, wie Stud. O. Schmidt kürzlich beobachtet hat, die Wirkung schon auf, nachdem eine Umsetzung gemäss der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6 + J_2 + C_6H_6 = Fe_2Cl_5J + HCl + C_6H_5J,$$

stattgefunden hat. Es sind dies meines Erachtens sehr bemerkenswerthe Thatsachen, die ich nicht gern verdunkelt sehen möchte, weshalb ich es für zweckmässig erachte, dieselben hier nochmals hervorzuheben. Herr Willgerodt bemerkt sehr zutreffend, dass unsere Kenntniss der Halogenübertragung noch nicht als abgeschlossen angesehen werden könne. Je weniger aber dies der Fall ist, desto sorgfältiger müssen wir jede erklommene Stufe der Erkenntniss festhalten, um von ihr aus weiter fortschreiten zu können.

Tübingen, October 1886.

Ueber das Verhalten des Jods zum Realgar und über das Arsenjodosulfuret;

von

R. Schneider.

Vor längerer Zeit (1860) habe ich[1]) zwei Verbindungen beschrieben, die seitdem unter den Namen Wismuth- und Antimonjodosulfuret bekannt sind und deren Zusammensetzung in den Formeln:

BiJS und SbJS

ihren einfachsten Ausdruck findet, die aber auch im Sinne der Zeichen:

BiJ_3, Bi_2S_3 und SbJ_3, Sb_2S_3

als Verbindungen von Jodwismuth, resp. Jodantimon mit den entsprechenden Sulfureten betrachtet werden können.

Diese beiden Verbindungen werden am bequemsten erhalten durch Auflösen von Wismuth-, resp. Antimonsulfuret in einem Ueberschuss der entsprechenden, bis über ihren Schmelzpunkt erhitzten Jodmetalle. Beim Erkalten der Masse krystallisiren die Jodosulfurete heraus und können durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure leicht von dem Ueberschuss der Jodmetalle, worin sie eingelagert sind, befreit werden.

Beide Verbindungen bilden, auf diese Weise erhalten, zwar kleine, aber scharf begrenzte Krystallnadeln von anscheinend derselben Form (rhombische Säulen?) aber von verschiedener Farbe: das Wismuthjodosulfuret ist stahlgrau, das Antimonjodosulfuret dunkel cochenilleroth.

Der Versuch, auf analoge Weise die entsprechende Arsenverbindung darzustellen, lieferte kein befriedigendes Resultat. Erhitzt man nämlich Dreifach-Schwefelarsen im Gemenge mit einem Ueberschuss von Jodarsen, so erfolgt zwar vollständige Lösung des Schwefelmetalls, aber diese Lösung erstarrt — gleichviel ob schnell oder langsam erkaltet — zu einer vollkommen amorphen Masse, in der nicht

[1]) Ann. Phys. **110**, 147.

eine Spur von krystallinischen Ausscheidungen zu bemerken ist. — Auffallend hierbei ist nur, dass schon eine verhältnissmässig kleine Menge Schwefelarsen (1 Theil) im Stande ist, eine relativ grosse Menge Jodarsen (10 Theile und darüber) zu einer amorphen Masse erstarren zu machen.

Vom Dreifach-Schwefelarsen selbst ist ja hinlänglich bekannt, dass es nach vorangegangener Schmelzung beim Erstarren in einen vollkommen amorphen, glasigen Zustand übergeht, was bei einer Substanz, die, wie sie in der Natur (als Auripigment) vorkommt, eine so ausgezeichnet krystallinische Textur und den vollkommensten Blätterdurchgang besitzt, immerhin auffallend erscheinen muss. Noch weit auffallender aber ist es, dass schon ein relativ kleiner Zusatz von Dreifach-Schwefelarsen dem Jodarsen, das gleichfalls für sich eine so deutlich ausgesprochene Krystallisationstendenz besitzt, seinen amorphen Charakter aufzudrücken vermag.

Und doch steht diese Beobachtung nicht vereinzelt da: nach einer älteren Angabe von Hausmann[1]) wird schon durch einen mässigen Zusatz von Auripigment zu schmelzendem Realgar die Krystallisationstendenz des letzteren (das — und zwar ebensowohl das natürliche als auch das künstlich bereitete — nach den gemeinsamen Beobachtungen von Hausmann und Wöhler[2]) für sich stets krystallinisch erstarrt) vollständig vernichtet.

Es erinnert dies Verhalten des Auripigments gegen Realgar sowie gegen Jodarsen entfernt an das Vermögen der Alkalisilicate, den kieselsauren Kalk, mit dem sie im Glase verbunden sind, seiner Tendenz, krystallinisch zu erstarren, zu berauben und so der ganzen Glasmasse ihren amorphen Charakter aufzuprägen.

Befriedigendere Resultate — über die ich schon vor etwa 5 Jahren in einer vorläufigen Mittheilung[3]) kurz berichtet habe — wurden unter Anwendung von natürlichem Arsensulfür (Realgar) erhalten.

[1]) Ann. Chem. **74**, 198.
[2]) Das. 196.
[3]) Dies. Journ. [2] **23**, 486.

Erhitzt man nämlich ein inniges Gemenge von 1 Mol. (214 Theilen) Realgar und 2 At. (254 Theilen) Jod vorsichtig bei möglichst vollständig abgehaltener Luft, so erfolgt sofort die Aufnahme der ganzen Jodmenge; die Masse schmilzt, ohne dass Joddampf auftritt, sehr leicht zu einer dunkel rubinrothen bis rothbraunen Flüssigkeit, die während des Erkaltens zuerst zähflüssig wird, bald aber zu einer glasigen, vollkommen amorphen Substanz erstarrt. Es ist hierbei gleichgültig, ob die Erkaltung schnell oder langsam stattfindet: die erstarrte Masse erscheint stets von völlig amorpher Beschaffenheit.

Der Erfolg ist übrigens, wie wohl kaum anders zu erwarten war, ganz derselbe, wenn anstatt des natürlichen auf künstlichem Wege (durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel) bereitetes Arsensulfür angewendet wird.

Da die so bereitete Substanz beim Erhitzen kein Jod verliert, da sie ferner an siedenden Schwefelkohlenstoff und an siedendes Chloroform (in welchen Flüssigkeiten sie übrigens ganz unlöslich ist) keine Spur Jod abgiebt, so ist klar, dass sie das Jod wirklich chemisch gebunden enthält. Hieraus aber und aus dem Gewichtsverhältniss, in dem sich das Jod mit den Elementen des Realgars verbunden hat, ergiebt sich, dass die hier in Rede stehende Substanz, wenngleich sie nur im amorphen Zustande erhalten werden kann, als eine wahre, nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte chemische Verbindung betrachtet werden muss. Sie kann mit Recht als Arsenjodosulfuret bezeichnet werden und sie stellt sich demnach den beiden Eingangs erwähnten Verbindungen, dem Wismuth- und Antimonjodosulfuret, als Analogon an die Seite. Für ihre Zusammensetzung wird es, da sich dieselbe ohne Weiteres aus den Daten der Synthese ergiebt, kaum noch besonderer Belege bedürfen. (S. darüber weiter unten.) Dieselbe ist ausgedrückt durch folgende Zahlen:

As = 75	. . . .	32,06 % Arsen
J = 127	. . . .	54,27 „ Jod
S = 32	. . . .	13,67 „ Schwefel.

Der einfachste formularische Ausdruck für die Zusammensetzung der neuen Verbindung würde demnach dieser sein: AsJS und es könnte demzufolge die Bildung der letzteren als auf einer einfachen Addition des Jods zu den Elementen des Realgars beruhend angesehen werden. Wie sehr sich aber auch diese Anschauungsweise durch Einfachheit empfehlen mag, so scheint sie mir doch nicht ganz einwandfrei zu sein.

Zunächst hat es nicht eben viel Wahrscheinlichkeit für sich, dass aus der directen Addition zweier Stoffe, die wie Realgar und Jod nach dem Schmelzen stets krystallinisch erstarren, ein völlig amorpher Körper hervorgehen sollte. Ganz abgesehen hiervon aber befindet sich die Formel AsJS mit der Bildung, den Eigenschaften und dem Verhalten der fraglichen Substanz (s. darüber weiter unten) weit weniger im Einklang als die Formel AsJ_3, As_2S_3, welche den in Rede stehenden Körper als eine Verbindung von Jodarsen mit Dreifach-Schwefelarsen erscheinen lässt.

Zu Gunsten dieser letzteren Formel spricht unter Anderem der Umstand, dass die qu. Verbindung mit Leichtigkeit auch dann erhalten wird, wenn man 3 Theile Jodarsen und 1,6 Theil Dreifach-Schwefelarsen zusammenschmilzt, welches Verhältniss nahezu gleichen Molekülen beider Stoffe entspricht. Die auf diese Weise erhaltene Substanz gleicht in der That hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens vollkommen derjenigen, die beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. Realgar mit 2 At. Jod erhalten wird.

Ferner scheint der amorphe Zustand der Verbindung darauf hinzuweisen, dass dieselbe Dreifach-Schwefelarsen als näheren Bestandtheil enthält; nach dem oben besprochenen Verhalten des letzteren gegen Jodarsen ist es keineswegs unwahrscheinlich, dass dasselbe auch im vorliegenden Falle den amorphen Charakter der Verbindung bedingt.

Ich bin hiernach und mit Rücksicht auf das sonstige, weiter unten zu besprechende Verhalten des Arsenjodosulfurets geneigt, der Formel AsJ_3, As_2S_3 vor dem einfacheren Ausdruck AsJS den Vorzug einzuräumen. Demnach wäre die Bildung dieser Verbindung nicht als ein Act einfacher

Addition aufzufassen, vielmehr dürfte dieselbe auf eine Zersetzung im Sinne der Zeichen:

$$3\,As_2S_2 + 6\,J = 2(AsJ_3, As_2S_3)$$

zurückzuführen sein.

Die Eigenschaften und das Verhalten der Verbindung sind folgende:

Sie bildet eine vollkommen amorphe, glasige Masse von muschligem Bruch und dunkel rubinrother bis rothbrauner Farbe; das Pulver derselben ist mennigroth. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, erfährt sie keine wesentliche Veränderung.

Bei etwa 100° fängt sie an zu erweichen, darüber hinaus erhitzt, wird sie dünnflüssig; bei weiter gesteigerter Hitze kommt sie endlich, ohne dass Joddampf in bemerkenswerther Menge auftritt, ins Sieden und lässt sich destilliren, doch nicht — wie ich zur Berichtigung einer in meiner vorläufigen Mittheilung aus dem Jahre 1881 (l. c.) gemachten irrthümlichen Angabe hier bemerken will — ohne eine partielle Zersetzung zu erfahren. Wiederholte Versuche haben nämlich gezeigt, dass, wenn man die Verbindung der Destillation unterwirft, nur das in der mittleren Periode der Destillation Uebergehende unzersetztes Jodosulfuret ist, dass dagegen der erste Theil des im Retortenhalse erstarrenden Destillats vorwiegend aus Jodarsen besteht, dem nur eine geringe Menge unzersetzten Jodosulfurets beigemengt ist, während der zuletzt übergehende, zu einer rubinrothen glasigen Masse erstarrende Theil des Destillats weit mehr Schwefelarsen als Jodarsen enthält. Als Beweis hierfür mögen die folgenden Zahlen dienen:

1. 0,410 Grm. des zuerst übergegangenen Destillats gaben bei der Analyse 0,610 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,394 Grm. Jodarsen.

2. 0,398 Grm. des letzten Destillats gaben 0,130 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,084 Grm. Jodarsen.

Arsenjodosulfuret	Versuch:	
enthält in 100 Theilen:	erstes Destill.	letztes Destill.
64,97 % AsJ_3	96,10 %	21,10 %
35,03 „ As_2S_3	3,90 „ (Diff.)	78,90 „ (Diff.)
100,00 %		

In kaltem wie in heissem Alkohol, ebenso in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist das Arsenjodosulfuret vollkommen unlöslich. Auch von Jodäthyl und Amylalkohol wird es nicht in bemerkenswerther Menge gelöst.

Von kaltem Wasser wird es nur wenig verändert, an heisses Wasser dagegen giebt es langsam Jodarsen ab, zugleich tritt etwas Jodwasserstoffsäure in Lösung, die den heissen Auszügen schwach saure Reaction ertheilt. Anfangs wird mehr, allmählich immer weniger Jodarsen ausgezogen, doch ist es schwer, den Endpunkt der Reaction zu erreichen. Daher hat denn auch wohl der Rückstand keine ganz constante Zusammensetzung. Ein solcher, der nur noch Spuren von Jodarsen an siedendes Wasser abgab, zeigte bei der Analyse noch einen Gehalt von 45 % Jod. Einer Verbindung von der Formel $2AsJ_3, 3As_2S_3$ würden 46 % Jod entsprechen. — Der mit siedendem Wasser erschöpfte Rückstand ist von dunkelgelber Farbe.

Von Salzsäure wird das Arsenjodosulfuret nur schwach und langsam angegriffen, etwas kräftiger von siedender Salpetersäure, wobei Joddämpfe auftreten, und von Königswasser, im letzteren Falle unter Bildung von Chlorjod. Auch siedende conc. Schwefelsäure macht Jod frei, zugleich tritt neben etwas Schwefel auch schweflige Säure auf. In allen diesen Fällen ist die Einwirkung indess eine nicht besonders energische, da das Jodosulfuret unter den siedenden Säuren zu einer Flüssigkeit von dickköliger Consistenz schmilzt und daher nur oberflächlich von denselben angegriffen wird.

Von Kalilauge ebenso wie von Ammoniak wird die Verbindung leicht und vollständig zu einer farblosen oder schwach gelblichen Flüssigkeit aufgelöst. In dieser Lösung bewirken verdünnte Säuren, ohne dass eine Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet, eine gelbe, flockige Fällung von Dreifach-Schwefelarsen, während der ganze Jod- und $^1/_3$ vom Arsengehalt in Lösung bleiben. Die Reaction verläuft demnach wohl im Sinne folgender Gleichungen:

$$AsJ_3, As_2S_3 + 8KHO = 8KJ + 2(KAsO_2) + K_3AsS_3 + 4H_2O;$$

und daraus bei Zusatz einer verdünnten Säure:

$$3KJ + 2(KAsO_2) + K_3AsS_3 + 8HCl = 8KCl + AsJ_3 + As_2S_3 + 4H_2O.$$

Mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, färbt sich das Arsenjodosulfuret sofort dunkel, allmählich schwarzbraun, was auf der Bildung von Schwefelsilber (neben Jodsilber) beruht, doch dauert es ziemlich lange, ehe unter diesen Umständen die Zersetzung eine vollständige wird. Weit schneller vollzieht sich dieselbe, wenn man das gepulverte Jodosulfuret mit einer ammoniakalischen Silberlösung übergiesst oder noch besser, wenn man die Auflösung desselben in Ammoniak mit einer ammoniakalischen Silberlösung im Ueberschuss versetzt; im letzteren Falle wird sofort der ganze Schwefel- und Jodgehalt (an Silber gebunden) gefällt, während arsenigsaures Silber im Ueberschuss von Ammoniak gelöst bleibt. Die Reaction vollzieht sich daher allem Anschein nach im Sinne folgender Zeichen:

$$AsJ_3, As_2S_3 + 6Ag_2O = 3AgJ + 3Ag_2S + 3(AgAsO_2).$$

Um im Wege des Versuchs zu ermitteln, ob die Reaction wirklich einen dieser Zersetzungsgleichung entsprechenden Verlauf nehme, wurden 0,402 Grm. der Verbindung in Ammoniak gelöst, mit einer ammoniakalischen Auflösung von Silbernitrat bis zur vollständigen Ausfällung versetzt und darauf der Flüssigkeit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction zugefügt. Der schwarzbraune, aus einem Gemenge von Schwefelsilber und Jodsilber bestehende Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und nach vollständigem Auswaschen bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug 0,830 Grm.

Der getrocknete Niederschlag wurde darauf behufs Zersetzung des Schwefelsilbers mit Salpetersäure digerirt, dem Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff der beigemengte Schwefel entzogen und das zurückbleibende Jodsilber nach dem Trocknen gewogen. Es wurden 0,406 Grm. davon gefunden.

Obige Zersetzungsgleichung erfordert			
für 0,402 Grm. Substanz:			Gefunden:
0,8298 Grm.	$AgJ + Ag_2S$		0,830 Grm.
darin 0,4037 „	AgJ		0,406 „

Die für Schwefelsilber und Jodsilber gefundenen Werthe bieten zugleich eine willkommene Controle für die oben angegebene procentische Zusammensetzung des Arsenjodosulfurets.

Berechnet nach AsJ_3, As_2S_3:	Gefunden:
32,06 % Arsen	—
54,27 „ Jod	54,57 %
13,67 „ Schwefel	13,60 „

Ich glaube, dass das im Vorstehenden besprochene Gesammtverhalten der neuen Verbindung, ganz besonders aber ihr Verhalten gegen Ammoniak und Kali, sowie gegen ammoniakalische Silberlösung sich mit der Formel

$$AsJ_3, As_2S_3$$

in durchaus befriedigender Uebereinstimmung befindet.

Es wird hiernach gerechtfertigt erscheinen, wenn ich mich schon in meiner diesen Gegenstand betreffenden vorläufigen Mittheilung (l. c.) zu Gunsten dieser Formel ausgesprochen habe.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reaction, wenn man eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf Realgar wirken lässt. Verfährt man dabei so, dass man das Realgarpulver in einer verschliessbaren Flasche mit der 15—20 fachen Menge Schwefelkohlenstoff übergiesst und allmählich Jod in kleinen Mengen einträgt, so verschwindet — namentlich wenn man die Action durch häufiges Umschütteln des Gefässes unterstützt — die purpurrothe Farbe, die das Jod anfangs dem Schwefelkohlenstoff ertheilte, ziemlich schnell und die Flüssigkeit nimmt eine bräunlichgelbe Farbe an. Eine bemerkbare Temperaturerhöhung tritt bei dieser Reaction nicht ein.

Fährt man — indem man die Schwefelkohlenstoffmenge allmählich bis auf das Dreifache der ursprünglich angewandten erhöht — mit dem Eintragen des Jods fort, so wiederholen sich diese Erscheinungen, zugleich verringert sich die Menge des Realgars mehr und mehr, und die Lösung färbt sich in dem Maasse, wie die Reaction fort-

schreitet, immer dunkler, behält aber, solange noch Realgar vorhanden ist, eine rein braune Farbe. Um das Realgar völlig zum Verschwinden zu bringen, gebraucht man auf 1 Mol. desselben nahezu 6 At. Jod.

Ueberlässt man die so erhaltene Lösung, nachdem sie durch schnelle Filtration völlig geklärt worden ist, der Verdunstung, so erhält man zunächst reiche Anschüsse von schön krystallisirtem Jodarsen, theils und vorwiegend hexagonale Tafeln, theils Rhomboëder in Combination mit der geraden Endfläche. Die späteren Anschüsse pflegen weniger deutlich krystallisirt zu sein, besitzen auch eine etwas dunklere und weniger reine Farbe. Dem letzten Anschuss sind stets zahlreiche, oft zu büschelförmigen Gruppen aneinandergereihte Schwefelkrystalle in Form dünner, langer Prismen beigemengt.

Hiernach vollzieht sich die Einwirkung des Jods auf das Realgar unter den oben angedeuteten Bedingungen im Sinne der Zeichen:

$$As_2S_2 + J_6 = 2AsJ_3 + S_2.$$ [1])

Es ändert am Verlaufe dieser Reaction nichts, wenn man auf 1 Mol. Realgar mehr als 6 At. Jod anwendet: der Ueberschuss des letzteren bleibt, ohne sich mit dem aus der Zersetzung des Realgars herrührenden freiem Schwefel zu verbinden, ausser Action, der zunächst braunen Lösung die für freies Jod charakteristische, ins Purpurrothe getönte Farbe ertheilend. — Eine solche Lösung liefert, besonders gegen das Ende der Verdampfung, Krystallanschüsse, die durch mechanisch beigemengtes Jod dunkel gefärbt sind,

[1]) Da bei dieser Reaction für je 1 Thl. Realgar nahezu 4,5 Thle. Jodarsen entstehen und da von dem letzteren 1 Thl. etwa 14 Thle. Schwefelkohlenstoff von mittlerer Temperatur zu seiner Lösung gebraucht, so ist es eben nothwendig, bei fortschreitender Reaction die Menge des Schwefelkohlenstoffs allmählich in dem Maasse zu erhöhen, dass das entstehende Jodarsen stets hinreichendes Lösungsmittel findet. Wird diese Vorsichtsmassregel versäumt, so scheidet sich vor der Zeit ein Theil des Jodarsens als feines Krystallpulver aus, das, indem es noch unzersetztes Realgar umhüllt, den Verlauf der Reaction in unbequemer Weise verlangsamen kann.

die sich aber, nachdem das letztere bei mittlerer Temperatur davon abgedunstet ist, wieder als Gemenge von Jodarsen und Schwefel erweisen.

Diese Erscheinungen haben nichts Befremdliches, wenn man sich erinnert, dass die Affinität des Jods zum Schwefel eine nur sehr schwache ist, — so schwach, dass den Verbindungen beider Stoffe der Jodgehalt schon durch die gewöhnlichen Lösungsmittel des Jods, z. B. durch Alkohol allmählich ganz entzogen wird.

Schliesslich möge bemerkt werden, dass auch, wenn man Realgar und Jod im Verhältniss von $As_2S_2 : 6J$ ganz vorsichtig zusammenschmilzt, im Wesentlichen nur Jodarsen und Schwefel als Zersetzungsprodukte erhalten werden. Das innige Gemenge beider Stoffe kommt bei Wasserbadwärme nur zum Sintern, schmilzt aber schon bei wenig erhöhter Temperatur zu einem dunkel rothbraunen Fluidum. Hält man dies längere Zeit auf der Temperatur, bei der es eben dünnflüssig bleibt, so liefert dasselbe beim nachherigen Erkalten eine krystallinisch-blättrige, schmutzig cochenillerothe Masse, die sich beim Lösen in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten der Lösung wieder nur als ein Gemenge von Jodarsen und Schwefel erweist.

Also auch unter diesen Umständen vollzieht sich die Einwirkung des Jods auf Realgar im Sinne der Zersetzungsgleichung:

$$As_2S_2 + J_6 = 2AsJ_3 + S_2.$$

Auf das Verhalten des Jods gegen Dreifach-Schwefelarsen sowie auf das Verhalten des Broms gegen Realgar und Auripigment werde ich bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen.

Berlin, im September 1886.

Ueber Tropfengewichte und deren Beziehung zu den Capillaritätsconstanten, und über den capillaren Randwinkel;

von

J. Traube.

(Schluss.[1])

Vergegenwärtigen wir uns zu diesem Zweck zunächst den Vorgang, welcher beim Emporsteigen einer Flüssigkeit in einer engen Röhre vor sich geht.

Bekanntlich ist es hier nach den herrschenden Capillaritätstheorien ausschliesslich die Krümmung der Meniscusoberfläche, welche bei benetzenden Flüssigkeiten das Emporsteigen derselben bedingt. Das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit ist ausschliesslich abhängig von der Grösse der anziehenden Kraft der innerhalb des Meniscus befindlichen Flüssigkeitstheilchen. Die seitlichen Glaswände der Röhre beeinflussen nach den herrschenden Theorien das gehobene Flüssigkeitsgewicht nicht, sobald der Randwirkel = 0 gesetzt wird; legt man demselben einem endlichen Werth zu, so würde die Glasfläche an derjenigen Stelle von Einfluss sein, welche in der Höhe der Meniscusoberfläche liegt.

Gehen wir hiernach zur Bildung der Tropfen über, so zeigt sich, dass dieser Vorgang in allen wesentlichen Punkten dem soeben beschriebenen entspricht.

In dem einen Falle ist es die krumme Oberfläche des Meniscus, welche die capillar erhobene Flüssigkeit trägt, im anderen Falle ist es gleichfalls die krumme Oberfläche des Tropfenmeniscus oder Tropfenwandstücks, von deren Form und Krümmung (an derselben Röhre) allein die Grösse des gehobenen Tropfengewichts abhängt.

Der einzige durchaus unwesentliche Unterschied zwischen Tropfengewicht und capillar gehobenem Flüssigkeitsgewicht besteht darin, dass beim Steigen der Flüssigkeit in einer Röhre in Folge der krummen Oberfläche des Meniscus die

[1]) Anfang dieser Abhandlung s. S. 292 ff. dieses Bandes.

Flüssigkeit von unten nach oben der Schwere entgegen aufwärts gesogen wird, während bei der Tropfenbildung kein Aufwärts- sondern Abwärtsfliessen stattfindet.

In dem einen Falle ist eine Glaswand vorhanden, welche der Theorie nach keinen Einfluss hat auf die Capillaritätsconstante, im anderen Falle, beim Tropfen, fehlt diese seitliche Glaswand. Die capillar gehobene Flüssigkeit ist demnach nichts anderes als ein Tropfen, dessen seitliche Wände nicht durch Luft, sondern durch Glas begrenzt sind. An derjenigen Stelle, an welcher das Glas von Einfluss sein könnte auf die gehobene Gewichtsmenge der Flüssigkeit, d. h. an der Berührungsstelle der Meniscusoberfläche, ist dasselbe in beiden Fällen vorhanden.

Bei dieser Auffassung erklären sich alle bisher beobachteten Thatsachen auf das einfachste.

Zunächst wurde gefunden, dass das von der Einheit der Contactlinie gehobene Tropfengewicht $\frac{G}{2r\pi}$ für die von uns angewandten Röhren A, B und C kleiner war, als die aus den Beobachtungen in sehr engen Röhren berechnete Capillaritätsconstante $\frac{rhs}{2}\alpha\cos\vartheta$, welche bekanntlich gleichfalls nichts anderes als das von der Einheit der Contactlinie capillar gehobene Flüssigkeitsgewicht darstellt.

Es zeigte sich aber ferner, dass jener Werth $\frac{G}{2r\pi}$ wächst mit abnehmendem Röhrenradius, und es fragte sich, ob nicht für engere Röhren die Gleichung $\frac{G}{2r\pi} = \alpha\cos\vartheta$ erfüllt wird.

Folgt doch auch aus der Theorie und den umfangreichen Beobachtungen von Simon[1]), Bède und Wertheim unzweifelhaft, dass nur in Capillarröhren von etwa 0,2 Mm. bis 2 Mm. Durchmesser der Werth $\alpha\cos\vartheta$ nahezu constant ist, dass derselbe aber abnimmt mit wachsendem Röhrenradius, und wächst mit der Abnahme desselben.

In der folgenden Tabelle veröffentliche ich in Col. II

[1]) Simon. Ann. Chim. [3] 32, 5.

die hauptsächlichsten von Simon aus den Steighöhen im capillaren Rohre für Wasser erhaltenen Werthe von $r \cdot \frac{h}{2} = \frac{a}{2} \cos \vartheta$ bei den in Col. I angegebenen Röhrenradien. In Col. IV finden sich die von Bède aus den Steighöhen neu berechneten Radien-Produkte $^1/_2 \left(h + \frac{r}{3}\right) r$ für die in III angegebenen Röhrenradien.

In Col. VI und VII sind daneben gestellt die von mir aus Tropfenbeobachtungen an Röhren von den in Col. III angegebenen Radien berechneten Werth $\frac{V}{2r\pi}$ und $\frac{G}{2r\pi}$. Die Beobachtungen Simon's beziehen sich auf die Temp. 0°.

Simon		Bède		Traube[1])		
I	II	III	IV	V	VI	VII
r	$\frac{rh}{2}$	r	$\left(h+\frac{r}{3}\right)\frac{r}{2}$	r	$\frac{V}{2r\pi}$	$\frac{G}{2r\pi}$
Mm.		Mm.		Mm.		
3,33	4,012	3,605	4,985	3,025	4,50	4,487
2,7	4,927	2,583	5,260	—	—	—
1,8	6,318	—	—	2,00	4,91	4,903
1,1	7,040	0,881	5,205	—	—	—
0,625	7,500	—	—	1,25	5,87	5,865
0,302	7,807	0,270	5,450	0,75	6,15	6,14
0,285	7,923	—	—	0,50	6,84	6,83
0,21	7,980	0,180	7,475	0,42	7,01	7,00
0,18	8,010	0,170	7,685	0,24	7,37	7,36
0,07	8,155	0,078	7,865	—	—	—
0,025	8,287	8,0182	7,525	—	—	—

Diese verhältnissmässig gut übereinstimmenden Werthe wurden erhalten, indem gleichfalls die Seitenflächen der Röhren vorsichtig und gut gefettet wurden. Für die ersten

---

[1]) Die Beobachtung der im Vol. 7,96 Cc. enthaltenen Tropfenzahlen, aus deren Mittelwerthen obige Werthe $\frac{G}{2r\pi}$ berechnet wurden, ergab:

	Tropfenzahl	Mittl. Tropf.
für die Röhre, deren Radien = 0,75 Mm.	274, 275	274,5
„ „ „ „ „ = 0,50 „	868, 872	870
„ „ „ „ „ = 0,42 „	432, 428	430
„ „ „ „ „ = 0,24 „	721, 704, 722	716

drei Röhren siehe die Werthe Seite 307. Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass in beiden Fällen ganz analoge Verhältnisse gelten. Es soll nicht behauptet werden, dass für denselben Röhrendurchmesser das Tropfengewicht genau gleich dem capillar gehobenen Flüssigkeitsgewicht ist; denkbar wäre es, dass die Form der Tropfen einen gewissen Einfluss ausübt, vor allem folgt auch aus den Beobachtungen Guthrie's und den meinigen [1]), dass der Einfluss der Ausflussgeschwindigkeit nicht vollständig vernachlässigt werden darf.

Wenn aber auch eine genaue Gleichheit der Werthe $\frac{rhs}{2}$ und $\frac{G}{2r\pi}$ stattfinden sollte, so wäre deshalb ein Nachweis derselben ausserordentlich erschwert, weil für Röhren mit grossen Radien zwar die Tropfengewichte sehr genau feststellbar sind, die Beobachtungsfehler bei der Steighöhenmethode aber sehr gross sein müssen, während andererseits bei kleinen Röhrenradien die Tropfenmethode nur wenig genaue Resultate liefern kann. Jedenfalls aber folgt aus obigen Tabellen, dass für enge Röhren die Gleichung $\frac{G}{2r\pi} = \alpha \cos \vartheta$ sehr angenähert erfüllt sein muss, und dass das Anwachsen der obigen Werthe mit abnehmenden Röhrenradien gleichmässig erfolgt ist.

Es wurde nun (S. 306 dieser Arbeit) der Satz gefunden, dass bei gleichen Röhrenradien die Tropfengewichte genau oder sehr angenähert proportional sind den Produkten aus Steighöhe und specifischen Gewicht, in anderen Worten dass $\frac{G}{G'} = \frac{\alpha \cos \vartheta}{\alpha' \cos \vartheta'}$.

Unter Tropfengewicht wurde verstanden das von der krummen Oberfläche des Tropfenmeniscus getragene Flüssigkeitsgewicht, während das halbe Produkt aus Steighöhe, spec. Gewicht und Röhrenradius ($= \alpha \cos \vartheta$) definirt werden konnte als die von der krummen Oberfläche des Steighöhenmeniscus getragene Flüssigkeitsmenge.

Soll daher für benetzende Flüssigkeiten in capillaren Röhren der Meniscus eine Halbkugel

[1]) J. Traube, Ber. 19, S. 1679.

sein, dessen Krümmung demnach für verschiedene Flüssigkeiten gleich gross, mithin der Randwinkel $\vartheta = 0$, so müssen auch, gemäss obiger Definition auf Grund des Satzes von der Proportionalität der Steighöhen und Tropfenvolumina die Tropfenmenisken — für verschiedene Flüssigkeiten — gleiche Höhe, resp. gleiche Randwinkel besitzen — vorausgesetzt, dass überhaupt — für ein und dieselbe Flüssigkeit — die gehobene Flüssigkeitsmenge sich ändert mit der Krümmung der Steighöhen, resp. Tropfenmenisken. Ist aber an derselben Röhre die Höhe, resp. der Randwinkel der Tropfenmenisken für verschiedene Flüssigkeiten verschieden, so müssen auch auf Grund obigen Satzes die capillaren Menisken für verschiedene Flüssigkeiten verschieden hoch sein, resp. die Randwinkel verschiedene endliche Werthe besitzen; auch dies unter obiger Voraussetzung, dass bei derselben Flüssigkeit die Krümmung der Menisken die gehobene Flüssigkeitsmenge beeinflusst.

Somit sind wir zunächst genöthigt, den Einfluss der Krümmung auf die Capillaritätsconstanten einer Besprechung zu unterziehen.

Dieser Frage ist deshalb mit Recht eine so grosse Bedeutung beigelegt worden, weil die Capillaritätstheorien von der Annahme ausgehen, dass die Molekularkräfte nur in unmessbar kleinen Entfernungen wirken, während die Annahme nahe liegt, dass der Molekular-Wirkungssphäre ein angebbarer Werth zukommt, sobald die Krümmung der Wand von Einfluss auf die Capillaritätsconstanten ist.

Der erste, welcher Versuche über diese Frage anstellte, war Simon. Der Umstand, dass die Produkte von Steighöhe und Röhrenradius zunahmen mit abnehmenden Radien, (s. Tab. Seite 517) erklärt sich wohl am ungezwungensten durch die Annahme, dass die Krümmung der Wand jene Constanten beeinflusst.[1]) Weder die Theorie, noch die An-

[1]) Simon hat auch Versuche zwischen parallelen Platten angestellt.

nahme der Wandschicht reichten aus, um jene Inconstanz der Produkte *rhs* vollkommen zu erklären.

Später wurden jene Versuche Simon's von Bède mit allen Vorsichtsmasregeln nach einwurfsfreier Methode wiederholt. Diese Arbeiten führten zu demselben Resultat wie diejenigen Simon's.

Es folgten dann die Arbeiten Wertheim's. Dieser Forscher stellte fest, dass das pr. Mm. gehobene Flüssigkeitsgewicht um so kleiner war, je grösser die Krümmung der Wand. Dieses Resultat wurde alsbald durch die hervorragenden Arbeiten Wilhelmy's in ihren wesentlichsten Punkten bestätigt gefunden. Durch zahlreiche, auf das exacteste ausgeführte Versuche mit Platten und Cylindern, welche in die Flüssigkeit eingetaucht wurden, fand Wilhelmy[1]), dass die Grösse der Capillaritätsconstante in regelmässigster Weise mit dem Durchmesser der in die Flüssigkeiten eingetauchten Cylinder (resp. Platten) variirte. Für grössere Krümmungen der eingetauchten Cylinder ergab sich stets eine Abnahme der Capillaritätsconstante mit abnehmenden Röhrenradien, während von einer bestimmten Grenze ab für grössere Krümmungsradien umgekehrte Verhältnisse galten.

Ich gehe hiernach über zu meinen eigenen Versuchen über den Einfluss der Krümmung der Wand auf die Capillaritätsconstanten und bemerke im Voraus, dass dieselben zu Resultaten führten, welche namentlich denjenigen Wilhelmy's im Wesentlichen entsprechen.

Aus ein und derselben dickwandigen Capillarröhre, deren äusserer Durchmesser sehr genau an den Enden 6,05 Mm. betrug, wurden vier knieförmig gebogene Röhrenstücke hergestellt. Bei Röhre I liess man das kreisförmige Röhrenende eben, bei II wurde die eine Endfläche zu einem Kugelsegment geschliffen, dessen Höhe etwa 1,5 Mm.

[1]) Die Arbeiten von Wilhelmy sind später von verschiedenen Seiten, namentlich von P. Volkmann stark angegriffen worden. Ich halte aber diese Angriffe für durchaus unberechtigt, bedauere hier aber nicht näher auf diese Fragen eingehen zu können. Auch muss ich die Angriffe welche P. Volkmann in einem der letzten Hefte von Wied. Ann. gegen meine Arbeit (dies. Journ. 31, 514) richtet, unberücksichtigt lassen, da Volkmann keinerlei Beweise erbringt.

betrug; bei III wurde durch Abschleifen eine nahezu halbkugelförmige Endfläche hergestellt, während derselben bei Röhre IV die Form eines Paraboloïds von etwa 5 Mm. Höhe gegeben wurde. Bei vorsichtiger Fettung der Seitenwände dieser Röhren wurden die Tropfenzahlen bestimmt, welche beim Vorlegen einer derselben vor den Beobachtungsapparat in dem constanten Volumen (= 7,96 Cc.) derselben (bei Zimmertemperaturen) enthalten waren. Die folgende Tabelle liefert die Resultate der Beobachtungen.

	Röhre I	Röhre II	Röhre III	Röhre IV
Wasser	93,5, 94, 93,5	95,5, 95, 94,5	103, 104	122, 122, 124, 121
Alkohol 5 Vol. proc.	126, 126	131, 130	140, 139	161, 160
„ 25 „ „	186, 186	191, 192	219, 220	256, 256
„ 90 „ „	285, 287	250, 251	309, 307	359, 357, 359

Aus der Tabelle folgen die Sätze:

1. **Das Tropfengewicht, resp. die Capillaritätsconstante nimmt ab mit wachsender Krümmung der Bildungsfläche des Tropfens; diese Abnahme erfolgt aber erst von einem bestimmten, für verschiedene Flüssigkeiten verschiedenen Grade der Krümmung an.**

2. **Die Abnahme der Tropfengewichte ist für verschiedene Flüssigkeiten nicht proportional der Zunahme der Krümmung, sondern sie scheint um so grösser, je geringer die Capillaritätsconstante der Flüssigkeit.**

Es sei hier zum Verständniss des ersten Satzes bemerkt, dass es für Wasser (wie auch 5procentigen Alkohol) wegen der schlechten Benetzbarkeit nicht möglich war, eine völlige Benetzung der gekrümmten Flächen zu erzielen. Selbst bei Röhre II sah man an einer Stelle einen etwa 0,2 Mm. breiten Rand unbenetzt bleiben, so dass bei völliger Benetzung die an Röhre II für Wasser beobachteten Werthe nicht grösser ausgefallen sein würden, als an Röhre I, während sich beim Alkohol an diesen beiden Röhren bei völliger Benetzung grosse Differenzen zeigen.

Wenn es in der That die krumme Oberfläche des Tropfen-

wandstücks war, welche den Tropfen trug, so war anzunehmen, dass erst dann die Krümmung der Röhrenfläche einen Einfluss ausübte auf die Tropfengrössen, wenn dieselbe grösser wurde, als diejenige des Wandstücks. Obiges Verhalten des Wassers an Röhre I und II deutet demnach darauf hin, dass für Wasser die Krümmung des Wandstücks grösser ist als die Krümmung der Röhrenfläche II, kleiner aber als diejenige von III, während für Alkohol die Krümmung der Fläche II voraussichtlich bedeutender sein musste als diejenige des Wandstücks. Es wird sich zeigen, dass dies in der That zutrifft.[1])

Wir können somit zu dem Ausgangspunkt dieser Betrachtungen zurückkehren (s. Seite 518 unten), und eingedenk der Proportionalität der Steighöhen und Tropfenvolumina den Satz aussprechen:

Die Randwinkel der Tropfenmenisken verschiedener Flüssigkeiten sind gleich oder proportional den Randwinkeln derselben Flüssigkeit im capillaren Rohre. Soll der Randwinkel der benetzenden Flüssigkeit im capillaren Rohre gleich 0 sein, so müssen auch die Tropfenmenisken verschiedener Flüssigkeiten gleiche Randwinkel und gleiche Höhe haben.

Schon die einfache Ueberlegung zeigt, dass dies nicht der Fall sein kann.

Je grösser die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, um so grösser muss auch der von einer nach oben concaven Oberfläche — bei entsprechend gleicher Krümmung — ausgeübte Zug sein, um so grösser muss das Gewicht desjenigen Wandstückes sein, welches beim Abfallen des Tropfens an der Wand haften bleibt.

Wenngleich schon die einfache Beobachtung mit grösster Sicherheit erkennen lässt, dass an derselben Röhre die Höhe

[1]) Wir möchten an dieser Stelle darauf hinweisen, dass auch, wie erwähnt, Wilhelmy zu dem Resultat gelangt ist, nach welchem von einer bestimmten Krümmung ab die Capillaritätsconstante nach beiden Seiten hin (sowohl bei wachsender wie abnehmender Krümmung) abnimmt. Diese Beobachtung dürfte in naher Beziehung stehen zu obigen Betrachtungen. Fanden wir doch auch, dass bei allmählicher Abnahme der Krümmung des capillaren Meniscus bei Zunahme der Temperatur die Steighöhe nicht wuchs, sondern abnahm. Es wäre interessant, für nach aussen concave Wasserflächen die Tropfengrössen zu bestimmen.

der Wandstücke von Wasser und anderen Flüssigkeiten mit grosser Cohäsion weitaus grösser ist, als die entsprechende Höhe von Alkohol und den meisten anderen organischen Flüssigkeiten, so musste bei der Bedeutung jener Frage eine direkte Grössenmessung der Wandstücke wünschenswerth erscheinen.

Es bot sich mir eine Methode, welche unter mehreren sich als die geeignetste erwies und bessere Resultate liefert, als dies zunächst bei oberflächlicher Betrachtung erscheinen mag.

Ich liess in längeren Zeitintervallen Tropfen einander folgen und beobachtete 1. die Zeit, welche zur Bildung eines Tropfens, 2. zur Bildung eines Tropfens plus seinem Wandstück erforderlich war. Hieraus berechnet sich das Verhältniss der Ausflusszeiten der zur Bildung des Wandstücks erforderlichen Flüssigkeitsmenge zu derjenigen Zeit, welche zum Ausfluss der den Tropfen bildenden Flüssigkeit nöthig ist. Dieses Verhältniss ist gleich dem Quotienten aus der Grösse des Wandstücks und derjenigen des Tropfens.

Die Beobachtung geschah in der Weise, dass zunächst die Zeit der Bildung eines Tropfens beobachtet wurde; unmittelbar nach dem Abfallen des Tropfens wurde das Wandstück entfernt, indem vorsichtig ein Stück feines Filtrirpapier fest unter die Mündung der Röhre gelegt wurde. In einem bestimmten Zeitmoment, der in den meisten Fällen bis auf eine halbe Secunde genau durch Beobachtung der Secundenuhr festgestellt wurde, entfernte man das Papier und beobachtete die Zeit, welche bis zum Abfallen des Tropfens verfloss. Hierdurch ist diejenige Zeit gegeben, welche zur Bildung des Tropfens plus seinem Wandstücke erforderlich ist. Da bei so grossen Ausflusszeiten in meinem Apparate der Druck und mit diesem die Ausflussgeschwindigkeit nicht absolut constant erhalten werden konnte, so wurde stets vor und nach der Beobachtung der Bildungszeit von Tropfen plus Wandstück die Bestimmung der Bildungszeit eines Tropfens vorgenommen und der Mittelwerth aus diesen beiden Bestimmungen gewählt. Nur wenn grössere Druckschwankungen stattfanden (und zwar nur dann), wurden die Bestimmungen verworfen. Auch wurde darauf geachtet,

dass das Papier möglichst die gesammte Flüssigkeitsmenge des Wandstücks absog und namentlich, dass im Moment der Entfernung desselben kein von Flüssigkeit freier Raum am Ende der Capillarröhre entstand. Je grösser der Röhrenradius war, um so genauer mussten im Allgemeinen die Resultate sein. Die Werthe, welche sich auf Röhre A beziehen, sind daher wohl am zuverlässigsten.

Ich veröffentliche in folgender Tabelle für Wasser unter T_{w+t} und T_t die beobachteten Abtropfzeiten von Tropfen + Wandstück, resp. vom Tropfen allein, unter T_w die aus beiden berechnete Bildungszeit des Wandstücks, und unter $\frac{T_w}{T_t}$ das Grössenverhältniss von Wandstück und Tropfen. Der Raumersparniss wegen sind für die übrigen Flüssigkeiten nur diese letzteren Werthe angegeben. Die Procente bezeichnen Gewichtsprocente der wässrigen Lösungen. (Temp. 12°—20°).

Wasser.

Röhre A ($2r = 6{,}05$ Mm.)

T_{w+t}	T_t	T_w	$\frac{T_w}{T_t}$
31	23	8	0,35
31,5	23	8,5	0,37
33	24	9	0,38
34	25	9	0,36
35,5	25	10,5	0,42
37	25,5	11,5	0,45
36	26,5	9,5	0,36
36,5	27	9,5	0,35
38	28,5	9,5	0,33
38	29	9	0,31
41	30	11	0,37
42	29	13	0,45
42	32	10	0,31
44,5	32,5	12	0,37
46	34	12	0,35
49	34,5	14,5	0,42
49	34,5	14,5	0,42
49,5	36	13,5	0,37
51	38	13	0,34
53	40	13	0,33
57	40,5	16,5	0,41
59	41	18	0,44
60	43	17	0,39
		Mittelw.	0,376
Mittelw. einer 2. grösseren Beobachtungsreihe			0,383
„ „ 3. „		„	0,370
		Gesammt-Mittelw.	0,376

Wasser.

Röhre B ($2r = 4$ Mm.)

T_w+t	T_t	T_w	$\frac{T_w}{T_t}$
19	15,5	3,5	0,23
29	22	7	0,32
29	22,5	6,5	0,29
29,5	23,5	6	0,25
30	24	6	0,25
29	25	4	0,16
31	26	5	0,19
32	25,5	6,5	0,25
33	26	7	0,27
33	27	6	0,22
35	28	7	0,25
36	28,5	7,5	0,26
35	30	5	0,17
38	30,5	7,5	0,25
37	31	6	0,19
38	32	6	0,19
40	32,5	7,5	0,23
42	33,5	8,5	0,25
48	34,5	8,5	0,24
		Mittelw.	0,235

Röhre C ($2r = 2{,}5$ Mm.)

T_w+t	T_t	T_w	$\frac{T_w}{T_t}$
14	13	1	0,08
14	13	1	0,08
14	13	1	0,08
20	19	1	0,05
27	24	3	0,12
25	24	1	0,04
28	25	3	0,12
20	19	1	0,05
27	25	2	0,08
28	25	3	0,12
27	25	2	0,08
29	26	3	0,12
29,5	26	3,5	0,13
30,5	27	3,5	0,13
		Mittelw.	0,091

Methylalkohol.

20 %

Röhre A $\frac{T_w}{T_t}$	Röhre B $\frac{T_w}{T_t}$
0,49	0,29
0,45	0,29
0,49	0,26
0,53	0,30
0,52	0,27
0,51	0,30
0,46	0,36
0,50	0,27
0,50	0,36
0,47	0,29
0,49	0,26
0,52	0,28
0,52	0,32
0,45	Mittelw. 0,296
0,49	
0,49	
0,44	
0,50	
0,50	
0,43	
0,48	
Mittelw. 0,487	

40 %

Röhre A $\frac{T_w}{T_t}$	Röhre B $\frac{T_w}{T_t}$
0,55	0,35
0,52	0,44
0,49	0,35
0,54	0,38
0,51	0,35
0,44	0,33
0,48	0,43
0,56	0,39
0,46	0,39
0,46	0,36
0,54	0,43
0,48	0,32
0,52	0,35
0,52	0,45
0,49	0,35
0,49	0,42
0,56	0,39
0,54	0,29
Mittelw. 0,514	0,39
	0,35
	0,33
	0,29
	0,35
	Mittelw. 0,368

Methylalkohol.

60 % Röhre A $\frac{T_w}{T_l}$	60 % Röhre B $\frac{T_w}{T_l}$	80 % Röhre A $\frac{T_w}{T_l}$	80 % Röhre B $\frac{T_w}{T_l}$
0,57	0,44	0,50	0,39
0,47	0,42	0,57	0,35
0,54	0,35	0,54	0,45
0,51	0,40	0,49	0,32
0,56	0,33	0,59	0,48
0,60	0,46	0,61	0,40
0,65	0,42	0,60	0,48
0,56	0,44	0,61	Mittelw. 0,401
0,52	0,35	0,57	
0,57	0,40	0,57	
0,58	0,35	0,62	
0,54	0,36	0,55	
0,62	Mittelw. 0,393	0,56	
0,57		0,57	
0,52		0,49	
0,50		0,65	
0,52		0,50	
0,61		0,50	
0,52		0,54	
0,61		0,61	
Mittelw. 0,557		0,66	
		0,58	
		Mittelw. 0,568	

Aethylalkohol.

20 % Röhre A $\frac{T_w}{T_l}$	20 % Röhre B $\frac{T_w}{T_l}$	20 % Röhre C $\frac{T_w}{T_l}$	40 % Röhre A $\frac{T_w}{T_l}$	40 % Röhre B $\frac{T_w}{T_l}$	40 % Röhre C $\frac{T_w}{T_l}$
0,47	0,33	0,12	0,57	0,49	0,18
0,57	0,41	0,12	0,64	0,44	0,15
0,47	0,37	0,13	0,51	0,42	0,19
0,50	0,33	0,10	0,58	0,39	0,25
0,45	0,36	0,11	0,47	0,40	0,23
0,52	0,34	0,15	0,53	0,41	0,26
0,55	0,30	Mttw. 0,122	0,61	0,46	0,25
0,52	Mttw. 0,349		0,61	0,40	Mttw. 0,216
0,56			Mttw. 0,565	Mttw. 0,426	
0,57					
0,53					
Mttw. 0,519					

Aethylalkohol.

60 % Röhre			80 % Röhre		
A	B	C	A	B	C
$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$
0,47	0,37	0,27	0,56	0,39	0,25
0,53	0,35	0,23	0,62	0,33	0,22
0,59	0,35	0,23	0,66	0,29	0,27
0,65	0,37	0,28	0,62	0,37	0,25
0,58	0,47	0,21	0,58	0,35	0,29
0,58	0,46	0,31	0,57	0,41	0,27
0,55	0,48	0,31	0,61	0,43	0,25
0,55	0,45	0,29	0,69	0,41	0,25
0,67	Mttw. 0,413	0,25	0,62	0,37	0,25
0,62		0,31	0,67	0,38	0,26
Mttw. 0,579		0,28	0,59	Mttw. 0,373	Mttw. 0,256
		Mttw. 0,270	0,59		
			Mttw. 0,615		

Propylalkohol.

10 % Röhre		30 % Röhre		50 % Röhre	
A	B	A	B	A	B
$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$	$\frac{T_w}{T_t}$
0,53	0,36	0,52	0,47	0,56	0,46
0,44	0,38	0,47	0,47	0,58	0,50
0,44	0,33	0,47	0,41	0,53	0,50
0,41	0,33	0,53	0,37	0,59	0,52
0,55	0,38	0,65	0,39	0,54	0,56
0,42	0,39	0,65	0,33	0,54	0,46
0,58	0,33	0,64	0,35	0,54	0,43
0,49	0,35	0,56	0,53	0,50	0,45
0,54	0,41	0,53	0,38	0,61	0,40
0,60	0,35	0,51	0,35	0,52	0,52
0,55	Mttw. 0,361	0,57	0,41	0,65	0,53
0,55		0,67	0,41	0,58	0,49
0,59		0,58	0,38	0,58	Mttw. 0,485
0,53		0,58	Mttw. 0,404	Mttw. 0,563	
0,55		0,50			
Mttw. 0,518		0,59			
		Mttw. 0,565			

Isobutylalkohol.

4 % Röhre

A T_w/T_l	B T_w/T_l
0,59	0,43
0,60	0,44
0,63	0,36
0,59	0,37
0,56	0,44
0,57	0,37
0,53	0,41
0,60	0,40
0,60	0,43
0,57	0,38
0,53	0,44
0,58	0,36
0,58	0,35
0,55	Mttw. 0,398
0,60	
0,57	
Mttw. 0,578	

8 % Röhre

A T_w/T_l	B T_w/T_l
0,63	0,44
0,60	0,60
0,56	0,54
0,56	0,49
0,61	0,55
0,62	0,44
0,68	0,50
0,55	0,53
0,64	0,48
0,56	0,53
0,64	0,53
0,60	0,48
0,69	Mttw. 0,509
0,66	
0,66	
0,62	
0,68	
0,64	
Mttw. 0,622	

Isoamylalkohol.

1 % Röhre

A T_w/T_l	B T_w/T_l
0,57	0,45
0,45	0,45
0,60	0,43
0,48	0,36
0,45	0,35
0,52	0,32
0,45	0,33
0,52	0,36
0,48	0,32
0,47	0,32
0,58	0,38
Mttw. 0,505	0,37
	0,33
	0,35
	0,41
	0,36
	0,42
	Mttw. 0,370

2 % Röhre

A T_w/T_l	B T_w/T_l
0,50	0,47
0,50	0,32
0,62	0,40
0,53	0,42
0,59	0,40
0,60	0,55
0,59	0,42
0,52	0,40
0,62	0,34
0,57	Mttw. 0,413
0,67	
0,55	
0,52	
0,62	
0,58	
0,58	
0,56	
0,61	
0,62	
0,51	
0,67	
0,56	
0,60	
Mttw. 0,578	

Ameisensäure.[1])

10 % $\frac{T_w}{T_l}$	30 % $\frac{T_w}{T_l}$	50 % $\frac{T_w}{T_l}$	100 % $\frac{T_w}{T_l}$
0,45	0,47	0,50	0,56
0,38	0,51	0,46	0,56
0,42	0,53	0,50	0,56
0,41	0,41	0,55	0,57
0,48	0,45	0,51	0,58
0,45	0,45	0,52	0,58
0,36	0,50	0,49	0,54
0,43	0,51	0,50	0,59
0,43	0,56	0,43	0,55
0,44	0,47	0,48	0,60
0,46	0,48	0,53	0,65
0,46	0,46	0,50	0,65
0,45	0,49	0,42	0,61
0,42	0,50	0,55	0,60
0,41	0,55	0,48	0,67
0,40	0,55	0,44	0,57
0,36	0,52	0,50	0,60
0,36	0,45	0,52	Mittelw. 0,588
Mittelw. 0,421	0,45	0,47	
	0,50	Mittelw. 0,492	
	Mittelw. 0,490		

Essigsäure.

10 % $\frac{T_w}{T_l}$	30 % $\frac{T_w}{T_l}$	50 % $\frac{T_w}{T_l}$	70 % $\frac{T_w}{T_l}$	100 % $\frac{T_w}{T_l}$
0,49	0,57	0,53	0,58	0,61
0,50	0,57	0,57	0,55	0,62
0,52	0,53	0,57	0,55	0,63
0,48	0,58	0,53	0,59	0,63
0,46	0,58	0,54	0,60	0,64
0,46	0,57	0,58	0,60	0,64
0,53	0,56	0,58	0,52	0,65
0,48	0,51	0,58	0,57	0,67
0,48	0,51	0,62	0,61	0,62
0,49	0,55	0,59	0,61	0,67
0,50	0,55	0,52	0,57	0,62
0,50	0,59	0,62	0,54	0,67
0,47	0,56	0,57	0,62	0,64
0,45	0,50	0,64	0,62	0,66
0,46	0,52	0,64	0,48	0,61
0,46	0,54	0,54	0,63	0,57
0,48	0,54	0,55	Mittelw. 0,577	Mittelw. 0,634
0,49	Mittelw. 0,549	0,57		
0,48		0,58		
Mittelw. 0,481		Mittelw. 0,575		

[1]) Die Werthe der Fettsäurelösungen beziehen sich sämmtlich auf Röhre A.

Propionsäure.

10 %	30 %	50 %
0,52	0,63	0,73
0,54	0,55	0,69
0,55	0,53	0,61
0,53	0,59	0,60
0,52	0,59	0,68
0,48	0,51	0,73
0,49	0,54	0,57
0,53	0,54	0,55
0,51	0,60	0,60
0,55	0,52	0,65
0,52	0,54	0,60
0,55	0,64	0,54
0,50	0,51	0,61
0,51	Mittelw. 0,564	0,62
0,54		0,57
0,51		0,55
0,53		Mittelw. 0,618
0,50		
0,53		
0,51		
Mittelw. 0,521		

Buttersäure.

10 %	30 %	50 %
0,51	0,65	0,54
0,55	0,62	0,55
0,60	0,59	0,64
0,60	0,62	0,63
0,61	0,66	0,57
0,61	0,68	0,54
0,61	0,66	0,63
0,57	0,66	0,68
0,57	0,63	0,63
0,57	0,59	0,59
0,62	0,64	0,55
0,62	0,65	0,58
0,58	0,59	0,60
0,58	0,60	0,69
0,59	0,64	0,64
0,64	0,60	0,60
0,64	0,65	0,56
0,60	Mittelw. 0,628	0,57
Mittelw. 0,593		0,62
		0,57
		0,61
		Mittelw. 0,600

Isobuttersäure.

10 %
0,55
0,56
0,53
0,57
0,62
0,62
0,62
0,58
0,63
0,59
0,59
0,55
0,64
0,64
0,60
0,57
0,65
0,57
Mittelw. 0,599

Es wird sich empfehlen, zur grösseren Uebersichtlichkeit für die Röhre A und B die Mittelwerthe nochmals zusammenzustellen:

Gew.-Proc. der wässr. Lös.	Methylalkohol Röhre A	Methylalkohol Röhre B	Aethylalkohol Röhre A	Aethylalkohol Röhre B	Propylalkohol Röhre A	Propylalkohol Röhre B	Isobutylalkohol Röhre A	Isobutylalkohol Röhre B	Isoamylalkohol Röhre A	Isoamylalkohol Röhre B
0	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235
1	—	—	—	—	—	—	—	—	0,595	0,370
2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,578	0,418
4	—	—	—	—	—	—	0,579	0,398	—	—
8	—	—	—	—	—	—	0,622	0,509	—	—
10	—	—	—	—	0,518	0,361	—	—	—	—
20	0,487	0,296	0,519	0,349	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	0,563	0,404	—	—	—	—
40	0,514	0,369	0,565	0,426	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	0,563	0,485	—	—	—	—
60	0,557	0,393	0,579	0,418	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,568	0,401	0,615	0,373	—	—	—	—	—	—

Gew.-Proc. der wässr. Lösung	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure
	Röhre A				
0	0,376	0,376	0,376	0,376	0,376
10	0,421	0,481	0,521	0,593	0,593
30	0,490	0,549	0,564	0,628	—
50	0,492	0,575	0,618	0,600	—
70	—	0,577	—	—	—
100	0,588	0,684	—	—	—

Es ergiebt sich aus der Tabelle:

1. Das Grössenverhältniss von Wandstück zum Tropfen wächst mit wachsendem Röhrenradius.[2])

2. Das Wandstück wächst im Verhältniss zum Tropfen (im Allgemeinen) mit wachsender Concentration der Lösung, d. h. mit abnehmender Cohäsion. Die Differenzen der Quotienten $\frac{T_w}{T_t}$ nehmen mit wachsender Concentration ab;

[1]) Von den Alkoholen und Fettsäuren von der Propionsäure aufwärts konnte die Grösse des Wandstücks nicht festgestellt werden, da diese Flüssigkeiten das Fett benetzen und sich an der Seitenwand der Röhre emporziehen.

[2]) Siehe auch die Werthe der Röhre C.

die aus den Concentrationen (als Abscissen) und jenen Quotienten construirten Curven sind daher nach oben concav. Es scheint, dass die Curven der Alkohole bei einer bestimmten höheren Concentration ein Minimum haben.

3. Für Körper einer Reihe wächst bei gleicher Concentration das Wandstück im Verhältniss zum Tropfen mit dem Moleculargewicht des gelösten Körpers (d. h. mit Abnahme der Cohäsion der Lösung).

Die Grössenbestimmung der Wandstücke wurde in der Absicht unternommen, aus dem Verhältnisse ihrer gegenseitigen Grössen Schlüsse auf die Randwinkel zu ziehen. Wir setzen zu diesem Zwecke das Volumen des Wandstücks vom Wasser an Röhre A = 1 und beziehen die Wandstückvolumina der anderen Flüssigkeiten auf dasjenige des Wassers. Es ist hierzu nur nöthig, obige Werthe $\frac{T_w}{T_t}$ zu dividiren durch den entsprechenden Werth für Wasser = 0,376, multiplicirt mit dem Quotienten aus den Tropfenvoluminas von Wasser und der betreffenden Flüssigkeit, für welchen jedoch besser der genauer zu berechnende Quotient aus den Steighöhen $\frac{h_w}{h_t}$ zu setzen ist. In folgender Tabelle finden sich diese Werthe $\frac{T_w}{T_t} \cdot \frac{h_t}{h_w} \cdot \frac{1}{0{,}376}$ für Röhre A.

Gew.-Proc. der wässrigen Lösung	Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol	Isobutylalkohol	Isoamylalkohol
0	1	1	1	1	1
1	—	—	—	—	0,74
2	—	—	—	—	0,64
4	—	—	—	0,75	—
8	—	—	—	0,59	—
10	—	—	0,67	—	—
20	0,88	0,76	—	—	—
30	—	—	0,56	—	—
40	0,75	0,56	—	—	—
50	—	—	0,57	—	—
60	0,72	0,51	—	—	—
70	—	—	—	—	—
80	0,66	0,67	—	—	—

Gew.-Proc. der wässrigen Lösung	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure
0	1	1	1	1	1
10	0,96	0,96	0,85	0,67	0,84
30	0,94	0,86	0,71	0,65	—
50	0,82	0,78	0,71	0,62	—
70	—	0,69	—	—	—
100	0,67	0,61	—	—	—

Aus der Tabelle ergiebt sich die wichtige Folgerung:

1. Das Volumen des Wandstücks und der spitze Randwinkel $(90-\vartheta)$, welchen die an das letzte Theilchen der krummen Oberfläche des Wandstücks gelegten Tangentialebenen mit der horizontalen Röhrenwand bilden, desgleichen der Randwinkel ϑ in capillaren Röhren, nehmen ab mit wachsender Concentration der Lösung. Diese Abnahme ist bei geringeren Concentrationen grösser als bei höheren; die entsprechende Curve ist somit nach oben concav. Doch scheint bei den Alkoholen für eine gewisse mittlere Concentration ein Minimum zu bestehen.

2. Für Körper einer Reihe nimmt bei gleicher Concentration das Volumen des Wandstücks und der spitze Randwinkel ϑ des Tropfenmeniscus, wie ferner des Meniscus in capillaren Röhren ab mit wachsendem Molekulargewicht des gelösten Körpers.

5. Der Satz von der Proportionalität der Steighöhen und specifischen Gewichte und das Anwachsen der Randwinkel mit der Temperatur.

Laplace[1]) wie auch Poisson[2]) haben einen einfachen Satz abgeleitet, nach welchem die Steighöhe einer benetzenden Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen proportional ist dem specifischen Gewichte derselben.

[1]) Laplace, Méc. cél. II. Suppl. 10, p. 38 u. 39 „L'élévation d'un fluide qui mouille exactement les parois d'un tube capillaire, est, à diverses températures, en raison directe de la densité du fluide."

[2]) Poisson, Théorie de l'action capillaire 1831, p. 106.

Dieser Satz basirt auf zwei Voraussetzungen.

1. wurde angenommen, dass der Randwinkel ϑ bei allen Temperaturen gleich 0 sei, 2. dass die Anziehung der Flüssigkeit auf sich selbst proportional sei dem Quadrate des specifischen Gewichtes.

Jener wichtige Satz wurde durch eingehende Experimentaluntersuchungen geprüft, namentlich von **Frankenheim** und **Sondhaus**[1]), von **Brunner**[2]) und von **Wolf**.[3]) Die Untersuchungen ergaben übereinstimmend, dass jener Satz keinesfalls aufrecht zu erhalten war, da die Steighöhe mit Erhöhung der Temperatur weit schneller abnahm als die Dichtigkeit. Auch die von **Wolf** festgestellte Thatsache, dass bei der kritischen Temperatur die Steighöhe gleich 0 wurde, während das specifische Gewicht nie gleich 0 werden konnte, sprach gegen die Gültigkeit jenes Satzes.

Es ist auffallend, dass weder **Frankenheim** noch **Brunner** durch die Nichtübereinstimmung von Theorie und Experiment in ihrem Vertrauen auf die Richtigkeit der **Laplace**'schen Randwinkelhypothese erschüttert wurden. Um so mehr soll hervorgehoben werden, dass **Wolf** durch Einführung des Verhältnisses der Krümmungsradien der Menisceu $\frac{\varrho}{\varrho}$ in die **Laplace**'sche Gleichung, $q' = q(1-\alpha)$[4]), Theorie und Experiment in Einklang zu bringen sucht.[5]) In der That setzen wir für $\frac{\varrho}{\varrho_1} = \frac{\cos\vartheta}{\cos\vartheta_1}$, d. h. lassen wir die schon durch **Wolf**'s Beobachtungen hinreichend widerlegte Hypothese fallen, nach welcher der Randwinkel bei allen

[1]) **Frankenheim**, Ann. Phys. **37**, S. 409 u. f. und **72**, S. 212.

[2]) **Brunner**, Das. **70**, 498 u. f.

[3]) **Wolf**, Das. **102**, 571 u. f.

[4]) Es bezeichnen q und q' die Steighöhen, 1 und $1-\alpha$ die spec. Gewichte bei verschiedenen Temperaturen.

[5]) Folgender von **Wolf** an jener Stelle (Ann. Phys. **102**, 587) aufgestellte hochwichtige Satz verdient hier citirt zu werden. „Ueberdies habe ich aber soeben gezeigt, dass die Krümmung der Oberfläche des Meniscus mit der Temperatur variirt, *dass sie desto schwächer* wird, je höher die Temperatur ist. Die Folgerung der Constanz dieser Krümmung kann also nicht mit den Thatsachen übereinstimmen.

Temperaturen = 0 sei, so ist es klar, dass die Steighöhe schneller abnehmen muss als das spec. Gewicht, weil aus Versuchen Wolf's und von mir unzweifelhaft folgt, dass der Randwinkel mit der Temperatur wächst. Unter Berücksichtigung der Endlichkeit des Randwinkels muss daher der Laplace'sche Satz dahin ausgesprochen werden:

Die Steighöhen verhalten sich wie die Dichten multiplicirt mit dem Verhältniss der Cosinus der Randwinkel oder die specifische Cohäsion a^2 wächst proportional der Dichte, die Cohäsion α proportional dem Quadrate derselben. Die betreffenden Gleichungen lauten:

$$\frac{h}{h_1} = \frac{s \cos \vartheta}{s_1 \cos \vartheta_1}; \quad \frac{a^2}{a_1^2} = \frac{s}{s_1}; \quad \frac{\alpha}{\alpha_1^2} = \frac{s^2}{s_1^2}.$$

Es ist leicht ersichtlich, wie gross die Bedeutung dieses Satzes ist. Die Bestimmung der spec. Gewichte für verschiedene Temperaturen genügt, um das Verhältniss der Capillaritätsconstanten a^2 und α zu berechnen. Allerdings ist von Laplace die hypothetische Voraussetzung gemacht, dass die gegenseitige Anziehung der Volumeneinheiten der Flüssigkeit mit dem Quadrate der Dichte wächst. Ist diese Voraussetzung richtig, so lässt sich, da Steighöhen und spec. Gewichte mehrerer Flüssigkeiten für verschiedene Temperaturen recht genau festgestellt worden sind, auf diesem Wege leicht das Verhältniss der Randwinkel für verschiedene Temperaturen berechnen, und zwar weit genauer, als dies durch directe Beobachtung der Meniscushöhen möglich war.

Ich habe unter Benutzung der Werthe Brunner's[1]) in folgender Tabelle unter $\frac{h_o}{h_t}$ das Verhältniss der Steighöhen bei 0° zu derjenigen bei t^0, unter $\frac{s_o}{s_t}$ das Verhältniss der spec. Gewichte und unter $\frac{\cos \vartheta_t}{\cos \vartheta_o} = \frac{s_o}{s_t} \cdot \frac{h_t}{h_o}$ das Cosinusverhältniss der Randwinkel bei den Temperaturen t^0 und 0° berechnet. Für Olivenöl beziehen sich die Werthe auf 15°.

[1]) Ann. Phys. 70, 512. Siehe auch die von R. Schiff aufgestellte Tabelle der spec. Gewichte mit Capillaritätsconstanten für Thiophen, Ber. 16, 1602.

Wasser.

t^0	$\frac{h_o}{h_t}$	$\frac{s_o}{s_t}\left(=\frac{a^2_o}{a^2_t}\right)$	$\frac{\cos\vartheta_t}{\cos\vartheta_o}$
0	1,000	1,0000	1,000
5	1,0102	1,99989	0,990
11	1,0235	1,00023	0,977
15,75	1,0331	1,00084	0,969
20,75	1,0391	1,00179	0,963
25	1,0474	1,00277	0,958
31,5	1,0626	1,00423	0,945
35	1,0697	1,00545	0,940
40	1,0813	1,00749	0,932
44,75	1,0914	1,00952	0,925
49	1,1000	1,01138	0,919
55	1,1131	1,01444	0,911
60,5	1,1259	1,01741	0,904
66,75	1,1481	1,02096	0,893
71	1,1543	1,02367	0,887
79,5	1,1763	1,02895	0,875
82	1,1870	1,03066	0,868

Aether.

0	1,0000	1,0000	1,000
5	1,0318	1,00761	0,976
10	1,0512	1,01540	0,966
15	1,0717	1,02286	0,954
20	1,1149	1,03150	0,925
25	1,1616	1,03989	0,895
30	1,1866	1,04854	0,884
35	1,2246	1,05749	0,863

Olivenöl.

t^0	$\frac{h_{15}}{h_t}$	$\frac{r_{15}}{r_t}$	$\frac{\cos\vartheta_t}{\cos\vartheta_{15}}$
15	1,0000	1,00000	1,000
20	1,0051	1,0037	0,999
25	1,0131	1,0074	0,994
30	1,0248	1,0112	0,987
35	1,0369	1,0149	0,979
40	1,0475	1,0187	0,972
45	1,0613	1,0232	0,964
50	1,0636	1,0263	0,965
55	1,0661	1,0301	0,966

Die erhaltenen Resultate sprechen für die Richtigkeit obigen Satzes. Sie stimmen nahezu überein mit den Ergeb-

nissen directer Meniscusbeobachtungen. Namentlich ist hier der Umstand zu nennen, dass bei gleichen Temperaturunterschieden das Anwachsen der Randwinkel für Aether weit grösser ist als für Wasser und Olivenöl, eine Thatsache, welche sich aus der weit niedriger liegenden kritischen Temperatur des Aethers erklärt.

Anmerkung. Es wäre höchst wünschenswerth, dass die Versuche bes. der Abnahme der Steighöhe mit der Temperatur und Berechnung des Randwinkelverhältnisses für eine grössere Zahl von Flüssigkeiten fortgesetzt würden. Ich will hier bemerken, dass dies weit einfacher, als durch Messung der Steighöhen in dem complicirten Brunner'schen Apparate geschehen könnte, indem bei verschiedenen Temperaturen Tropfenbeobachtungen angestellt würden an der Endfläche vertikaler Capillaren, welche, wie bei meinen Versuchen, an der Ausflussmündung des Poiseuille'schen Apparates befestigt wären. Ein solcher Apparat würde leicht in einem Luftbade auf constante Temperatur gebracht werden können. Diese Methode würde noch genauere Werthe geben als die Beobachtung der Steighöhen, welche bei höheren Temperaturen grosse Schwierigkeiten bereitet.

Auch in anderen Fällen ist die Tropfenmethode derjenigen der Steighöhen bei weitem vorzuziehen. So beispielsweise für sehr zähe Flüssigkeiten und solche Flüssigkeiten, bei denen die Benetzung in der Röhre leicht verloren geht. Für Eiweiss, Pepton und Leimlösungen würde ohne die Tropfenmethode die Capillaritätsconstante kaum exact zu bestimmen sein.

5. Schlussbetrachtungen.

Somit wären wir auf drei völlig verschiedenen Wegen zu demselben Ergebniss gelangt: dass die von Laplace aufgestellte Hypothese, nach welcher der Randwinkel für benetzende Flüssigkeiten gleich 0 ist, nicht aufrecht erhalten werden kann.

Zu diesem Ergebniss führten:

1. die directen Messungen der capillaren Meniscen bei wechselnder Temperatur,

2. die Messungen an Tropfen und

3. der Umstand, dass einer der wichtigsten Sätze der Capillaritätstheorie nur aufrecht erhalten werden kann, wenn man die Endlichkeit des Randwinkels annimmt.

Da ferner nach Widerlegung der von Gay-Lussac, Hagen und Wertheim aus ihren Plattenversuchen gezoge-

nen Folgerungen nicht ein einziger Umstand vorhanden ist, welcher für die Laplace'sche Hypothese spräche, so ergiebt sich, dass die Adhäsion zur Wand die Steighöhen wesentlich beeinflusst, und dass stets da, wo bisher die Zeichen a^2 und α gebraucht wurden, die Grössen $a^2 \cos\vartheta$ und $\alpha \cos\vartheta$ zu setzen sind.

Die wirklichen Cohäsionswerthe a^2 und α sind bisher noch nicht berechnet. Wegen der grossen Bedeutung, welche diese Werthe besitzen, werde ich demnächst eine ungefähre Berechnung derselben aus den Wandstückvoluminas versuchen.

Es ist anzunehmen, dass die wirklichen Cohäsionsgrössen a^2 und α im guten Einklange stehen mit den Erscheinungen der kritischen Temperatur, mit welchen uns die Laplace'sche Hypothese in arge Widersprüche gebracht hat.

Am Schlusse dieser Abhandlung sei hier noch erwähnt, dass der wichtige Satz von der Constanz des Randwinkels, wie schon Wilhelmy anführte, nicht in seiner Allgemeinheit aufrecht zu erhalten ist. Die Grösse des Randwinkels erscheint abhängig von der Temperatur der Flüssigkeit und der Krümmung der Wand. Uebrigens ist auch nicht, wie Quincke anzunehmen scheint[1]), der Randwinkel, welchen die Oberfläche eines Tropfens mit einer horizontalen Glasfläche bildet, gleich demjenigen, welchen die Meniscusoberfläche in Röhren mit einer vertikalen Wandung einschliesst. Der eine ist vielmehr das Complement des anderen.

Hannover, analytisch-chemisches Laboratorium.

---

[1]) Quincke, Ann. Phys. [2] 2, 148, siehe auch Tabelle S. 167.

Ueber neue Apparate für electrochemische Untersuchungen;

von

Nic. von Klobukow.

(Mittheilung aus dem electrochemischen Laboratorium des Hrn. Prof. W. v. Miller an der k. b. technischen Hochschule München).

Indem ich in der Beschreibung der einzelnen[1]), von mir angegebenen und im electrochemischen Laboratorium unserer Hochschule verwendeten Apparate fortfahre[2]), erlaube ich mir diesmal einige weitere vorzuführen, die mit dem Namen „Universalumschalter" bezeichnet sein mögen.

Bestimmung der Apparate.

Die Apparate, welche ich unter dem Namen „Universalumschalter" erläutern will, bezwecken:

1. Bei einer gegebenen grösseren Anzahl von Stromkreisen, in welchen die Messung der Stromstärke mit einem und demselben Messinstrument vorgenommen werden soll, das Ein-, resp. Ausschalten dieses letzteren bequem und rasch bewerkstelligen zu können und

2. der durch das Ausschalten des Messinstrumentes[3]) (resp. seines Widerstandes) entstehenden Aenderung der Stromstärke im gegebenen Stromkreis in der Weise entgegenzuwirken, dass, im

---

[1]) Die Beschreibung der Gesammteinrichtung des electrochemischen Laboratoriums des Hrn. Prof. W. v. Miller soll erst später gegeben werden, weil das vor der Hand in bescheidenen Dimensionen eingerichtete Laboratorium in naher Zukunft einer Erweiterung entgegensieht.

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 473—479.

[3]) Wir haben hier speciell die electromagnetischen Messinstrumente im Auge, da ja nur solche für wissenschaftliche Zwecke benutzt werden können.

Moment des Ausschaltens des Messinstrumentes, automatisch ein Widerstand[1]) vorgeschaltet wird, welcher dem des Messinstrumentes genau gleich ist.

Was den ersten Punkt betrifft, so erscheint, abgesehen von den Gründen der Bequemlichkeit, bei der Einrichtung jeder complicirteren electrischen Anlage aus rein theoretischen Gründen geboten, die Apparate so anzuordnen, dass die Zahl der öfters zu lösenden Contactverbindungen eine möglichst beschränkte ist. Diesen Anforderungen entsprechen nun die gleich zu beschreibende „Universalumschalter" vollkommen, denn die ganze Operation des Ein- und Ausschaltens des Messinstrumentes (mit gleichzeitiger Aus-, resp. Einschaltung des „Ergänzungswiderstandes") geschieht einfach durch das Einstecken eines einzigen (resp. zweier) Stöpsels mit Schleifcontact; alle übrigen Verbindungen, d. h. die der Stromzuleitungen mit dem „Universalumschalter" und dieses letzteren mit dem Messinstrument sind „feste" Verbindungen. Die ganze Dauer der Operation des Messens einer Stromstärke beträgt kaum eine Minute.

Was den zweiten Punkt anbelangt, so ist die Erhaltung einer constanten und jederzeit zu controllirenden Stromstärke bei den meisten wissenschaftlichen electrochemischen Arbeiten unentbehrlich.

Hat man es nun nur mit einer Leitung zu thun, so lässt man zu diesem Behufe das Messinstrument während der ganzen Dauer des Versuches in der betreffenden Leitung eingeschaltet, und damit ist offenbar die Sache erledigt. Ganz anders aber würden sich die Dinge gestalten, wollte man, wie das bei uns der Fall ist, mit Hülfe eines und desselben Messinstrumentes eine grössere Anzahl solcher Stromkreise bedienen, denn es ist wohl klar, dass in jeder unserer Leitungen die am Instrument abgelesene Stromstärke nur eben so lange vorhanden ist, als dieses eingeschaltet bleibt.

Schliesst man die Leitung ohne Messinstrument, so haben wir in dieser nicht mehr die gemessene Stromstärke,

[1]) In Zukunft als „Ergänzungswiderstand" bezeichnet.

sondern eine andere, deren absoluten Betrag wir durchaus nicht ermitteln können und von der wir nur wissen, dass sie stets grösser als die gemessene Stromstärke ist und zwar um so grösser, je grösser der Widerstand des Messinstrumentes war.

Der letztgenannte Widerstand nun ist bekanntlich am grössten[1]) in denjenigen Messinstrumenten, welche zur Messung von schwachen Strömen, am kleinsten in solchen, welche zur Messung von starken Strömen bestimmt sind. Ich bemerke hier nebenbei, dass bei den meisten in der Praxis gebräuchlichen electromagnetischen Messinstrumenten eine Einrichtung getroffen ist, welche es gestattet, ein und dasselbe Instrument nach Belieben zur Messung von Strömen von verschiedener Intensität zu benutzen, oder, wie man sagt, es kann das Messinstrument auf verschiedene „Empfindlichkeiten" gestellt werden, wobei selbstverständlich einer jeden „Empfindlichkeit" ein anderer Widerstand des Messinstrumentes entspricht.

Während also die durch das Ausschalten des Messinstrumentes im Stromkreis entstehende Aenderung der Stromstärke bei der Benutzung des Instrumentes zur Messung starker Ströme nur sehr gering ist, so dass sie in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann, kann die oben erwähnte Aenderung der Stromstärke bei der Benutzung des Instrumentes zur Messung schwacher Ströme mitunter das Mehrfache ihrer ursprünglichen Grösse ausmachen.

Aus dem Gesagten ergiebt sich ferner der Umstand, dass man im „Universalumschalter", für jede angeschlossene Leitung, ebensoviel (zwei, höchstens drei!) verschiedene „Ergänzungswiderstände" anbringen muss, als im gegebenen electromagnetischen Messinstrument Einstellungen auf verschiedene „Empfindlichkeiten" vorhanden sind.

[1]) Es kann dieser Widerstand mitunter über 100 Ohm betragen.

I. Universalumschalter für mehrere Stromkreise, welche ein gemeinschaftliches Leitungsstück besitzen.

Die Benutzung eines gemeinschaftlichen Leitungsstückes für mehrere Stromkreise wird öfters bei grösseren Anlagen mit Vortheil angewendet, weil dabei offenbar sowohl an Raum als auch an Leitungsmaterial gespart wird[1]); das gemeinschaftliche Leitungsstück wollen wir in Zukunft kurzweg „Rückleitung" nennen.

Es seien uns nun drei Stromkreise mit gemeinschaftlicher Rückleitung gegeben und es soll für sie ein „Universalumschalter" mit zwei „Ergänzungswiderständen:" Wa und Wb construirt werden.

Die Fig. 1 (obere Ansicht) und Fig. 2 (Vertikalschnitt nach XX) auf Taf. II veranschaulichen in schematischer Darstellung die Construction des Apparates sowie die Art und Weise, wie er mit den gegebenen Leitungen in Verbindung zu setzen ist.

In den gezeichneten Stromkreisen (s. Fig. 1) bedeutet: LL die gemeinschaftliche Rückleitung; Q_1, Q_2, Q_3 die in den einzelnen Leitungen vorhandene Stromquellen; E_1, E_2, E_3 die in die einzelnen Leitungen etwa eingeschalteten electrolytischen Apparate; endlich R_1, R_2, R_3 die etwa zur Regulirung der Stromstärke in den einzelnen Leitungen eingeschaltete Rheostate.

Auf der Hartgummiplatte P, welche als Deckel des Apparates dient, sind die Stangen MM und NN angebracht, deren Enden mit dem Messinstrument (Galvanometer) G verbunden sind; die Stange NN befindet sich ausserdem mit der Rückleitung LL in Verbindung.

Jede dieser Stangen kann nun durch das Einsetzen eines Stöpsels, mit den Lamellen: O_1, O_2, O_3, resp. mit den Lamellen: A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3 in leitende Verbindung gesetzt werden und bedeuten die kleinen Kreise, welche zwischen den genannten Stücken gezeichnet sind, die Stöpsel-

[1]) Selbstredend haben wir hier nur Leitungen für dynamische Electricität im Auge. Für electrostatische Messungen wäre ein System solcher Leitungen unbrauchbar.

löcher. Jede der Lamellen: O_1, O_2, O_3 steht einerseits mit dem entsprechenden Stromkreis, andererseits mit beiden ihr gegenüberliegenden Lamellen: A_1, B_1, resp. A_2, B_2, resp. A_3, B_3 in leitender Verbindung und zwar sind es die beiden „Ergänzungswiderstände" *Wa* und *Wb*, welche in geeigneter Weise[1]) zwischen den genannten Stücken angebracht sind. Diese „Ergänzungswiderstände" sind nur der Anschaulichkeit halber in Fig. 1 als punktirte Linien und in Fig. 2 als lose hängende Drähte dargestellt.

Die Zahl der Stöpsel, welche gleichzeitig im Apparat functioniren, ist gleich der der Stromkreise, welche an den „Universalumschalter" angeschlossen sind; also in unserem Falle sind es drei und dürfen auch, aus leicht einzusehenden Gründen, keines Falls mehr als drei gleichzeitig im Gebrauch sein.

Was den

Gebrauch des Apparates

anlangt, so mögen folgende Beispiele diesen erläutern:

1. Beispiel: Der Strom wird in keinem der drei Stromkreise gemessen.

Die drei Stöpsel müssen zwischen der Stange NN und je einer Lamelle der drei Lamellenpaare: A_1, B_1; A_2, B_2; A_3, B_3 sich befinden. Bei dieser Schaltung fliessen die Ströme in unseren drei Leitungen offenbar in folgender Weise:

In der ersten Leitung.

Von O_1 durch den „Ergänzungswiderstand": *Wa* (resp. durch *Wb*) zur Lamelle A_1 (resp. B_1) und von da, durch den Stöpsel, in die Stange NN und die Rückleitung LL hin.

In der zweiten Leitung.

Von O_2 durch *Wa* (resp. *Wb*) zur Lamelle A_2 (resp. B_2) und von da, durch den Stöpsel, in die Stange NN und die Rückleitung u. s. w. Das Messinstrument bleibt also ausgeschaltet.

[1]) Die Widerstandsrollen liegen wie bei den Stöpselrheostaten innerhalb des Kastens, auf welchem die Platte P montirt ist (s. Fig. 2 und Fig. 4.)

2. Beispiel: Der Strom soll in einem (dem ersten) der drei Stromkreise gemessen werden. Man nehme zu diesem Behufe den bei A_1 (resp. bei B_1) eingesteckten Stöpsel heraus und bringe ihn zwischen MM und O_1 an.

Bei dieser Schaltung fliessen die Ströme in unseren drei Leitungen offenbar in folgender Weise:

In der ersten Leitung.

Von O_1 durch den Stöpsel in die Stange MM und von da aus, durch das Messinstrument G, in die Stange NN, resp. in die Rückleitung.

In der zweiten und dritten Leitung

bleibt der Stromverlauf wie im ersten Beispiele angegeben.

Die einfache Operation des Messens besteht also darin, dass man: 1. den Stöpsel zwischen MM und die entsprechende Lamelle steckt[1]), 2. die Ablesung der Angabe des Messinstrumentes vornimmt und 3. durch Einstecken des Stöpsels bei der Stange NN das Messinstrument wieder ausschaltet und den Stromkreis mit demjenigen „Ergänzungswiderstand" schliesst, welcher dem im Galvanometer, beim Gebrauch für die eben ausgeführte Messung, vorhandenen Widerstand gleich ist.

II. Universalumschalter für mehrere Stromkreise, welche kein gemeinschaftliches Leitungsstück besitzen.

Es seien uns drei von einander unabhängige Stromkreise gegeben und es soll für sie ein „Universalumschalter" mit zwei „Ergänzungswiderständen": Wa und Wb construirt werden.

Die Fig. 3 (obere Ansicht) und Fig. 4 (Vertikalschnitt nach XX) veranschaulichen in schematischer Darstellung die Construction dieses etwas complicirteren Apparates, sowie seine Verbindung mit den drei gegebenen Stromkreisen; dabei wurden für gleiche Theile die beim erstbeschriebenen Apparate gegebenen Bezeichnungen beibehalten, wodurch die Beschreibung wesentlich erleichtert wird.

Die beiden Stangen MM und NN sind hier lediglich

[1]) Dass während der Messung nur ein Stöpsel bei MM vorhanden sein darf, oder mit anderen Worten, dass man nur in einen der Stromkreise das Messinstrument jedesmal einschalten darf, ist wohl selbstverständlich.

mit den zum Galvanometer führenden Leitungen verbunden; von den beiden Stangen kann wieder MM, durch Einsetzen eines Stöpsels, mit den Lamellen O_1, O_2, O_3 in leitende Verbindung gesetzt werden. Dahingegen erfolgt die Stöpselverbindung der Stange NN mit den Lamellen A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3 nicht mehr direct, sondern vermittelst der Lamellen O_I, O_{II}, O_{III} (welche als „Zwillingslamellen" bezeichnet sein mögen), welche letztere ihrerseits mit den entsprechenden einzelnen Stromkreisen in Verbindung stehen.

Im Uebrigen bleibt die Einrichtung dieses Apparates der des vorher beschriebenen vollkommen gleich; nur ist die Zahl der gleichzeitig im Apparat functionirenden Stöpsel um Eins grösser, als die Zahl der Stromkreise, welche an den „Universalumschalter" angeschlossen sind, also in unserem Fall sind es vier und dürfen keinesfalls mehr als vier gleichzeitig im Gebrauch sein. Von diesen vier Stöpseln sind drei, wie im erst beschriebenen Apparat, abwechslungsweise: zwischen MM und den Lamellen O_1, O_2, O_3, resp.: zwischen den Lamellen A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3 und den „Zwillingslamellen": O_I, O_{II}, O_{III} einzustecken; der vierte Stöpsel [1]) wird zwischen NN und einer der „Zwillingslamellen" angebracht.

Der

Gebrauch des Apparates

sei wieder an Beispielen erläutert.

1. Beispiel: Der Strom wird in keinem der drei Stromkreise gemessen.

Der bei NN einzusteckende Stöpsel verrichtet bei dieser Schaltung keinerlei Function: er kann in einem beliebigen Stöpselloch bei der Stange NN verbleiben, kann aber auch ganz aus dem Apparat entfernt werden. Die übrigen drei Stöpsel werden, je nach dem „Ergänzungswiderstand", welcher beim jeweiligen Gebrauch des Messinstrumentes vorzuschalten ist, bei einer der Lamellen A_1, B_1, resp. A_2, B_2, resp. A_3, B_3 angebracht.

Bei dieser Schaltung fliessen die Ströme in unseren drei Leitungen offenbar in folgender Weise.

Von den Lamellen O_1, O_2, O_3 durch die Ergänzungswiderstände" in die entsprechenden Lamellen der zweiten Reihe und von da aus, vermittelst der Stöpsel, in die „Zwillingslamellen" O_I, O_{II}, O_{III}, welche, wie wir wissen, mit den zweiten Enden der getrennten Leitungen unserer Stromkreise in Verbindung stehen. Das Messinstrument bleibt also ausgeschaltet.

[1]) Zum Unterschied von den ersten drei ist dieser Stöpsel durch ein äusseres Merkmal gekennzeichnet.

2. Beispiel: Der Strom soll in einem (dem ersten) der drei gegebenen Stromkreise gemessen werden.

Zu diesem Behufe muss: 1. der bei A_1 (resp. B_1) befindliche Stöpsel zwischen MM und O_1 und 2. der Stöpsel zwischen NN und O_I angebracht werden.

Bei dieser Schaltung fliessen die Ströme in unseren drei Leitungen offenbar in folgender Weise:

In der ersten Leitung.

Von O_1 durch den Stöpsel in die Stange MM, von da aus, durch das Messinstrument, in die Stange NN und von dieser endlich, durch den zweiten Stöpsel, in die „Zwillingslamelle" O_I, resp. in das zweite Ende des ersten Stromkreises.

Die Operation des Messens mit Hilfe dieses Apparates unterscheidet sich also von der beim ersten Apparat beschriebenen lediglich durch das Einstecken des zweiten Stöpsels zwischen NN und einer der „Zwillingslamellen" O_I, O_{II}, O_{III}.

Dass diese so lang zu beschreibende Manipulationen sowohl bei dem einen als wie bei dem anderen Apparat in Wirklichkeit kaum eine Minute in Anspruch nehmen, habe ich bereits anfangs dieser Abhandlung erwähnt. Es sei ferner, behufs Vervollständigung der Beschreibung, bemerkt, dass in den Verbindungsleitungen zwischen dem „Universalumschalter" und dem Messinstrument sich eine Wippe U eingeschaltet befindet (s. Fig. 1 u. Fig. 3 auf Taf. II), um die Ausschläge der Magnetnadel des Galvanometers nach beiden Seiten beobachten zu können, was letzteres bekanntlich zur Controlle der Einstellung und Functionirung des Apparates jedesmal vorgenommen werden soll.

Ueber die technische Ausführung der Apparate[1]) darf ich mich hier nicht näher verbreiten.

Zum Schluss mag noch erwähnt sein, dass es zweckmässig erscheint, eine Einrichtung zu treffen, welche es gestattet, den „Universalumschalter" aus jedem der gegebenen Stromkreise leicht auszuschalten, was z. B. jedesmal geschehen kann, wenn in dem betreffenden Stromkreis keine Strommessung erforderlich ist und es daher durchaus nicht rationell

[1]) Die Apparate wurden im physik-mechan. Institut von Dr. M. Th. Edelmann in München mit bekannter Präcision und in einer eleganten Ausstattung hergestellt.

wäre, den Arbeitsstrom durch einen überflüssigen Widerstand in der Leitung in unnützer Weise zu schwächen.

Diese Ausschaltvorrichtung ist jedoch so einfach, dass eine nähere Beschreibung derselben wohl unterbleiben kann.

München, den 6. October 1886. Electrochemisches Laboratorium an der kgl. techn. Hochschule.

Zur Kenntniss der Halogenüberträger;

von

C. Willgerodt.

Da die Abhandlung von Lothar Meyer über Halogenüberträger (dies. Journ. 34, 502) zu der Ansicht führen könnte, meine Arbeiten über diesen Gegenstand seien nur eine Wiederholung seiner und seiner Schüler Untersuchungen, und da ich mich ausserdem auch nicht ganz mit den meine Schrift betreffenden Bemerkungen einverstanden erklären kann, so fühle ich mich veranlasst, darauf kurz zurückzukommen.

Mit Freuden hebe ich nochmals hervor — und habe das selbstverständlich bei meinen Publicationen nicht unerwähnt gelassen — dass L. Meyer der Begründer der Halogenirung organischer Substanzen mittelst Halogenüberträger ist. Ich vermag es aber nicht anzuerkennen, dass ich mich mit „den Untersuchungen" beschäftigt habe, die seit einer Reihe von Jahren auf Veranlassung von L. Meyer ausgeführt worden sind; ich muss vielmehr darauf hinweisen, dass sich meine Arbeiten von jenen durch zwei Momente unterscheiden: 1. Lothar Meyer und seine Schüler arbeiteten, mit Ausnahme des Jodes, stets direct mit den Halogenüberträgern den anorganischen Halogenverbindungen, ich dagegen arbeite indirect mit denselben, indem ich die Elemente, deren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen u. s. w. der zu halogenirenden Substanz hinzufüge und in dieser erst durch Zufuhr der Halogene die Ueberträger erzeuge. 2. Page, dessen Arbeiten den meinigen gegenübergestellt werden, lässt die Halogenverbindungen, um ihre Uebertragungsfähigkeit zu eruiren, besonders auf Nitrobenzol einwirken; ich dagegen

prüfe dieselben durchgehends mit **Benzol**, und aus diesem Grunde ist es mir möglich gewesen, da noch Wirkung eines Ueberträgers nachzuweisen, wo **Page** eine solche nicht mehr mit Sicherheit constatiren konnte: ich habe gezeigt, dass S, Bi und Sn zu den Halogenüberträgern zu zählen sind. Benzol ist das einfachste, dazu ein recht empfindliches und somit auch wohl das brauchbarste Reagens für gedachten Process: es übertrifft in dieser Hinsicht das Nitrobenzol. Durch Einführung von Nitrogruppen oder Resten von Sauerstoffsäuren in das Benzol scheint die Wirkung desselben abgeschwächt zu werden: Nitrobenzol lässt sich noch, wenn auch nicht mit der Leichtigkeit wie Benzol, in Gegenwart von Eisen halogeniren; bei mässiger Wärmezufuhr vermag man ausgiebige Mengen von Metanitrochlor- und Metanitrobrombenzol zu erzeugen, das Metadinitrobenzol konnte in Gegenwart von Eisen nicht mehr halogenirt werden, und ebenso waren Versuche von negativem Erfolg, die mit Benzoësäure angestellt wurden.

Die Stellung, welche die Ueberträger im per. Syst. der Elemente einnehmen, hat mich veranlasst, die Regel aufzustellen (siehe dies. Journ. Bd. **34**, 287): „Die Halogenübertragung der Elemente . . . . .“ Ich habe diesen Satz in meiner Schrift gebührend beleuchtet und angedeutet, dass er fallen müsse, wenn die noch fehlenden massgebenden Elemente demselben nicht entsprechen würden. Die Behauptung L. Meyer's, dass dieser Satz jetzt schon nicht haltbar sei, scheint mir verfrüht; die Argumente in seiner Beweisführung sind augenblicklich noch nicht stichhaltig, zum Theil habe ich dieselben bereits dadurch abgeschwächt, dass ich darauf hinwies, weshalb das Pb kein, das Bi ein geringerer Ueberträger als das Sb sein möchte, und weiter muss ich hervorheben, dass unsere Arbeiten über das Wolfram die Unhaltbarkeit meiner Regel deshalb nicht beweisen, weil Page mit WCl_6, ich dagegen mit dem Metall selbst arbeitete, wobei dasselbe scheinbar gar nicht angegriffen wurde. Mit WCl_6 sind bis jetzt noch keine Versuche angestellt worden: erst dann aber, wenn nachgewiesen wird, dass sich Benzol in Gegenwart von WCl_3 nicht halogeniren lässt, und dass sich dasselbe nach beendetem Versuch nicht als WCl_6 vorfindet, würde gedachtes Argument beweiskräftig werden; denn ich habe hervorgehoben: bis jetzt sind unsere Halogenüberträger die Tri-, Tetra- und Pentahaloïde. Auch die Chlorverbindungen des Selens müssen nach dem mir gemachten Einwurfe genau auf ihre Verbindungsform untersucht werden.

Bei der Frage nach dem Wesen des Vorganges der

Halogenübertragung sagt L. Meyer in der citirten Abhandlung aus, dass zwischen den beiden Auffassungen von Scheufelen und Page gar kein Widerspruch bestehe; dass ein solcher vorhanden sein soll, ist von mir auch nicht behauptet worden, ich habe die Auffassungen aus bestimmten Gründen nur nicht für identisch halten können, weil Scheufelen, wie ich in meiner Abhandlung angeführt habe, (Ann. Chem. 231, 192) schreibt: „Die Chlorirung bei Gegenwart von Eisenchlorid . . . .“

Zu dieser Klarlegung des Processes macht dann L. Meyer auf derselben Seite die Anmerkung: „Der ganze Vorgang ist, als Wirkung zwischen drei Stoffen, offenbar analog den merkwürdigen Oxydationen, welche kürzlich M. Traube so eingehend untersucht hat. (Ber. 1885, 18, 1877 ff.)“ Dieser Zusatz musste mich in meiner Ansicht bestärken, dass hier eine neue Auffassung des Processes vorliege, nämlich die, dass Eisenchlorid und die Halogene eine vereinte gleichzeitige Wirkung auf die organischen Substanzen ausüben, nicht aber eine auf einander folgende, nach mehreren Phasen verlaufende Bildung des Additionsproduktes und Halogenirung desselben. — Nach M. Traube vollzieht sich die Oxydation der Metalle durch Wasser und Sauerstoff folgendermassen:

$$Zn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} = Zn(OH)_2 + O_2H_2;$$

er sagt ausdrücklich: das Wasserstoffsuperoxyd ist reducirter Sauerstoff (Ber. 15, 667) und nicht oxydirtes Wasser, denn dieses sei ein durchaus unoxydirbarer Körper. Da nun L. Meyer den Vorgang solcher Oxydationen analog dem unserer Halogenirung erklärt, so schloss ich daraus, dass die Auffassungen von Scheufelen und Page über den Verlauf des Processes nicht dieselben sein könnten. Das Metall entspricht bei Traube unserer zu chlorirenden Substanz, das Wasser dem Halogenüberträger und der Sauerstoff dem Halogen. Bei mehrwerthigen Metallen wäre nun in der That eine Addition des Wassers nach folgender Gleichung denkbar:

$$Zn + H_2O = Zn\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$$

Auf diese Verbindung müsste ein Sauerstoff- und ein Wassermolekül einwirken, wenn Zinkoxydhydrat und Wasserstoffsuperoxyd daraus gebildet würde:

$$Zn\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ H \end{matrix} = Zn\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix}.$$

Vollzöge sich der Process in dieser Weise, so entstände das Wasserstoffsuperoxyd durch Oxydation des Wassers. Da nun

aber M. Traube gerade das Gegentheil beweist, so ist es offenbar klar, dass dieser Oxydationsprocess nicht als analog aufgefasst werden kann mit dem Halogenirungsprocess wie er von Page und mir erklärt worden ist: die Auffassungen von Scheufelen und Page über die betreffenden Vorgänge konnten somit von mir nicht als einander gleich angesehen werden.

Von meiner Ansicht, dass sich bei der Halogenübertragung zunächst eine additionelle Verbindung bildet, brauchte ich aus dem Grunde nicht abzugehen, weil sich HBr und HJ bilden, sobald man Br oder J in Gegenwart von Fe_2Cl_6 auf Benzol einwirken lässt; da diese Erscheinung derselben durchaus nicht widerspricht, wie ich durch folgende Gleichungen andeuten möchte:

α) $$H-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-H + Fe_2Cl_6 = \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C-\underset{|}{C}\!<\!\!\begin{matrix} H \\ Fe_2Cl_6 \end{matrix}$$

β) $$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C-\underset{|}{C}\!<\!\!\begin{matrix} H \\ Fe_2Cl_6 \end{matrix} + Br_2 \text{ od. } J_2 = (Br \text{ od. } J)-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-H + HCl + Fe_2Cl_6Br \text{ (od. J)}.$$

Die grössere Affinität des Chlors zu dem Wasserstoff bedingt hier die Bildung der Chlorwasserstoffsäure, und darum ist es das Chlor des Halogenüberträgers, das den Wasserstoff abspaltet beim Erscheinen der freien Halogene Brom und Jod, weil letztere Ersatz für den austretenden Wasserstoff bieten. Dass der Process, wie O. Schmidt beim Jodiren gefunden hat, schon sistirt wird, sobald sich eine Umsetzung gemäss der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6 + J_2 + C_6H_6 = Fe_2Cl_5J + HCl + C_6H_5J$$

vollzogen hat, kann ich mir sehr wohl vorstellen: das Jod vermag eine additionelle Verbindung wie $\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\!\!>\!C-\underset{|}{C}\!<\!\!\begin{matrix} H \\ Fe_2Cl_6 \end{matrix}$ nicht umzusetzen, weil die Affinität des Jodes zu Wasserstoff nicht mächtig genug ist, um Jodwasserstoffsäure zu bilden.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass es durchaus nicht meine Absicht war, die Errungenschaften L. Meyer's und seiner Schule in irgend einer Weise zu „verdunkeln". Aus meinen Klarlegungen wird man aber auch ersehen können, dass ich sehr wohl im Stande war, „die erklommene Stufe" unserer Erkenntniss über Halogenüberträger zu fassen und das schon sehr weit gediehene Werk zu fördern.

Freiburg i. B., den 20. Nov. 1886.

BIBLIOTHÈQUE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'... ORSAY

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1886.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band 33 und 34.

Sachregister.

Acetylanilbenzoïn (Voigt) 34, 9.
Acetylanthranilsäure (v. Meyer u. Bellmann) 33, 31.
Acetylisatin, Oxydation des A.s (von Meyer u. Bellmann) 33, 31.
Acetyl-p-Methylisatin (Panaotović) 33, 71; Einwirkung von Phenylhydrazin auf A., das. S. 74.
Acetyl-p-Methylisatinamid (Panaotović) 33, 72.
Acetyltrichlorphenol (Lampert) 33, 378.
Acridin, über ein Vorkommen des A.s (Walter) 34, 184.
Adipinsäure, Darst. der A. mittelst Elektrolyse (Drechsel) 34, 142.
Aethansulfonimid (James) 34, 351.
Aether, zusammengesetzte, über das Verhalten der Alkalihydrosulfide gegen zusammengesetzte Ae. (Göttig) 33, 90.
Aethyläther, über Zersetzung des Ae.dampfes durch den Induktionsfunkenstrom (v. Klobukow) 34, 124.
Aethyl, amidodithiocyanursaures, (Klason) 33, 298.
Aethyl, diamidothiocyanursaures, (Klason) 33, 299.
Aethylbromid, Einwirkung des A.s auf Bromaluminium (Gustavson) 34, 167; Einw. von Ae. auf Kohlenwasserstoffbromaluminium, das. S. 169.
Aethyldipropylcarbinol, Synthese des Ae.s (Tschebotareff u. Saytzeff) 33, 193.
Aethylen, die Einwirkung von Bromaluminium auf Ae. (Gustavson) 34, 161.
Alkalihydrosulfide, über das Verhalten der A. gegen zusammengesetzte Aether (Göttig) 33, 90.
Alkohole, secundäre, Reduction der aromatischen Ketone zu sec. A. (Elbs) 33, 184.
Allyldimethylcarbinol, über ein nicht flüchtiges Produkt der Oxydation des aus A. gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{20}$ (Albitsky u. Nikolsky) 34, 478.
Ameisensäurehydrat, Einwirkung von A. auf Isatosäure (v. Meyer u. Bellmann) 33, 28.
Amid (H_2N), Einführung von A.

mittelst Natriumamid (Walter) 34, 132.
O-Amidobenzhydroxamsäure (v. Meyer u. Bellmann) 33, 20.
O-Amidobenzoylphenylhydrazin (v. Meyer u. Bellmann) 33, 21.
Amidodiperchlormethylkyanidin (Weddige) 33, 81.
Amidomethylamidoperchlormethylkyanidin (Weddige) 33, 88.
Amine, über die Einwirkung von primären aromatischen A.n auf Benzoïn (Voigt) 34, 1.
Ammelid, normales (Klason) 33, 297.
Ammelin, normales (Klason) 33, 295.
Amyl, amidothiocyanursaures, (Klason) 33, 300.
Anhydride organischer Säuren, Einwirkung von Phenylhydrazin auf A. (Hötte) 33, 99.
Anilbenzil (Voigt) 34, 23.
Anilbenzoïn (Voigt) 34, 2; Verhalten des A.s gegen salpetrige Säure, das. S. 6; Verhalten des A.s gegen Essigsäureanhydrid, das. S. 9; Verhalten des A.s gegen Brom, das. S. 10; Verhalten des A.s gegen Reductionsmittel, das. S. 12.
Anilin, über die Einwirkung von A. auf Orcin (Zega u. Buch) 33, 538.
Anthracene, Synthese von A. durch Wasserabspaltung aus aromatischen Ketone (Elbs) 33, 185.
Anthrachinon, Notiz über ein Verfahren zur Synthese von Homologen des A.s (Elbs) 33, 818.
Anthranilamidoanilid (v. Meyer u. Bellmann) 33, 21.
Anthranilcarbonsäure, Identität der A. mit Isatosäure (E. v. Meyer) 33, 18.
Anthraniloxyamid, (v. Meyer u. Bellmann) 33, 20.
Apparate, über neue A. für elektrochemische Untersuchungen (v. Klobukow) „Universalstativ" 33, 473; „Schenkel-Apparat", das. S. 476; „Universalumschalter, 34, 539.
Apparate für chemische Laboratorien (Walter) Kühlröhren 34, 427.
Arabonsäure, über die A. (Bauer) 34, 46.
Argyrodit, Verarbeitung des A.s (Winkler) 34, 190.
Arsenjodosulfuret (Schneider) 34, 505.
Azelaïnsäure (Saytzeff) 33, 302.

Bemerkungen zu der „Erwiederung an Herrn C. Beyer" (die Einwirkung von Aceton auf Anilin betreffend) (Beyer) 33, 97.
Benzil, Einwirkung von Anilin auf B. (Voigt) 34, 23.
Benzoësäure, die Inversion des Rohrzuckers durch B. (Koral) 34, 109.
Benzoïn, über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf B. (Voigt) 34, 1; Einwirk. von Anilin auf B., das. S. 2; Einwirkung von p-Toluidin auf B., das. S. 15; Einwirkung von β-Naphtylamin auf B., das. S. 22.
Benzol, über den Wärmewerth des B.s (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 33, 241; über die Verbrennungswärme des B.s (Thomsen) das. S. 564; Entgegnung zu vorstehender Abhandlung des Herrn Thomsen (Stohmann) das. S. 568; Replik an Herrn Stohmann (Thomsen) 34, 55; Schlusswort zur Polemik mit Herrn Thomsen (Stohmann) das. S. 56.
Benzol, zur Kenntniss thiophenhaltigen B.s (Willgerodt) 33, 479.
Benzophenon, Verfahren zur Darstellung der Homologen des B.s (Elbs) 33, 181.
Benzoylanthranil, Bildung von B. bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatosäure (E. v. Meyer u. Bellmann) 33, 19.
Berichtigungen 33, 820, 576; 34, 563.
Beryllerde in diluvialen Thonen (Strohecker) 33, 132.
Brenzcatechin, Einwirkung von B. auf Isatosäure (v. Meyer u. Bellmann) 33, 22.
Bromaluminium, die Einwirkung von B. auf Aethylen u. die Bromide der „Grenzalkohole" (Gustavson) 34, 161, 167.

Bromanthranilsäure (Dorsch) **33**, 35.
Bromide, über die Einwirkung von Chlor u. Brom auf organische B. u. Jodide (R. Meyer) **34**, 104.
Bromnitroanthranilsäur. (Dorsch) **33**, 40 ff.
p-Brombenzyljodidchlorid (Willgerodt) **33**, 158.
Buttersäure, schwefelhaltige Substitutionsderivate der B. (Lovén) **33**, 101, 102. Darstellung der B. mittelst Elektrolyse (Drechsel) **34**, 139.
Butyron, über die Einwirkung von Jodäthyl u. Zink auf B. (Tschebotareff u. Saytzeff) **33**, 198; über die Einwirkung von Jodmethyl u. Zink auf B. (Gortaloff u. Saytzeff) **33**, 202; über die Einwirkung von Jodpropyl u. Zink auf B. (Ustinoff u. Saytzeff) **34**, 468.

Calorimetrische Untersuchungen (Stohmann) 6. Abhandlung **33**, 241; 7. Abhandlung, das. S. 464; 8. Abhandlung, das. S. 478; 9. Abhandlung, **34**, 311; 10. Abhandlung, das. S. 326.
Capillaritätsconstanten, üb. Tropfengewichte u. deren Beziehung zu den C., u. über den capillaren Randwinkel (Traube) **34**, 292, 515.
Capronsäure, über die Elektrolyse der normalen C. mit Wechselströmen (Drechsel) **34**, 134.
Carbanilsäure, über einige Abkömmlinge des carbanils. Methyls (Hentschel) **34**, 423.
Cements, Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Hydraulicität der C. (Michel) **34**, 548.
Ceritoxyde in diluvialen Thonen (Strohecker) **33**, 132; C. in praktischer Anwendung, das. S. 260.
Chinolinderivate aus Isatinsäure (Pfitzinger) **33**, 100.
β-Chloräthylsulfonchlorid, Einwirkung von Ammoniak auf *β*-C. (James) **34**, 950.
Chlorammonium in diluvialen Thonen (Strohecker) **33**, 132.
Chloranthranilsäure (Dorsch) **33**, 50; Amid der C., das.
Chlorberyllium, Darstellung von C. (Nilson u. Pettersson) **33**, 13; Dampfdichte des C.s das. S. 15.
Chlorhydrine, über die Einwirkung von Nitromethan auf einige C. (Pfungst) **34**, 27, 28, 31, 36.
Chloride, Darstellung reiner C. (Nilson u. Pettersson) **33**, 13.
Cincholepidin, über die Synthese des C.s (C. Beyer) **33**, 393, 417.
Cuminsäure, Synthese der C. (R. Meyer) **34**, 98; Darstellung der C. mittelst synthetischen Cumols, das. S. 100.
Cumol, Synthese des C.s (R. Meyer) **34**, 98; Darstellung der Cuminsäure mittelst synthetischen C.s, das. S. 100.
Cupridpyridinsalze (Jörgensen) **33**, 502.
Cyamelon (Klason) **33**, 289.
Cyamelursäure (Klason) **33**, 289.
Cyanur, über das Radical C. u. seine Verbindungen mit Halogenen (Klason) **34**, 152, 158.
Cyanurbisulfid (Klason) **33**, 120.
Cyanurjodid (Klason) **34**, 157.
Cyanursäure, Bildung aus polymerem Trichloracetonitril (Weddige) **33**, 80; zweifach amidirte C., das. S. 86; zweifach methylamidirte C., das. S. 86; zweifach methylamidirte C., das. S. 89; über C. (Klason) **33**, 116, 128; Aether der C., das. S. 129.
Cyanurtrithioglycolsäure (Klason) **33**, 120.

Dampfdichte, über ein neues mit exacter Temperaturbestimmung verbundenes Verfahren zur Feststellung der D. flüchtiger Körper (Nilson u. Pettersson) **33**, 1.
Dehydromorphin, zur Kenntniss des D.s (Donath) **33**, 559.
Diäthylketon, über die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf D. (Barataeff u. Saytzeff) **34**, 463.
Diamidoperchlormethylkyanidin (Weddige) **33**, 82.
Diallylessigsäure, über die Umwandlung der Diallyloxalsäure in D. (Schatzky) **34**, 498.

Diallyloxalsäure, Beitr. zur Kenntniss der D. (Schatzky) 34, 485; Salze der D., das. S. 487; Verhalten der D. gegen Brom u. Chlorwasserstoff, das. S. 494, 495; Lacton aus D., das. 495; Umwandlung der D. in Diallylessigsäure, das. S. 498.
Diastase, Studien über D. (Lintner) 34, 378.
Dibromanthranilsäure (Dorsch) 33, 32, 37, 48.
Dibromisatin, Oxydation von D. zu Dibromisatosäure (Dorsch) 33, 46.
Dibromisatosäure, Oxydation von Dibromisatin zu D. (Dorsch) 33, 46; Verhalten der D. gegen Salzsäure u. Ammoniak, das. S. 47.
Dichloranthranilsäure (Dorsch) 33, 52; Amid der D., das.
Dichlorisatin, Oxydation von D. zu Dichlorisatosäure (Dorsch) 33, 51.
Dichlorisatosäure, Oxydation von Dichlorisatin zu D. (Dorsch) 33, 51. Verhalten der D. gegen Salzsäure u. Ammoniak, das. S. 52.
Dichlornikotinsäure (Seyffert) 34, 262.
β-Dimethyläthylenmilchsäure (Ustinoff) 34, 478.
β-Dimethylacrylsäure, Untersuchung der β-D. aus der durch Oxydation des Allydimethylcarbinols erhaltenen β-Dimethyläthylenmilchsäure (Ustinoff) 34, 478.
Dimethylamidoperchlormethylkyanidin (Weddige) 33, 88.
α-γ-Dimethylchinolin, über D. (Beyer) 33, 393, 401.
o-p-Dinitrobenzolsulfosäure u. ihre Derivate (Willgerodt u. Mohr) 34, 113; Salze der D., das. S. 121; Chlorid der D., das. S. 128; Amid der D., das. S. 124.
p-Dinitrohydrobenzoïnessigsäureester (Elbs u. Bauer) 34, 345.
Dinitro-p-tolilbenzoïn (Voigt) 34, 20.
p-Dinitrostilben (Elbs u. Bauer) 34, 343, 344.
p-Dinitrotolan (Elbs u. Bauer) 34, 346.
Di-o-tolyl-p-phenylendiamin (Philip) 34, 64; Derivate des D.s, das. S. 66 ff.
Dioxystearinsäure (Saytzeff) 33, 307, 316.
Di-Phenylhydrazin-p-Methylisatin (Panaotović) 33, 74.
Diphenyl-m-toluylendiamin (Zega u. Buch) 33, 542; Derivate des D.s, das. S. 544.
Dipropylcarbinol, Bildungsweise des D.s (Ustinoff u. Saytzeff) 34, 468; Essigäther des D.s, das. S. 470; Oxydation des D.s, das. S. 471.
Di-p-tolyl-m-phenylendiamin (Hatschek u. Zega) 33, 218; Derivate des D.s, das. S. 221 ff.
Di-p-tolyl-p-phenylendiamin (Hatschek u. Zega) 33, 230; Derivate des D.s, das. S. 232 ff.
Dischwefelharnstoffdichlorid (McGowan) 33, 188; Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf D., das. S. 190; Einwirkung von Jodkalium auf D., das. S. 192.
Dithiocyanursäure (Klason) 33, 121.
Dithiodiacetonsäure (Lovón) 33, 110.

„Ekasilicium", üb. Mendelejeff's E. (Winkler) 34, 196.
Elaïdinsäure, über die Oxydation der E. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Saytzeff) 33, 300.
Elektrochemische Studien (Ostwald). Vierte Abhandlung: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen 33, 352.
Elektrochemische Untersuchungen, über neue Apparate für elektr. U. (v. Klobukow) I. „Universalstativ" 33, 473; II. „Schenkel-Apparat", das. S. 476; „Universalumschalter", 34, 599.
Elektrolyse, über die E. der normalen Capronsäure mit Wechselströmen (Drechsel) 34, 135.
Erwiederung an Herrn C. Beyer die „Einwirkung von Aceton auf Anilin" betreffend (Engler u. Riehm) 33, 95.

Fettsäuren, über die im käuflichen Lupulin vorkommenden F. (Ossipow) 34, 288.

Fluor, zur Chemie des F.s (Christensen) 34, 41.
Formaldehyd, über F. u. dessen Condensation (Loëw) 33, 321; F. in pflanzenphysiologischer Beziehung, das. S. 344; Weiteres über die Condensation des F.s (Loew) 34, 51.
Formose, Darstellung u. Eigenschaften der F. (Loew) 33, 328; Verhalten zu Spross- und Spaltpilzen, das. S. 336.
Formylanthranilsäure (v. Meyer u. Bellmann) 32, 24.

Germanium, Mittheilungen über das G. (Winkler) 34, 177; Vorkommen des G.s, das. S. 185; Eigenschaften des G.s, das. S. 199; Oxyde des G.s, das. S. 208; Sulfide des G.s, das. S. 214; Chloride des G.s, das. S. 221; G.-jodid, S. 225; Erkennung u. Bestimmung des G.s, das. 227.
Gleichgewichtsverhältnisse, Untersuchungen über G. in wässrigen Lösungen (Thomsen) 34, 74.
Glutarsäure, Darstellung der G. mittelst Elektrolyse (Drechsel) 34, 145.
‚Grenzalkohole', die Einwirkung von Bromaluminium auf die Bromide der G. (Gustavson) 34, 161.

Halogenbenzyle, Notiz über die Gewinnung substituirter Stilbene aus substituirten H.n (Elbs) 34, 340.
Halogene, über die Funktion der H. in Derivaten der Isatosäure u. die daraus gefolgerten Benennungen derselben (Dorsch) 33, 54.
Halogenüberträger, zur Kenntniss der H. (Willgerodt) 34, 264; über H. (L. Meyer) das. S. 502; zur Kenntniss der H. (Willgerodt) das. S. 547.
Hydrobenzoïnanilid (Voigt) 34, 13.
Hydrochinon, über die Einwirkung von H. auf Paratoluidin (Hatschek u. Zega) 33, 224; über die Einwirkung des Orthotoluidins auf H. (Philip) 34, 57.
Hydroxylamin, Einwirkung von H. u. von Phenylhydrazin auf Isatosäure (v. Meyer u. Bellmann) 33, 20.
Hydroxylgruppen, über den Wärmewerth der H. in den Oxybenzolen (Stohmann) 33, 470.

Inductionsfunkenstrom, über die Zersetzung des Aethyläther-dampfes durch den I. (v. Klobukow) 34, 124; Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch den I., das. S. 131.
Isatin, Oxydation der Halogenderivate des I.s zu denen der Isatosäure (Dorsch) 33, 44 ff., Derivate des P-Methyli. (Panaotović) das. S. 57.
Isatinsäure, Chinolinderivate aus I. (Pfitzinger) 33, 100.
Isatosäure, Untersuchung über I und Abkömmlinge derselben (mitgetheilt von E. v. Meyer) 32, 18, 32, 57;
I. Zur Kenntniss der I. (E. v. Meyer u. Th. Bellmann) das. S. 18; Einwirkung von Benzoylchlorid auf I. das. S. 19; Einwirkung von Hydroxylamin u. von Phenylhydrazin auf I., das. S. 20; Einwirkung von Brenzcatechin auf I., das. S. 22; Einwirkung von Ameisensäurehydrat auf I. das. S. 23; Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf I. das. S. 27; Einwirkung von Chlorkalk auf I., das. S. 29; Darstellung einer der I. isomeren Substanz, das. S. 30; Bildung der I. aus dem Isatin, das. 30.
II. Ueber Halogenderivate der I. (R. Dorsch) 33, 32; Einwirkung von Brom auf I., das. S. 32; Einwirkung von Brom auf Nitro-I., das. S. 40; Einwirkung von Chlor auf I., das. S. 44; Oxydation der Halogenderivate des Isatins zu denen der I., das. S. 44; über die Funktion der Halogene in Derivaten der I. u. die daraus gefolgerten Benennungen, das. S. 54.
Isobuttersäure, schwefelhaltige Substitutionsderivate der I. (Lovén) 33, 101, 105.
Isobutylbromid, Einwirkung des I.s

auf Kohlenwasserstoffbromaluminium u. Bromaluminium (Gustavson) 34, 173.
Isodioxystearinsäure (Saytzeff) 33, 311.
Isopropylbromid, Darstellung des I.s (R. Meyer) 34, 98.
Isopropylbromid, Darstellung von I. aus Isopropyljodid (R. Meyer) 34, 105.
Isovaleriansäure, schwefelhaltige Substitutionsderivate der I. (Lovén) 33, 101, 112.

Jod, über die Sauerstoffsäuren des J.s (Blomstrand) 34, 433.
Jodidchloride, über einige aromatische J. Willgerodt) 33, 154.
Jodide, über die Einwirkung von Chlor u. Brom auf organische Bromide u. J. (R. Meyer) 34, 104.
Jodstearinsäure (Saytzeff) 33, 308.

Katalyse, über den Einfluss einiger Neutralsalze auf die K. des Methylacetats durch Chlorwasserstoff- u. Schwefelsäure (Trey) 34, 353.
Ketone, Beiträge zur Kenntniss aromatischer K. 1. Mittheilung (Elbs) 33, 180; Reduction der aromatischen K. zu secundären Alkoholen das. S. 181; Synthese von Anthracenen durch Wasserabspaltung aus aromatischen K. das. 185.
Kohlenwasserstoffbromaluminium, Einwirkung von Bromäthyl auf K. (Gustavson) 34, 169; Einwirkung des primären u. secundären Propylbromides auf K. u. Bromaluminium, das. S. 171; Einwirkung von Isobutylbromid auf K. u. Bromaluminium, das. S. 173.
α-Kresotinsäure (Panaotović) 33, 64.

Lacton a. Diallyloxals. (Schatzky) 34, 495.
Leber, über einen neuen, schwefel- und phosphorhaltigen Bestandtheil der Leber (Drechsel) 33, 425.
Lichenin, üb. die aus L. entstehende Zuckerart (Bauer) 34, 46.
Lösungen, Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen L. (Thomsen) 34, 74.
Lupulin, über die im käuflichen L. vorkommenden flüchtigen Fettsäuren (Ossipow) 34, 238.

Mangan, zur Chemie des M.s (Christensen) 34, 41.
Meerwasser, Beiträge zur Chemie des M.s (Hamberg) I. Von dem Verhältniss zwischen den Sulfaten u. den Chloriden des M.s 33, 140; II. Ein Apparat zur Bestimmung des Stickstoffgases u. der Kohlensäure im M., das. S. 488; III. Ueber d. Stickstoffgas des M.s das. S. 441; IV. Von der Kohlensäure des M.s das. S. 450.
Melamine, über normale M. (Klason) 33, 290.
Melamverbindungen, über M. (Klason) 33, 285.
Melanurensäure, üb. die M. (Strieg ler) 33, 161; Salze der M., das. S. 165 ff.; Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf M., das. S. 177.
Melem (Klason) 33, 287.
Melon (Klason) 33, 287.
Methylacetat, über den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des M.s durch Chlorwasserstoff- u. Schwefelsäure (Trey) 34, 353.
Methylamidodiperchlorkyanidin (Weddige) 33, 87.
P-Methylanthranilamidoanilid (Panaotović) 33, 68.
P-Methylanthranilanilid (Panaotović) 33, 67.
P-Methylanthranilsäure, salzsaure P-M. (Panaotović) 33, 61, 62; Ueberführung der P-M. in P-Methylsalicylsäure oder α-Kresotinsäure, das. S. 64.
P-Methylanthranilsäureamid (Panaotović) 33, 66.
P-Methylanthranilsäuremethyläther (Panaotović) 33, 69.
Methyldipropylcarbinol, Synthese des M.s (Gortaloff u. Saytzeff) 33, 202.
Methylenitan (Loew) 32, 842.
Methylgruppen, über den Wärmewerth der M. in den homologen Phenolen (Stohmann) 34, 326.

P-Methylisatin, über einige Abkömmlinge des P-M. (Panaotović) 33, 57; Oxydation des P-M., das. S. 58; Einwirkung von Phenylhydrazin auf P-M., das. S. 73.

P-Methylisatosäure, über P.-M. (Panaotović) 33, 57, 58; Verhalten der P-M. gegen conc. Mineralsäuren, das. 60; Einwirkung von Ammoniak auf P-M., das. S. 66; Einwirkung von Anilin auf P-M., das. S. 67; Einwirkung von Phenylhydracin auf P-M., das. S. 68; Einwirkung von Methylalkohol auf P-M. das. S. 69; Einwirkung von salpetriger Säure auf P-M., das. S. 70; Einwirkung von Oxydationsmitteln auf P-M., das. S. 70; Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf P-M., das. S. 71.

P-Methylsalicylsäure, Ueberführung der P-Methylanthranilsäure in P-M. (Panaotović) 33, 64.

Monobromanilbenzoïn (Voigt) 34, 10.

Monobromisatin, Oxydation von M. zu Monobromisatosäure (Dorsch) 33, 46.

Monobromisatosäure (Dorsch) 33, 32, 33; Verhalten der M. gegen Salzsäure u. Ammoniak, das. S. 35; Oxydation von Monobromisatin zu M., das. S. 46.

Monobromnitroanthranilsäure (Dorsch) 33, 40.

Monochlorcyanurjodid (Klason) 34, 159.

Monochlorisatin, Oxydation von M. z. Monochlorisatosäure (Dorsch) 33, 49.

Monochlorisatosäure, Oxydation von Monochlorisatin zu M. (Dorsch) 33, 49; Verhalten der M. gegen Salzsäure und Ammoniak, das. S. 50.

Monochlor-Oxynikotinsäure (Seyfferth) 34, 260.

Monochloroxypikolinsäure (Seyfferth) 34, 254.

Monochlorpikolinsäure (Seyfferth) 34, 252; Reduction der M., das. S. 256.

Mononitroanisole, Darstellung der M. nach der Methode von Kolbe (Willgerodt u. Ferko) 33, 152.

Mononitrophenetole, Darstellung der M. nach der Methode von Kolbe (Willgerodt u. Ferko) 33, 152.

Mononitro-p-tolilbenzoïn (Voigt) 34, 18.

Monophenylmelamin, normales (Klason) 33, 295.

Morphinreactionen, zwei M. (Donath) 33, 563.

β-Naphtilbenzoïn (Voigt) 34, 22.

β-Naphtoacridin (Reed) 34, 160.

Natriumamid, Einführung von Amid (H_2N) mittelst N. (Walter) 34, 132.

Natriumsulfide, Beiträge zur Kenntniss der wasserhaltigen N. (Göttig) 34, 229.

Nikotinsäure, zur Kenntniss der N. (Seyfferth) 34, 241; Einwirk. von Phosphorpentachlorid auf N., das. S. 258.

Nitratopurpureorhodiumsalze (Jörgensen) 34, 406.

Nitrobromisatin (Dorsch) 33, 53.

Nitroisatosäure, Einwirkung von Brom auf N., (Dorsch) 33, 40.

Nitromethan, über die Einwirkung von N. auf einige Chlorhydrine (Pfungst) 34, 27; Einwirkung von N. auf Dichlorhydrin, das. S. 28; Einwirk. von N. auf α-Monochlorhydrin, das. S. 36; Einwirkung von N. auf Aethylenchlorhydrin, das. S. 37.

Nitro-p-Methylisatosäure (Panaotović) 33, 60.

p-Nitrophenyljodidchlorid (Willgerodt) 33, 160.

Nitroscanilbenzoïn (Voigt) 34, 6.

Oelsäure, über die Oxydation der O. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Saytzeff) 33, 300.

Oktochlortetramethylensulfid, über O. (Willgerodt) 33, 150.

Orcin, über die Einwirkung von Anilin auf O. (Zega u. Buch) 33, 598.

Orthotoluidin, über die Einwirkung des O.s auf Hydrochinon u. Resorcin (Philip) 34, 57.

Oxalsäureäther, über die Darstellung von O. (Schatzky) 34, 500.

Oxybenzoëäuren, die Inversion des Rohrzuckers durch die O. (Koral) 34, 109.
Oxybenzole, über den Wärmewerth der O. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 33, 464; über den Wärmewerth der Hydroxylgruppen in den O., das. S. 470.
Oxycapronsäure, Darstellung der O. mittelst Elektrolyse (Drechsel) 34, 148.
Oxycumole, Wärmewerthe der O. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 34, 318.
Oxycyanurbisulfid (Klason) 33, 128.
Oxycymole, Wärmewerthe der O. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 34, 319.
o-Oxyphenyl, anthranilsaures O. (v. Meyer u. Bellmann) 33, 22.
m-Oxyphenyl-o-tolylamin (Philip) 34, 70; Derivate des m-O.s, das. S. 71 ff.
m-Oxyphenyl-p-tolylamin (Hatschek u. Zega) 33, 209; Derivate des m-O.s, das. S. 213 ff.
p-Oxyphenyl-o-tolylamin (Philip) 34, 57; Derivate des p-O.s, das. S. 59 ff.; Spaltung des p.-O.s durch conc. Salzsäure, das. S. 62; Reduction des p-Os. durch Zinkstaub, das. S. 63.
p-Oxyphenyl-p-tolylamin (Hatschek u. Zega) 33, 224; Derivate des O., das. S. 227 ff.
Oxytoluole, Wärmewerthe der O. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 34, 311.
Oxyxylole, Wärmewerthe der O. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 34, 317.

Paracyan (Klason) 34, 158.
Paratoluidin, über die Einwirkung von P. auf Resorcin (Hatschek u. Zega) 33, 209; über die Einwirkung von Hydrochinon auf P., das. S. 224.
Phenol, über den Wärmewerth der Homologen des P. (Stohmann, Rodatz u. Herzberg) 34, 311; über den Wärmewerth der Methylgruppen in d. homologen P.en das. S. 326.
γ-Phenylchinaldin, über die Synthese des γ-P.s (O. Beyer) 33, 398, 420.
Phenylhydrazin, Einwirkung von P. auf Acetyl-p-Methylisatin (Panaotović) 33, 74; Einwirkung von P. auf Anhydride organischer Säuren (Hötte) 33, 99.
Phenylhydrazin-p-Methylisatin (Panaotović) 33, 78.
Phenyljoddichlorid (Willgerodt) 33, 154.
Phenyl-m-oxytolylamin (Zega u. Buch) 33, 539.
Phosphorsäureanhydrid, zur Verwendung d. P.s (Walter) 34, 183.
„Phtalon" des Dimethylchinolins (C. Beyer) 33, 407.
Phtalylphenylhydrazin (Hötte) 33, 99; Benzoylderivate des P., das.
α-Pikolin (Seyfferth) 34, 257.
Pikolinsäure, zur Kenntniss der P. (Seyfferth) 34, 241; Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf P., das. S. 242; Einwirkung von Zinkstaub u. Eisessig auf P., das. S. 247; Einw. von Phosphorpentachlorid auf P., das. S. 249.
β-Pinakoline, Darstellung der β-P (Elbs) 33, 185.
Piperidinplatinchlorid, salzsaures (Seyfferth) 34, 243, 245, 248.
Platinbasen, zur Constitution der P. (Jörgensen) 33, 489.
Platinoäthylaminsalze (Jörgensen) 33, 517.
Platinomethylaminsalze (Jörgensen) 33, 530.
Platinopropylaminsalze (Jörgensen) 33, 533.
Platinopyridinsalze (Jörgensen) 33, 504.
p-Propylbenzoësäure, Synthese der p-P. (R. Meyer) 34, 101.
Propylbromid, Einwirkung des primären u. secundären P.s auf Kohlenwasserstoffbromaluminium u. Bromaluminium (Gustavson) 34, 171.

Randwinkel, über Tropfengewicht u. deren Beziehung zu den Capillaritätsconstanten, u. über den capillaren R. (Traube) 34, 805, 515.

Realgar, über das Verhalten des Jods zum R. (Schneider) 34, 505.
Resorcin, über die Einwirkung von Paratoluidin auf R. (Hatschek u. Zega) 33, 209; über die Einwirkung des Orthotoluidins auf R. (Philip) 34, 57, 70.
Rhodium, üb. neue R.-verbindungen (Vincent) 33, 207.
Rhodiumammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der R. (Jörgensen). VI. Ueber die Roseorhodiumsalze 34, 394; VII. Ueber die Nitratopurpureorhodiumsalze, das. S. 406; VIII. Ueb. d. Xanthorhodiumsalze, das. S. 410.
Rohrzucker, über den Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur bei der Inversion des R.s durch Säuren (Spohr). Zweite Abhandlung 33, 265; die Inversion des R.s durch Benzoësäure u. die Oxybenzoësäuren (Koral) 34, 109.
Roseorhodiumsalze (Jörgensen) 34, 394.

Salze, über die Existenz der sauren S. u. der Doppelsalze in wässriger Lösung (Thomsen) 34, 74.
Säuren, über die Synthese u. Constitution der beiden Säuren (1,4) $C_6H_4\begin{cases}COOH\\C_3H_7\end{cases}$ (R. Meyer) 34, 91.
Schwefelharnstoff, über einige Abkömmlinge des S. (McGowan) 33, 188; Einwirkung der Jodchloride auf S., das. S. 191.
Schwefelkohlenstoff, Zersetzung des S.s durch den Inductionsfunkenstrom (v. Klobukow) 34, 131.
Silberpyridinsalze (Jörgensen) 33, 501.
Stilbene, Notiz über die Gewinnung substituirter St. aus substituirten Halogenbenzylen (Elbs) 34, 840; zur Kenntniss substituirter St. (Elbs u. Bauer) das. S. 843.
Succinylphenylhydrazin (Hötte) 33, 99.
Sulfondibuttersäure (Lovén) 33, 104.
Sulfondiisobuttersäure (Lovén) 33, 103.
Sulfondiisovaleriansäure (Loven) 33, 113.

Taurin, über Derivate des T.s (James) 34, 348.
Tetrachlorthiophentetrachlorid, üb. T. (Willgerodt) 33, 150.
Thioammelin, normales (Klason) 33, 296.
Thiodiacetonsäure (Lovén) 33, 107.
Thiodiisobuttersäure (Lovén) 33, 107.
Thiodiisovaleriansäure (Lovén) 33, 113.
Thiophen, zur Kenntniss thiophenhaltigen Benzols (Willgerodt) 33, 479.
Thon, Ceritoxyde, Yttererde, Beryllerde u. Chlorammonium in diluvialen Th. (Strohecker) 33, 132; zur Frage über die Hainstädter T.e (Blomstrand) 33, 483.
p-Tolilbenzoïn (Voigt) 34, 15; Verhalten gegen Salpetersäure, das. S. 18; Verhalten des p-T. gegen Natriumamalgam in alkalischer Lösung, das. S. 21.
p-Toluidin, Einwirkung von p-T. auf Benzoïn (Voigt) 34, 15.
Triäthylcarbinol, Synthese des T.s (Bratacff u. Saytzeff) 34, 463; Essigäther des T.s, das. S. 465; Oxydation des T.s, das. S. 466.
Triäthylmelamin, normales (Klason) 33, 293.
α-Tribromphenyljodidchlorid, symmetrisches (Willgerodt) 33, 159.
Trichloracetonitril, über polymeres T. (Weddige) 33, 76; Darstellung aus polymerem Cyankohlensäureäther, das. S. 77; Darstellung aus gewöhnlichem Nitril, das.; Einwirkung von Alkalien auf T., das. S. 79; Einwirkung von Ammoniak auf T., das. S. 81; Einwirkung von Methylamin auf T., das. S. 87.
Trichlordiazophenol (Lampert) 33, 375.
Trichlorjodphenetol (Lampert) 33, 392.
Trichlorjodphenol (Lampert) 33, 391.
Trichlornitrophenetol (Lampert) 33, 388.

Trichlornitrophenol (Lampert) 33, 392.
Trichlorparamidophenol, üb. einige Derivate d. T. (Lampert) 33, 871.
Trichlorphenetol (Lampert) 33, 378.
Trichlorphenol (Lampert) 33, 876.
Trichlorpyridin (Seyfforth) 34, 261.
Trichlordiazophenolsulfonsäure (Lampert) 33, 890.
Trimethylmelamin, normales (Klason) 33, 293.
Triphenylmelamin, normales (Klason) 33, 294.
Trithiocyanursäure (Klason) 33, 116.
p-Tritolylmelamin, normales (Klason) 33, 294.
Tropfengewichte, über Tr. u. deren Beziehung zu der Capillaritätsconstante, u. über den capillaren Randwinkel (Traube) 34, 292, 515.

Ueberjodsäure (Blomstrand) 34, 438; Salze der Ue., das. 464.
Ultramarinblau auf nassem Wege (Knapp) 34, 328.

Valeriansäure, Darstellung der V. mittelst Elektrolyse (Drechsel) 34, 139.

Wechselströme, über die Elektrolyse der normalen Capronsäure mit W.n (Drechsel) 34, 135.
Weinsäuresalze, Untersuchungen üb. Gleichgewichtsverh. d. W. in wässr. Lös. (Thomsen) 34, 76, 87.

Xanthorhodiumsalze (Jörgensen) 34, 410.

Yttererde in diluvialen Thonen (Strohecker) 33, 132.

Zucker, über die aus Lichenin entstehende Z.art (Bauer) 34, 46.

Autorenregister.

Albitzky, A., u. W. Nikolsky, üb. ein nicht flüchtiges Produkt d. Oxydation des aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$, 34, 478.

Barataeff, S., u. Al. Saytzeff, über die Einwirkung von Jodäthyl u. Zink auf Diäthylketon. Synthese des Triäthylcarbinols 34, 468.
Bauer, F., u. K. Elbs, s. K. Elbs u. F. Bauer.
Bauer, R. W., über Arabonsäure u. die aus Lichenin entstehende Zuckerart 34, 46.
Bellmann, Th., u. E. v. Meyer, s. E. v. Meyer u. Th. Bellmann.
Beyer, C., Bemerkungen zu der Erwiederung d. Herren C. Engler u. P. Riehm, die „Einwirkung von Aceton auf Anilin betreffend" 33, 97; üb. α-γ-Dimethylchinolin u. die Synthese des Cincholepidins u. des γ-Phenylchinaldins 33, 393.
Blomstrand, C. W., zur Frage über die Hainstädter Thone 33, 488; über die Sauerstoffsäuren des Jods 34, 433.
Buch, K., u. A. Zega, s. A. Zega u. K. Buch.

Christensen, O. T., Beiträge zur Chemie des Mangans u. des Fluors 34, 41.

Donath, Jul., zur Kenntniss des Dehydromorphins (Oxydimorphins) 33, 559; zwei Morphinreactionen das. S. 563.
Dorsch, R., über Halogenderivate der Isatosäure 33, 32.
Drechsel, E., über einen neuen, schwefel- u. phosphorhaltigen Bestandtheil der Leber 33, 425; üb. die Elektrolyse der normalen Capronsäure mit Wechselströmen 34, 135.

Elbs, K., Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone. 1. Mittheilung 33, 180; Notiz über ein Verfahren zur Synthese vom Homologen des Anthrachinons 33, 318; Notiz über die Gewinnung substituirt. Stilbene aus substituirten Halogenbenzylen 34, 340.
Elbs, K., u. F. Bauer, z. Kenntn. substituirter Stilbene 34, 343.

Engler, C., u. P. Riehm. Erwied. an Hrn. C. Beyer die „Einwirk. von Aceton auf Anilin" betreffend 33, 95.

Ferko, M., u. C. Willgerodt s. C. Willgerodt u. M. Ferko.

Göttig, Chr., über das Verhalten der Alkalihydrosulfide gegen zusammengesetzte Aether 33, 90; Beiträge zur Kenntniss der wasserhaltigen Natriumsulfide 34, 229.

Gortalοff, A., u. Al. Saytzeff, Ueber die Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Butyron. Synthese des Methyldipropylcarbinols 33, 202.

Gowan, G. Mc., über einige Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs 33, 188.

Gustavson, G., die Einwirkung von Bromaluminium auf Aethylen u. die Bromide der „Grenzalkohole" 34, 161.

Hamberg, A., Beiträge z. Kenntniss des Meerwassers 33, 140, 438, 441, 450.

Hatschek, A., u. A. Zega, üb. die Einwirkung von Paratoluidin auf Resorcin u. Hydrochinon 33, 209.

Hentschel, W., über einige Abkömmlinge des carbanilsauren Methyls 34, 428.

Herzberg, H., s. F. Stohmann, P. Rodatz u. Herzberg.

Hötte, B., Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren (vorläufige Notiz) 33, 99.

James, F. W., über Derivate des Taurins (II. Thl.) 34, 343.

Jörgensen, S. M., zur Constitution der Platinbasen 33, 489. Beiträge zur Chemie d. Rhodiumammoniakverbindungen. VI. üb. Roseorhodiumsalze 34, 394; VII. über Nitratopurpureorhodiumsalze, das. S. 406; VIII. über Xanthorhodiumsalze, das. S. 416.

Klason, Peter, über Cyanursäure, Di- u. Trithiocyanursäure 33, 116; üb. Melamverbindungen 33, 285; über normale Melamine, das. S. 290; über das Radical Cyanur u. seine Verbindungen mit Halogenen 34, 152.

Klobukow, N. v., neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen 33, 478; 34, 530; über die Zersetzung des Aethyläthers durch den Inductionsfunkenstrom 34, 124.

Knapp, F., Ultramarinblau auf nassem Wege 34, 328.

Koral, M., die Inversion des Rohrzuckers durch Benzoësäure u. die Oxybenzoësäuren 34, 409.

Lampert, Fr., über einige Derivate des Trichlorparaamidophenols 33, 371.

Lintner, C. J., Studien über Diastase I. 34, 378.

Loew, O., über Formaldehyd u. dessen Condensation 33, 321; Weiteres über die Condensation des Formaldehyds 34, 51.

Lovén, J. M., Schwefelhaltige Substitutionsprodukte der Buttersäure, Isobuttersäure u. Isovaleriansäure 33, 101.

Meyer, E. v., Untersuchungen über Isatosäure u. Abkömmlinge derselben, mitgetheilt von E. v. Meyer 33, 18, 32, 57. Untersuchungen aus dem chem. Laboratorium der Universität Leipzig, mitgetheilt von E. v. M. 33, 161; 34, 1, 27.

Meyer, E. v., u. Th. Hellmann, zur Kenntniss der Isatosäure 33, 18.

Meyer, Loth., über Halogenüberträger 34, 502.

Meyer, R., über die Synthese u. Constitution der beiden Säuren (1,4) $C_6H_4\begin{cases}COOH\\C_3H_7\end{cases}$ 34, 91; über die Einwirkung von Chlor u. Brom auf organische Bromide u. Jodide 34, 104.

Michel, E., Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Hydraulicität des Cements 33, 548.

Mohr, P., u. C. Willgerodt, s. C. Willgerodt u. P. Mohr.

Nikolsky, W., u. A. Albitzky, s. Albitzky u. W. Nikolsky.
Nilson, C. F., u. O. Pettersson, über ein neues mit exacter Temperaturbestimmung verbundenes Verfahren zur Feststellung der Dampfdichte flücht. Körper 33, 1.

Ostwald, W., elektrochemische Studien. 4. Abhandlung: die elektrische Leitfähigkeit der Basen 33, 352.
Ossipow, J., über die in käuflichem Lupulin vorkommenden flüchtigen Fettsäuren 34, 238.

Pannotović, W., über P-Methylisatosäure u. einige Abkömmlinge des P-Methylisatins 33, 57.
Pettersson, O., u. C. F. Nilson, s. C. F. Nilson u. O. Pettersson.
Pfitzinger, W., Chinolinderivate aus Isatinsäure (vorläufige Mittheilung) 33, 100.
Pfungst, A., über die Einwirkung von Nitromethan auf einige Chlorhydrine 34, 27.
Philip, M., über die Einwirkung des Orthotoluidins auf Hydrochinon u. Resorcin 34, 57.

Reed, J. H., über β-Naphtoacridin (vorläufige Mittheilung) 34, 160.
Riehm, P., u. C. Engler, s. C. Engler u. P. Riehm.
Rodatz, P., s. F. Stohmann, P. Rodatz u. Herzberg.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von A. S. 33, 193, 202, 300; 34, 468, 468, 478, 478, 485.
Saytzeff A., über die Oxydation der Oel- u. Elaïdinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 33, 300.
Saytzeff, A., u. A. Tschebotareff, s. A. Tschebotareff u. A. Saytzeff.
— u. A. Gortaloff, s. A. Gortaloff u. Saytzeff.
— u. S. Barataeff, s. Barataeff u. A. Saytzeff.
— u. D. Ustinoff, s. D. Ustinoff u. A. Saytzeff.
Schatzky, E., Beiträge zur Kenntniss der Diallyloxalsäure 34, 485; über die Darstellung von Oxalsäureäther, das. S. 500.
Schneider, L., über das Verhalten des Jods zum Realgar u. über das Arsenjodosulfuret 34, 505.
Seyfferth, E., zur Kenntniss der Pikolinsäure u. Nikotinsäure 34, 241.
Spohr, J., über den Einfluss der Neutralsalze u. der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren. 2. Abhandlung 33, 265.
Stohmann, F., calorimetrische Untersuchungen. 6. Abhandlung: F. Stohmann, P. Rodatz u. H. Herzberg: über den Wärmewerth des Benzols 33, 241; 7. Abhandlung: F. Stohmann, P. Rodatz u. H. Herzberg: über den Wärmewerth der Oxybenzole, das. S. 464; 8. Abhandlung: F. Stohmann: über den Wärmewerthd. Hydroxylgruppen in den Oxybenzolen, das. S. 470; 9. Abhandlung: F. Stohmann, P. Rodatz u. H. Herzberg: über den Wärmewerth der Homologen des Phenols 34, 311; 10. Abhandlung: F. Stohmann, über den Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Phenolen das. S. 326.
Stohmann, F., Entgegnung zu der Abhandlung des Hrn. Thomsen üb. die Verbrennungswärme des Benzols 33, 568; Schlusswort zur Polemik mit Hrn Thomsen 34, 56.
Striegler, M., über Melanursäure 33, 161.
Strohecker, J. R., Ceritoxyde, Yttererde, Beryllerde u. Chlorammonium in diluvialen Thonen 33, 132; die Ceridoxyde in praktischer Anwendung 33, 260.

Thomsen, J., über die Verbrennungswärme des Benzols 33, 564; Replik an Hrn. Stohmann 34, 55.
Thomsen, Th., Untersuchungen üb. Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen. II. Ueber die Existenz

der sauren Salze u. der Doppelsalze in wässriger Lösung 34, 74.
Traube, J., über Tropfengewichte u. deren Beziehungen zu den Capillaritätsconstanten u. über den capillaren Randwinkel 34, 292, 515.
Trey, H., über den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff- u. Schwefels 34, 353
Tschebotareff, A., und Al Saytzeff, Ueber die Einwirkung von Jodäthyl u. Zink auf Butyron. Synthese des Aethyldipropylcarbinols 33, 198.

Ustinoff, D., u. Al. Saytzeff, über die Einwirkung von Jodpropyl u. Zink auf Butyron. Bildungsweise des Dipropylcarbinols 34, 468. Untersuchung der Beta-Dimethylacrylsäure aus der durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols erhaltenen Beta-Dimethylenmilchsäure 34, 478.

Vincent, C., über neue Rhodiumverbindungen 33, 207.
Voigt, V. K., über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoïn 34, 1.

Walter, J., vermischte Notizen. 1. Einführung von Amid (NH_2) mittelst Natriumamid 34, 182; 2. zur Verwendung des Phosphorsäureanhydrids, das. S. 188; 3. über ein Vorkommen des Acridins, das. S. 194; Apparate für chemische Laboratorien 34, 427.
Weddige, A., über polymeres Trichloracetonitril (I.) 33, 76.
Willgerodt, C., über das Tetrachlorthiophentetrachlorid (Octochlortetramethylensulfid) C_4Cl_8S 33, 150.
— u. M. Ferko, Darstellung der Mononitroanisole u. Mononitrophenetole nach der Methode von Kolbe 33, 152.
— über einige aromatische Jodidchloride 33, 154; zur Kenntniss thiophenhaltigen Benzols 33, 479.
— u. P. Mohr, über o-p-Dinitrobenzolsulfosäure u. ihre Derivate 34, 113.
— zur Kenntniss der Halogenüberträger 34, 264, 547.
Winkler, Cl., Mittheilungen über das Germanium 34, 177.

Zega, A, u. K. Buch, über die Einwirkung von Anilin auf Orcin 33, 538.
Zega, A., u. Hatschek, s. A. Hatschek u. A. Zega.

Berichtigungen.

Bd. 34, S. 207 Zeile 10 v. u. lies 5892 statt 5832.
„ „ „ 319 „ 10 v. o. „ Orthopropylmethylphenol st. Ortho-Isopropylmethylphenol.
„ „ „ 319 „ 4 v. u. „ Meta-Propylmethylphenol st. Meta-Isopropylmethylphenol.
„ „ „ 327 „ 9 v. u. „ Propylgruppe st. Isopropylgruppe.
„ „ „ 327 ist der letzte Satz zu streichen.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

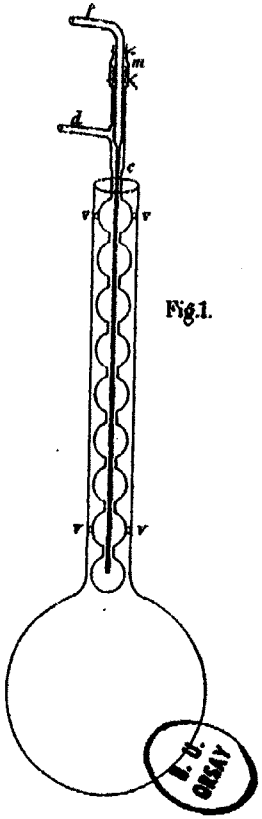


Fig. 1.

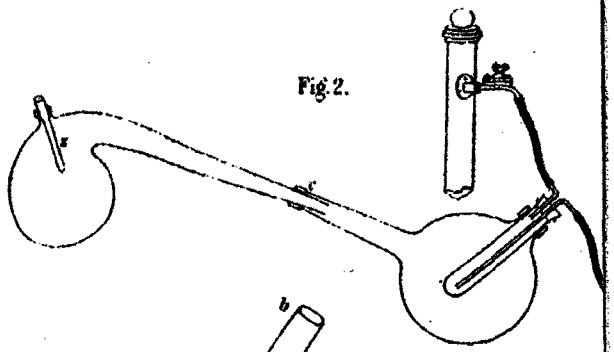


Fig. 2.

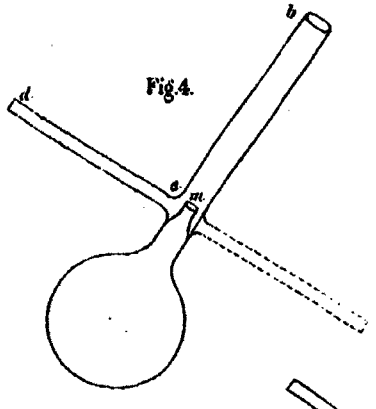


Fig. 4.

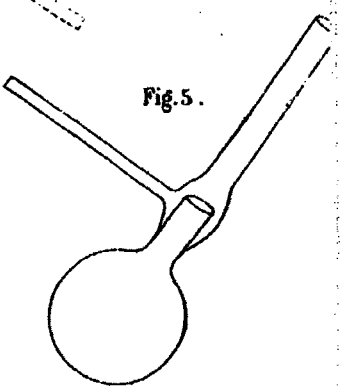


Fig. 5.

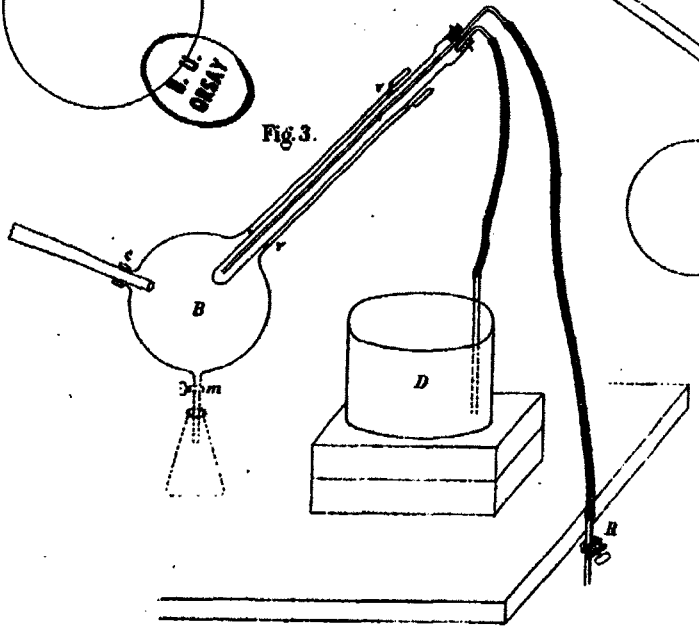


Fig. 3.


U. S.
ARMY

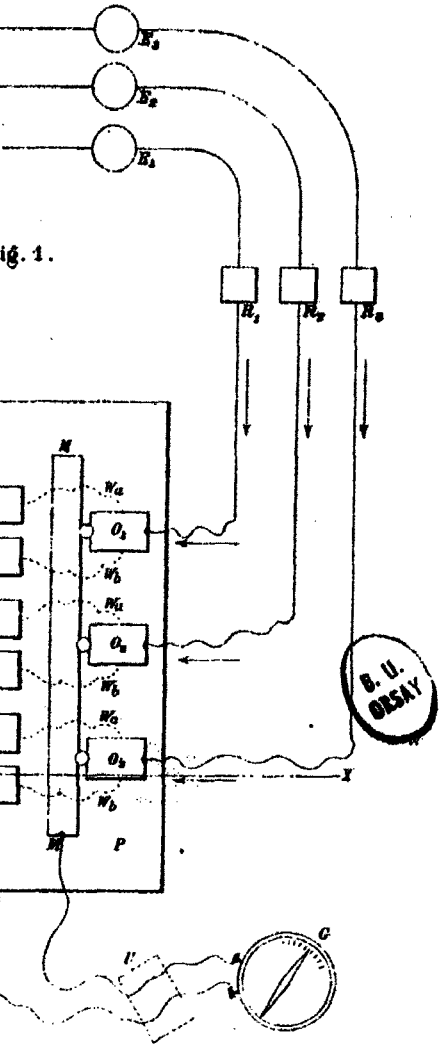
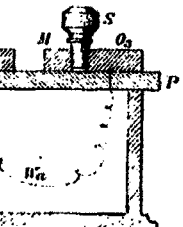


Fig. 1.

B. U. ORSAY

Fig. 2.



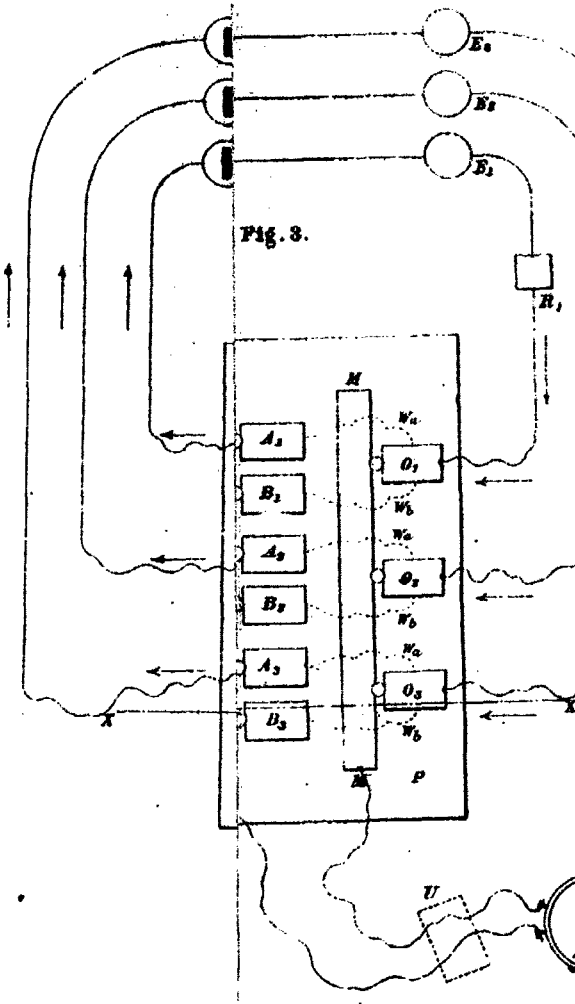


Fig. 3.

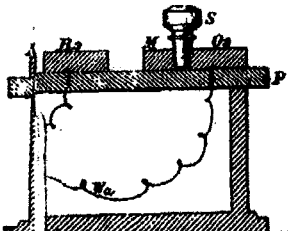


Fig. 4.