



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

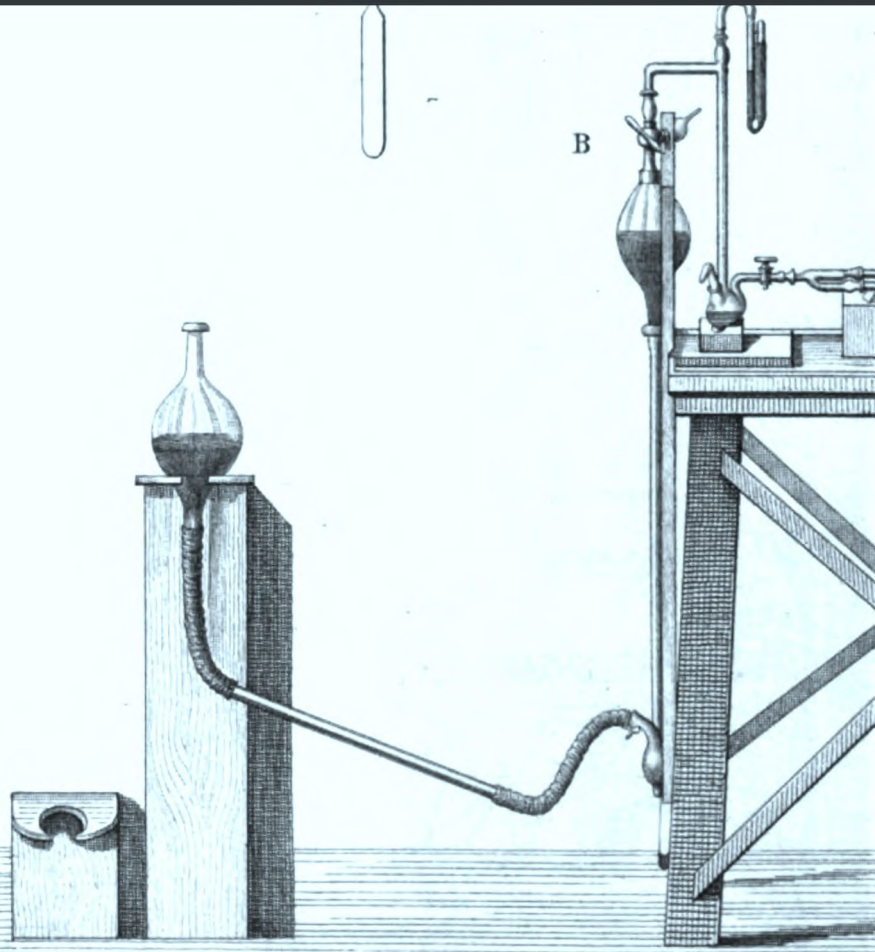
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



*Justus Liebig's
Annalen der Chemie*

Justus Liebig



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer

Basel

RC1 100000000

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

**FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.**

V. SUPPLEMENTBAND.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1867.

Chemistry Lib.

QD 1

J9
Supp.
v. 5-6

Inhaltsanzeige des V. Supplementbandes.

Erstes Heft.

CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

	Seite
Ueber die Absorption und dialytische Scheidung der Gase durch colloidale Scheidewände; von Th. Graham	1
Ueber Condensation und Polymerie; von Adolf Baeyer . . .	79
Neues Verfahren zur Synthese der Oxalsäure und homologer Säuren; von M. Berthelot	95
Ueber Melilotsäure und deren künstliche Darstellung aus Cumarin; von Constantin Zwenger	100
Ueber die unterjodige Säure und ihre directen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen; von E. Lippmann	124
Notiz über einige Goldverbindungen; von Dr. L. Darmstaedter	127

Zweites Heft.

Ueber die Molecularvolumina chemischer Verbindungen; von Lothar Meyer	129
Untersuchungen über die Dichtigkeit des Ozons; von J. L. Soret	148
Untersuchungen über die Borsäureäther; von Hugo Schiff . .	154
Ueber die Aether der Säuren des Arsens; von J. M. Crafts . .	218
Ueber die Constitution des Tannenholzes; von Dr. Julius Erdmann	223
Ueber die bromhaltigen Derivate der Gallussäure; von E. Grimaux	233
Ueber das Kohlenoxydsulfid; von Carl Than	236
Umwandlung von Monochlorhydrin in Propylenglycol und Milchsäure, und von Dichlorhydrin in Isopropylalkohol und Aceton; von H. L. Buff	247
Ueber relative Größe der Molecole; von Privatdocent Dr. Alexander Naumann	252
Ueber den Pseudo-Harnstoff der Hexylenreihe; von J. J. Chydenius	255

641282

D r i t t e s H e f t .

Versilberung von Glas; von Justus von Liebig	257
Neues Verfahren zur Darstellung des Cymens aus Campher; von Louguinine und Lippmann	260
Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums; von Dr. Woldemar von Schneider	261
Ueber die Basicität der Weinsäure; von W. H. Perkin	274
Ueber die Ausdehnung und das specifische Gewicht des Benzols und seiner Homologen; von V. Louguinine	295
Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung; von Hermann Kopp	303
Ueber die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ; von Her- mann Kopp	315
Ueber Aldehydbasen; von Hugo Schiff	329
Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zer- setzungsproducte; von A. Matthiessen und G. C. Foster	332
Ueber die relative Constitution des Gährungs-Butyl- und Amyl- alkohols; von Emil Erlenmeyer	337
Ueber Julin's Chlorkohlenstoff; von H. Bassett	340
Ueber Dissociation; von Privatdocent Dr. Alex. Naumann	341
Ueber verschiedene Kohlenwasserstoffe in dem Steinkohlentheer; von M. Berthelot	367
Ueber einige Derivate der Isäthionsäure; von J. Y. Buchanan	378



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

V. Supplementbandes erstes Heft.

Ueber die Absorption und dialytische
Scheidung der Gase durch colloïdale Scheide-
wände;

von *Th. Graham* *).

I. Wirkung einer Scheidewand aus Caoutchouc.

Mit einander gemischte Gase müssen bezüglich ihrer Diffusibilität und ihres specifischen Gewichtes beträchtlich von einander verschieden sein, dafs man sie in erheblicherem Mafse von einander scheiden könne auf Grund des molecularen Durchgangs durch eine poröse Scheidewand, wie eine Graphitplatte oder die Wandungen einer unglasirten irdenen Röhre, nach einem leeren Raume hin. Die Wirksamkeit der Atmolyse ist deshalb eine sehr beschränkte bei der Sonderung des Sauerstoffs und des Stickstoffs der atmosphärischen Luft, da für diese Gase die Differenz der specifischen Gewichte nur gering ist.

Substanzen, welche in dem flüssigen Zustand existiren, gestatten oft eine vollständigere Scheidung als Gase, wenn man für sie dialytische Scheidewände zusammen mit der

*) Aus den Philosophical Transactions f. 1866 mitgetheilt.

Wirksamkeit der Diffusion von Flüssigkeiten in geeigneter Weise in Anwendung bringt.

Offenbar kann es nicht Etwas, was Dialyse der Gase wäre, geben; denn die Dialyse involviret den Durchgang einer Substanz durch eine aus weichem colloïdalem Material bestehende Scheidewand, welche ganz frei von offenen Kanälen und deshalb undurchdringlich für Gas als solches sein muß. Doch läßt sich die Dialyse von Flüssigkeiten auch für die Behandlung von Gasen in Anwendung bringen, auf Grund davon, daß (wie allgemein angenommen wird) die Gase bei der Absorption durch wirkliche Flüssigkeiten oder durch weiche Colloïd-Substanzen verflüssigt werden. Lufthaltiges Wasser enthält Sauerstoff und Stickstoff in Lösung, und die letzteren Substanzen werden dann der Diffusion und Dialyse von Flüssigkeiten zugänglich, und durchdringen in solcher Weise thierische Membran bei dem Acte der Respiration.

Bereits vor längerer Zeit entdeckte Dr. Mitchell in Philadelphia, daß Gase Caoutchouc in dünnen Blättern oder in der Form der kleinen durchsichtigen Ballons, welche er zuerst aus dieser Substanz darstellte, zu durchdringen vermögen. Er bemerkte namentlich, daß solche Ballons rascher zusammenfallen, wenn sie mit Wasserstoffgas aufgeblasen sind, als wenn mit atmosphärischer Luft, und noch rascher wenn sie mit Kohlensäure gefüllt sind; und er brachte die letztere Thatsache mit der Beobachtung in Zusammenhang, daß ein massives Stück Caoutchouc fähig ist, bei genügend langem Verweilen in reinem Kohlensäuregas ein dem seinigen gleiches Volum von diesem Gase zu absorbiren. Mittelst einer geeigneten Vorrichtung fand Dr. Mitchell, daß verschiedene Gase von selbst mit verschiedener Geschwindigkeit durch die Caoutchouc-Membran hindurch gingen, *wenn sich Luft auf der andern Seite der Membran befand.* „Von Ammoniak ging in 1 Minute so viel hindurch, als von Schwe-

felwasserstoff in $2\frac{1}{2}$ Minuten, von Cyan in $3\frac{1}{4}$ Minuten, von Kohlensäure in $5\frac{1}{2}$ Minuten, von Stickoxydul in $6\frac{1}{2}$ Minuten, von Arsenwasserstoff in $27\frac{1}{2}$ Minuten, von ölbildendem Gas in 28 Minuten, von Wasserstoff in $37\frac{1}{2}$ Minuten, von Sauerstoff in 1 Stunde und 53 Minuten, von Kohlenoxyd in 2 Stunden und 40 Minuten.“ Stickstoff erwies sich sogar als die Membran noch langsamer durchdringend, als Kohlenoxyd *).

Man wird bemerken, daß diejenigen Gase am Raschesten hindurchgehen, welche durch Druck leicht verflüssigt werden und welche auch „im Allgemeinen sehr löslich in Wasser und in anderen Flüssigkeiten sind.“ Zu Dr. Mitchell's Abhandlung machte, bald nach dem Erscheinen derselben, Dr. Draper in New-York gute Bemerkungen, unter Hinzufügung mehrerer neuer Beobachtungen über den Durchgang von Gasen sowohl als von Flüssigkeiten durch membranöse Scheidewände **). Diese früheren Betrachtungen büßen indessen daran, daß sie zutreffende seien, dadurch viel ein, daß sie nicht die zwei Erwägungen mit in Betracht ziehen, auf welche oben bereits hingewiesen wurde : daß nämlich die Gase bei ihrer Absorption durch Flüssigkeiten und solche Colloid-Substanzen wie Caoutchouc verflüssigt werden, und daß sie dann durch flüssige und colloïdale Scheidewände auf Grund der Wirksamkeit der Diffusion von Flüssigkeiten, und nicht der von Gasen, hindurchgehen. In der That kann man das nicht genug im Auge behalten, daß bei dem Durchgang durch eine colloïdale Membran das Verhalten als Gas vollständig suspendirt ist.

*) On the Penetrativeness of Fluids, by J. K. Mitchell, M. D. im Philadelphia Journal of Medical Sciences XIII, 36 oder im Journal of the Royal Institution II, 101 u. 307 (London 1831).

***) A Treatise on the forces which produce the organization of Plants, with an Appendix containing several Memoirs on Capillary Attraction, Electricity, and the Chemical Action of Light, by John William Draper, M. D.

Dr. Mitchell wurde, durch eine einzelne zufällige Beobachtung, zu der Schlussfolgerung veranlaßt, daß das Volum des Caoutchoucs bei der Absorption von Kohlensäure sich vergrößere; dieses Resultat war zu erwarten auf Grund der Porosität des festen Körpers, welche damals angenommen wurde um das Vermögen, gasförmige Flüssigkeiten hindurchzulassen, zu erklären. Aber als 50 Grm. plattenförmigen (0,6 MM. dicken) Caoutchoucs in Kohlensäure über Quecksilber gebracht wurden, ergab sich, daß allmählig 0,78 Volume Gas in 24 Stunden bei 15° absorbiert wurden, davon 0,7 Volume in der ersten Stunde. Das Volum des Caoutchoucs war vorher sorgfältig durch Ermittlung des von ihm verdrängten Quecksilbers in einem Gläschen zur Bestimmung des specif. Gewichtes gemessen worden, und wurde es dann wiederum nach der Beladung mit Kohlensäure; die Menge des verdrängten Quecksilbers war bis auf $\frac{1}{100}$ Gramm dieselbe und das Volum des Caoutchoucs hatte also keine meßbare Veränderung erlitten. Es mag noch hinzugefügt werden, daß das Absorptionsvermögen des vulkanisirten Caoutchoucs für Kohlensäure sich kleiner ergab (nur = 0,57 Vol. in einem vergleichungsweise angestellten Versuche), als das des Caoutchoucs in dem natürlichen Zustande desselben.

Die Durchdringbarkeit des Caoutchoucs für Gase läßt sich ebensowohl zeigen, indem man die letzteren nach einem leeren Raume hin hindurchgehen läßt, wie bei dem Durchgang nach einem anderen Gase hin in Dr. Mitchell's Versuchen. Man wendet zu solchen Versuchen zweckmäßig ein Diffusiometer an, welches aus einer einfachen Glasröhre von 22 MM. Durchmesser und fast 1 Meter Länge besteht, die an ihrem oberen Ende durch eine dünne Platte aus Gyps-Stuck geschlossen und unten offen ist. Ein dünnes Caoutchouc-Blättchen aus einem kleinen Ballon wird über das obere Ende der Röhre ausgespannt, wo es auf der Stuck-Platte aufliegt,

mit Kupferdraht festgebunden und an den Rändern an das Glas mittelst Gutta-Percha, die durch Erwärmen weich gemacht wurde, angekittet. Wird die Röhre nun mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt, so erhält man oben ein Toricelli'sches Vacuum, in welches die atmosphärische Luft allmählig eindringt, indem sie durch das Caoutchouc-Blättchen hindurchgeht und die Quecksilbersäule in der Röhre herabsinken läßt. Um das Durchdringungs-Vermögen verschiedener Gase zu vergleichen, wurde eine Kappe von dickem vulkanisirtem Caoutchouc, die mit einer engen Eingangs- und Ausgangs-Röhre für Gas versehen war (wie sie bei Versuchen mit Gas oft gebraucht wird), über dem oberen Ende des beschriebenen Diffusiometers befestigt und mittelst geschmolzener Gutta-Percha angekittet. Das Gas, mit welchem ein Versuch angestellt werden sollte, konnte so aus dem Entwickelungs-Apparat oder dem es enthaltenden Gasometer in die Kappe oder die oberste Abtheilung des Diffusiometers geleitet werden und der Ueberschuß des zugeleiteten Gases durch die Ausgangs-Röhre der Kappe in die Atmosphäre entweichen. Die zur Unterstützung des Caoutchouc-Blättchens dienende Stück-Platte ist so sehr porös, daß sie den dem Durchgang der Gase durch das Caoutchouc entgegengesetzten Widerstand nicht bemerklich vergrößert und, da sie für sich kein Absorptions-Vermögen ausübt, ganz außer Betracht gelassen werden kann.

Eine vergleichende Untersuchung wurde, an demselben Tage, ausgeführt für den Durchgang von Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff durch das Caoutchouc-Blättchen; der Barometerstand war 773 MM., das Thermometer zeigte 23 bis 23,5° C. Es wurde die Zeit in Secunden notirt, während welcher die Quecksilbersäule in dem Diffusiometer von 748 auf 723 MM. und dann von 723 auf 698 MM. fiel. Alle Gase waren sorgfältig getrocknet.

Tabelle I : Durchgang der Kohlensäure.

Höhe der Quecksilbersäule im Diffusiometer	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
748 ^{mm}			
723	107''	102''	102''
698	148	188	188
	250	240	240.

Der Durchgang der Kohlensäure ergibt sich beträchtlich rascher, als der des Wasserstoffs und der beiden folgenden Gase (H bedeutet die Höhe der Quecksilbersäule im Diffusiometer).

Tabelle II : Durchgang von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

H	Wasserstoff		Sauerstoff		Stickstoff	
	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2
748 ^{mm}						
723	277''	270''	545''	554''	1418''	1428''
698	316	323	727	722	1832	1850
	598	598	1272	1276	3245	3278.

Ein einzelner Versuch, welcher zu derselben Zeit mit atmosphärischer Luft angestellt wurde, gab 1318'' und 1524'' für die zwei Senkungen der Quecksilbersäule, oder 2842'' für die ganze Senkung. Die Zeit für den Durchgang der atmosphärischen Luft liegt somit zwischen der für den Sauerstoff und der für den Stickstoff gefundenen.

Ogleich diese Zahlen, aus sogleich zu erörternden Gründen, nicht die genaue Uebereinstimmung unter einander zeigen, welche sich bei Diffusions- und Transpirations-Versuchen ergibt, so ermöglichen sie doch eine vergleichungsweise Schätzung des Vermögens verschiedener Gase, durch Caoutchouc zu gehen, welche für einige practische Zwecke verwendet werden kann.

Bei einer anderen Gelegenheit wurde Kohlenoxyd und Sumpfgas (CH₄) mit in Vergleichung gezogen. Das Caoutchouc-Blättchen auf dem Diffusiometer war dasselbe; der Barometerstand war 768^{mm}, der Thermometerstand 19,5^o C.

Table III : Durchgang von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure u. Sumpfgas.

H	Kohlenoxyd		Wasserstoff		Kohlensäure			Sumpfgas	
	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Vers. 1	Vers. 2
748 ^{mm}									
723	1620"	1631"	435"	434"	125"	119"	117"	803"	821"
698	1920	1924	505	511	170	169	172	1009	1045
	3540	3555	940	945	295	288	289	1812	1866

Die Resultate lassen sich in der Art übersichtlich zusammenstellen, dafs man die Zeiten ableitet, in welchen ein und dasselbe Volum der verschiedenen Gase durch das Caoutchouc hindurchgeht, für welche Vergleichung die Durchgangszeit für Kohlensäure, als die kleinste, als Einheit angenommen ist.

Durchdringung von Caoutchouc durch gleiche Gasvolumme :

	Zeit
Kohlensäure	1
Wasserstoff	2,470
Sauerstoff	5,316
Sumpfgas	6,826
Atmosphärische Luft	11,850
Kohlenoxyd	12,203
Stickstoff	13,585

Oder wenn die Zeiten gleich genommen werden, drückt das durchgehende Volum jeden Gases die Durchdringungsgeschwindigkeit aus :

Durchdringung von Caoutchouc in gleichen Zeiten :

	Geschwindigkeit
Stickstoff	1
Kohlenoxyd	1,113
Atmosphärische Luft	1,149
Sumpfgas	2,148
Sauerstoff	2,556
Wasserstoff	5,500
Kohlensäure	13,585

Wenn man die Umstände erwägt, unter welchen die Gase durch das Caoutchouc-Blättchen hindurch in den leeren Raum gehen, so ist nicht zu erwarten, daß irgend eine solche Beziehung zwischen den vorhergehenden Zahlen gefunden werde, wie sie z. B. für die Diffusions-Coëfficienten bei Gasen existirt. Die erste Absorption des Gases durch das Caoutchouc muß auf einer Art von chemischer Verwandtschaft beruhen, welche zwischen der Substanz des Gases und der Substanz des Caoutchoucs existirt und der Anziehung analog ist, welche man als zwischen einem löslichen Körper und seinem Lösungsmittel existirend und die Auflösung bewirkend annimmt. Da die Kohlensäure in Aether und in flüchtigen Oelen löslich ist, so liegt darin Nichts Wunderbares, daß sie auch durch die im Caoutchouc enthaltenen Kohlenwasserstoffe gelöst wird. Wenn das Caoutchouc durch das verflüssigte Gas *durchfeuchtet* ist, so dunstet das letztere in den leeren Raum ab und kommt auf der anderen Seite der Membran wieder als Gas zum Vorschein. Nun ist es bekannt, daß ein solches Abdunsten in gleicher Weise nach dem leeren Raum und nach einem anderen Gas hin stattfindet, da es in beiden Fällen gleichmäßig Gas-Diffusion ist. Es ist deshalb nicht nothwendig, daß, so wie in den eben beschriebenen Versuchen, auf der einen Seite der Caoutchouc-Membran ein leerer Raum sei; ein anderes Gas kann, wie in Dr. Mitchell's Versuchen, den leeren Raum ersetzen.

Die Zahlen für die Durchgangsgeschwindigkeit verschiedener Gase in der letzten Tabelle lassen sich auch nicht entfernt als die relative Absorption und Verflüssigung der verschiedenen Gase durch die Substanz des Caoutchoucs ausdrückend betrachten.

Der Durchgang von Gasen durch Caoutchouc wird auch veranschaulicht durch das rasche Zusammenfallen des kleinen Ballons, wenn er mit Kohlensäure oder auch mit Wasserstoffgas

oder mit Sumpfgas gefüllt ist, im Vergleiche dazu, wenn er mit atmosphärischer Luft gefüllt ist. Das Entgegengesetzte wird beobachtet, wenn der Ballon mit reinem Stickstoff aufgeblasen ist; dann wird er im Verlauf einiger Stunden stärker ausgedehnt, in Folge davon, dafs mehr Sauerstoff aus der umgebenden atmosphärischen Luft hineintritt als Stickstoff während derselben Zeit aus dem Ballon entweicht, während die Zusammensetzung sich auf beiden Seiten der Membran ausgleicht und zuletzt das Gas in dem Ballon dieselbe Zusammensetzung hat wie die umgebende Luft. Ein mit Stickstoff gefüllter Caoutchouc-Ballon vergrößerte, nach angenäherter Bestimmung, in der Zeit von 24 Stunden seinen Durchmesser von 132 auf 136 MM. Bei einem mit reinem Sauerstoff gefüllten Ballon verkleinerte sich hingegen innerhalb derselben Zeit der Durchmesser von 150 auf 113 MM.

Innerhalb 48 Stunden wurde der Durchmesser eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons von 154 auf 87 MM. verkleinert, und der Ballon enthielt dann 250 CC. Gas, von welchen 53 CC. durch Pyrogallussäure und Kali absorbirt wurden, was die Anwesenheit von 21,2 pC. Sauerstoff nachweist oder nahezu denselben Sauerstoffgehalt, welcher der atmosphärischen Luft zukommt.

Wird das obere Ende eines Diffusiometers mit einem dünnen Blättchen Caoutchouc verschlossen und das über Quecksilber stehende Instrument mit Wasserstoffgas gefüllt, so beobachtet man, dafs eine Volumverminderung langsam eintritt, welche zuletzt mehr beträgt als der Diffusion des Wasserstoffs als Gas entspräche. Als bei Beginn des Versuches 249 Volumtheile Gas in der Röhre waren, betrug das Steigen der Quecksilbersäule oder die Volumverminderung 1,5 Volumtheile in der ersten Stunde, 1,5 Volumtheile in der zweiten Stunde, 2,0 Volumtheile in der dritten Stunde, 3,0 Volumtheile in der vierten Stunde und 51 Volumtheile in den

ersten 24 Stunden zusammengenommen. Dann war das Steigen des Quecksilbers in den folgenden Tagen von je einem zum anderen : 42; 59; 37; 29; 13; 5; 1; 0,5; 0,5 (in zwei Tagen) und 0,0, und das ursprüngliche Volum von 249 Volumtheilen Wasserstoff schliesslich durch 53 Volumtheile atmosphärischer Luft ersetzt; bei 747 MM. Barometerstand und 21,1^o C. Die sich, vom Anfang bis zum Ende des Versuches, ersetzenden Gasvolumen verhalten sich hier wie 1 zu 4,7; bei Gas-Diffusion verhalten sie sich wie 1 zu 3,8.

Ein mit Luft gefüllter Ballon sank in 48 Stunden von 150 auf 147 MM. Durchmesser zusammen, nur in Folge des mechanischen Effectes der Elasticität der Membran, wodurch das eingeschlossene Gas zusammengedrückt wurde. Das Gewicht dieser kleinen Ballons wechselt zwischen 0,75 und 1 Grm. Bei Annahme, dafs die Form eine genau sphärische sei, würde ein Ballon von 150 MM. Durchmesser eine Oberfläche von 0,0706 Quadrat-Metern haben. Nehmen wir als das Gewicht des Ballons 1 Grm. an, so würde die Dicke der Membran = $\frac{1}{70,686}$ MM. sein, wenn das specifische Gewicht = 1, oder = $\frac{1}{76,01}$ MM., wenn das specif. Gewicht = 0,93, welche Zahl als die Dichtigkeit des reinen Caoutchoucs ausdrückend angenommen wird. Die letztere Dicke ist $\frac{1}{1980,6}$ engl. Zoll; d. h. man müfste nahezu 2000 solcher Häutchen aufeinander legen, um die Dicke von 1 Zoll engl. zu erhalten. Und doch scheint ein solches Caoutchouc-Häutchen nicht porös zu sein und sich Gasen gegenüber ganz so wie ein aus Flüssigkeit bestehendes Häutchen zu verhalten; ganz anders in dieser Beziehung wirkend, als ein dünnes Blatt Papier, Graphit, Irdenzeug oder selbst Gutta-Percha, wie sich nachher ergeben wird. Die letzterwähnten Körper scheinen

alle von offenen Kanälen oder Poren durchzogen zu sein, die hinreichend weit sind, um Gasen zu erlauben, vermöge der ihnen eigenthümlichen molecularen Diffusionsbewegung durch sie hindurch geworfen zu werden. Aber flüssige und colloïdale Substanzen haben eine ununterbrochene Textur und bieten keine Möglichkeit für die Diffusion von Gasen; sie bilden selbst als dünnstes Häutchen für Gase ein undurchdringliches Hinderniß.

Auf die Durchdringbarkeit des Caoutchoucs hat die Temperatur einen großen Einfluß, und zwar wie es scheint gleichzeitig auf zweierlei Weise. Eine Erhöhung der Temperatur läßt unzweifelhaft alle Gase weniger leicht durch Druck verflüssigbar und somit auch durch jede flüssige oder colloïdale Substanz in geringerer Menge absorbirt werden. Aber dieser Einfluß der Wärme scheint bei dem Caoutchouc dadurch ausgeglichen zu werden, daß diese Colloïd-Substanz beim Erwärmen weicher wird und mehr von den Eigenschaften eines flüssigen und weniger von denen eines festen Körpers annimmt. Gewiß ist es, daß das Caoutchouc-Häutchen bei Erhöhung der Temperatur innerhalb gewisser Grenzen mehr und mehr für Gase durchdringbar wird. Diefß wurde mit Bestimmtheit bei Versuchen beobachtet, bei welchen mit, einseitig mit Caoutchouc gefirniftem Seidenzeug, wie es als wasserdichter Stoff verkauft wird, operirt wurde. Ohne hier schon die Einzelheiten der Versuche mittheilen zu wollen, mag im Allgemeinen angegeben werden, daß dasselbe Stück solchen Zeuges durch folgende Mengen Luft, die durch es hindurch nach einem leeren Raume ging, für 1 Quadrat-Meter Oberfläche, durchdrungen wurde :

bei 4° C.	durch 0,56 CC. Luft in 1 Minute;
" 14 " "	2,25 " " " " "
" 60 " "	6,63 " " " " "

Die Gasvolumen sind alle auf 760 MM. Druck und 20° C. reducirt.

Diese Zahlen sind vermuthlich nicht ganz constante; denn es ergiebt sich, dafs die Wirkung der Temperatur stark beeinflusst wird durch die Länge der Zeit, während welcher die Temperatur unterhalten wird, da der Wechsel in dem Grad der Weichheit mit dem Wechsel der Temperatur Stunden und selbst Tage braucht, um sich ganz vollständig herzustellen. Dafs das Starrwerden des Caoutchoucs in der Kälte und das Weichwerden in der Wärme nur langsam und allmählig stattfindet, ist bekannt.

Mit dem Weichwerden des Caoutchoucs durch Erwärmen wird das *Zurückhaltungs-*Vermögen dieser Substanz für Gase abgeändert. Weiches Caoutchouc, welches zuerst mit Kohlensäure bei 20° beladen war und dann durch Kälte starr gemacht wurde, verlor bei nachherigem Aussetzen an die freie Luft die Kohlensäure weniger rasch, als dasselbe ebenso mit Kohlensäure beladene Caoutchouc, welches sofort im weichen Zustande der Luft ausgesetzt wurde. Die Menge der in dem ersteren Falle zurückgehaltenen Kohlensäure war 10,76 pC. und die der in dem letzteren Falle zurückgehaltenen 7,08 pC. von dem Volum des Caoutchoucs, nach einem ähnlichen Aussetzen während 48 Stunden. Ich erwähne hier dieses, noch nicht genügend untersuchten Umstandes wegen der Analogie, welche zwischen Caoutchouc und den schmiegbaren Metallen bezüglich des Vermögens zu bestehen scheint, in dem durch Wärme erweichten Zustand ein Gas zu absorbiren und, wenn nachher durch Kälte starr gemacht, dasselbe Gas mit grofser Hartnäckigkeit zurückzuhalten.

Die Verdichtung von Sauerstoffgas durch massive Stücke Caoutchouc, welche aus einem Caoutchouc-Block mittelst eines Locheisens erhalten waren, wurde zum Gegenstand der Beobachtung in der Art gemacht, dafs 50 Grm. solchen Caoutchoucs während mehrerer Tage in ein mit Sauerstoffgas gefülltes, mit Quecksilber abgesperrtes Gefäfs gebracht wurden.

Von dem Caoutchouc wurden dann, mittelst der durch 24 Stunden fortgesetzten Wirkung eines leeren Raumes, 6,21 CC. Gas abgesaugt, von welchen 3,67 CC. Sauerstoff, 0,14 Kohlen-säure und das Uebrige hauptsächlich Stickstoff war. Nimmt man das Volum des Caoutchoucs zu 53,8 CC. an, so beträgt das absorbirte Sauerstoffgas 6,82 pC. vom Volum des Caoutchoucs. Das Sauerstoffgas kann somit als reichlich zweimal so löslich in Caoutchouc betrachtet werden, als dieses Gas in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist. Es wurde kein Versuch bei höherer Temperatur angestellt; da aber die Durchdringbarkeit des Caoutchoucs durch Erwärmen stark vergrößert wird, so ist es wahrscheinlich, daß die Löslichkeit von Gasen in Caoutchouc in demselben Grade zunimmt.

Mehr als ein Versuch wurde gemacht, die Anwesenheit von freiem Wasserstoff in der Caoutchouc-Substanz nachzuweisen, nachdem die letztere während einiger Zeit in diesem Gase verweilt hatte; aber mit negativem Resultat. Es kann sein, daß der absorbirte Wasserstoff, wegen seiner so sehr großen Flüchtigkeit, allzurasch fortgeht.

Dialytische Scheidung des Sauerstoffs aus atmosphärischer Luft : 1) mittelst anderer Gase, 2) mittelst eines leeren Raumes.

1) Ein mit *Wasserstoffgas* gefüllter Caoutchouc-Ballon, welcher der Luft ausgesetzt ist, verliert allmähig das ihn ursprünglich erfüllende Gas, welches schliesslich durch ein beträchtlich kleineres Volum Luft ersetzt wird; der Vorgang gleicht täuschend dem der Diffusion von Wasserstoffgas in Luft. Als das Fortschreiten des Eintritts von Luft zu verschiedenen Zeiten des Austausches beobachtet wurde, ergab sich, daß nach 3 Stunden, wo sich der Durchmesser des Ballons von 150 auf 128 MM. verkleinert hatte, die Zusammensetzung des Inhalts desselben war :

Sauerstoff	8,98	41,6
Stickstoff	12,60	58,4
Wasserstoff	78,42	—
	100,00	100,00.

Läfst man das noch vorhandene Wasserstoffgas aufser Betracht, so enthielt also nun der Ballon ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnifs von 41,6 Vol. des ersteren auf 58,4 Vol. des letzteren. Diefs war das grösste Verhältnifs, in welchem Sauerstoff gegenüber dem Stickstoff gefunden wurde; denn das erstere Gas hat ein Bestreben, wieder nach der äusseren atmosphärischen Luft zurückzugehen, wenn von dem Wasserstoff nur noch ein kleines Volum rückständig ist; und der Gehalt an Sauerstoff wird nicht grösser als 21 pC. von dem ganzen in dem Ballon enthaltenen Gasgemische, das Wasserstoffgas mitgerechnet. So war nach 6 Stunden das Verhältnifs : 33,63 Sauerstoff zu 66,37 Stickstoff, und nach 24 Stunden : 26,48 Sauerstoff zu 73,52 Stickstoff, unter gleichzeitiger stetiger Abnahme des Wasserstoffgases.

Indem man durch Infiltration atmosphärische Luft in einen mit *Kohlensäuregas* aufgeblasenen Caoutchouc-Ballon eintreten läfst, kommt man einer practisch verwerthbaren dialytischen Scheidung der Bestandtheile der atmosphärischen Luft noch näher, da man nach einiger Zeit die Kohlensäure mittelst ätzenden Alkali's ganz wegschaffen und die infiltrirte, an Sauerstoff reicher gewordene Luft für sich haben kann. Ein mit Kohlensäure gefüllter Ballon wurde, in der Luft befindlich, in 4 Stunden so weit verkleinert, dafs sein Durchmesser von 160 auf 90 MM. herabgekommen war, und er enthielt nun 199 CC. durch Alkali nicht absorbirbares Gas. Dieses Gas konnte einen glimmenden Holzspahn sich wieder entflammen lassen, und es wurde befunden als bestehend aus :

Sauerstoff	87,1
Stickstoff	62,9
	100,0.

Um diese Anreicherung des Sauerstoffgehaltes hervorzu-
bringen, ist es durchaus nothwendig, die Operation frühzeitig
zu unterbrechen, wie dies bei dem eben besprochenen Ver-
suche geschah; sonst nimmt wieder der Gehalt an Sauer-
stoff im Verhältnifs zu dem an Stickstoff ab und fällt zuletzt
auf den normalen Gehalt der äusseren Luft von 21 pC. So
wurde in einem mit Kohlensäure auf 150 MM. Durchmesser
aufgeblasenen Ballon nach 24 Stunden fast keine Kohlensäure
mehr gefunden; er ergab nach der Behandlung mit Aetzkali
150 CC. Gas, welches enthielt :

Sauerstoff	22,6
Stickstoff	77,4
	<hr/>
	100,0,

und also keine beträchtliche Vergrößerung des Sauerstoffge-
haltes ergab.

Aus der bekannten Thatsache, dafs die in Wasser ge-
löste Luft einen so grofsen, 30 pC. betragenden Sauerstoff-
gehalt besitzt, läfst sich schliessen, dafs, wenn Kohlensäure-
gas von atmosphärischer Luft durch ein *Wasser*-Häutchen
getrennt wäre; zu dem ersteren Gas durch das Häutchen
hindurch Luft mit demselben hohen, 30 pC. betragenden
Sauerstoffgehalt treten würde. Aber es ist nicht leicht, diesen
Versuch auszuführen, aufser wenn man das als Scheidewand
dienende Häutchen durch eine Membran irgend einer Art
unterstützt sein läfst. Die Luft, welche aus der Atmosphäre
in eine frische und feucht erhaltene Ochsenblase, welche mit
Kohlensäure aufgeblasen worden war, eintrat, ergab 24,65 pC.
Sauerstoff und 75,35 pC. Stickstoff, war also nur um Weniges
reicher an Sauerstoff geworden; aber die Membran war hier
zu dick, und auch andere Umstände waren dem Resultate
dieses Versuches nicht günstig.

Ein mit Kohlensäure bis zu 150 MM. Durchmesser auf-
geblasener Caoutchouc-Ballon wurde 48 Stunden lang in

Wasser von 22° C. eingetaucht. Nur wenig Kohlensäure war in dem rückständigen Gas enthalten, welches nach dem Waschen mit Aetzkali enthielt :

Sauerstoff	25,77
Stickstoff	74,23
	100,00

2) Mittelst einer angemessen unterstützten Colloidal-Scheidewand, z. B. mittelst der mit einem Caoutchouc-Häutchen überzogenen Stuck-Platte in dem Diffusiometer (S. 4), läßt sich eine Scheidung gemischter Gase in ansehnlichem Betrage bewerkstelligen. Die Bestandtheile der atmosphärischen Luft gehen durch ein Caoutchouc-Häutchen in den leeren Raum nahezu in demselben Verhältnisse über, in welchem diese Gase einzeln genommen das Caoutchouc durchdringen (S. 7). Für die Geschwindigkeiten des Stickstoffs und des Sauerstoffs, wenn diese Gase für sich hindurchgehen, wurde das Verhältniß wie 1 : 2,556 beobachtet; daraus berechnet sich

Sauerstoff	21 × 2,556 =	53,676	40,46
Stickstoff	79 × 1 =	79	59,54
			100,00.

Luft, welche mittelst einer aus Caoutchouc bestehenden Scheidewand dialysirt wurde, sollte also in 100 Volumen aus 40,46 Sauerstoff und 59,54 Stickstoff zusammengesetzt sein. Nun wurde gefunden, daß aus der Atmosphäre in den leeren Raum der 48zölligen Diffusiometer-Röhre, durch eine Caoutchouc-Scheibe von 22 MM. Durchmesser, in 21 Stunden 3,48 CC. Luft eintraten, unter dem Druck der Atmosphäre und bei 23 bis 24° C. Von den so erhaltenen 3,48 CC. Gas wurden 2 CC. durch Pyrogallussäure und Kali absorbirt, entsprechend 42,53 pC. Sauerstoff in der dialysirten Luft. Hier wurde das Gas zum Zweck der Untersuchung aus dem Diffusiometer in der Art übergeleitet, daß das Diffusiometer

in Quecksilber herabgedrückt und ein sehr enges Caoutchouc-Rohr als Gas-Heber angewendet wurde, welches das Gas aus dem Diffusiometer in ein in der Quecksilber-Wanne umgekehrtes Gefäß leitete; das Caoutchouc-Rohr wird zuerst mit Quecksilber gefüllt und, bei der beträchtlichen Länge desselben, ein Theil von ihm wiederholt durch die Finger gezogen, so daß das Quecksilber und das hineingetretene Gas in das Sammel-Gefäß hinüberschafft wird. Das Ueberfüllen von Gasen unter solchen Umständen läßt sich auch sehr vortheilhaft mittelst der von Dr. H. Sprengel erfundenen Vacuum-Röhre bewerkstelligen, wie ich sogleich zeigen werde.

Die Ausführung der dialytischen Scheidung mittelst einer Caoutchouc-Scheidewand läßt sich in drei Punkten abändern : 1) in der Beschaffenheit der Caoutchouc-Scheidewand, welche ebensowohl ein aus Caoutchouc-Firnifs bestehendes Häutchen sein wie aus dünn ausgezogenem Blatt-Caoutchouc bestehen kann; 2) in der Art, wie die Caoutchouc-Scheidewand unterstützt wird, was ebensowohl durch anliegenden Baumwolle- oder Seidenstoff (also in der Form von wasserdichtem Zeug, das mittelst Caoutchouc-Firnifs bereitet ist) als durch eine Platte aus Stuck, Irdenzeug oder Holz geschehen kann; und 3) in den Mitteln, welche man anwendet um einen leeren oder mindestens sehr verdünnten Raum auf der einen Seite der dialytisch wirkenden Scheidewand herzustellen, während atmosphärische Luft oder ein anderes zu dialysirendes Gasgemische zu der andern Seite derselben Scheidewand Zutritt hat. Oder die zu dialysirende Luft kann auf der einen Seite der Scheidewand zusammengedrückt werden, während sie auf der anderen Seite unter dem gewöhnlichen Druck bleibt, da es für die Einleitung des Durchgangs nur nöthig ist, daß auf den beiden Seiten der Scheidewand ungleicher Druck vorhanden sei.

Dr. Sprengel's pneumatisches Instrument *) ist vor-

*) Journal of the Chemical Society, new series, III, 9 (Januar 1865), [Wir lassen nachstehend Sprengel's Beschreibung der einfachsten Form seines, auf dem Princip des Wassertrommelgebläses beruhenden Apparates folgen, welche bei den oben beschriebenen Versuchen in Anwendung kommt; einen etwas complicirteren, noch besser wirkenden hat Sprengel a. a. O. gleichfalls beschrieben. „*c d* in Fig. 1 auf Tafel I ist eine Glasröhre, länger als ein Barometer, an beiden Seiten offen, in welche man Quecksilber aus einem mit der Röhre bei *c* verbundenen Trichter *A* fallen läßt. Das untere Ende *d* der Röhre taucht in ein kleines Glasgefäß *B*, in welchem es mittelst eines Korkes befestigt ist. Dieses Glasgefäß hat seitlich eine Ausflußröhre, welche sich um einige Millimeter höher befindet als die untere Mündung der Röhre *c d*. Die ersten Portionen Quecksilber, welche herabfließen, werden also diese Röhre abschließen und davor schützen, daß bei einer Störung des Gleichgewichtes Luft von unten in sie eintrete. An dem oberen Theile von *c d* ist bei *x* eine Abzweigung in eine Seitenröhre, an welche der Recipient *R* befestigt ist. Sobald der Quetschhahn bei *c* geöffnet ist und das Quecksilber herabläuft, beginnt die Luftverdünnung, und man sieht die Röhre in ihrer ganzen Länge von *x* bis *d* mit abwärtsgleitenden Cylindern von Quecksilber und Luft erfüllt. Luft und Quecksilber entweichen durch die seitliche Ausflußröhre des Gefäßes *B*, die sich über dem Gefäße *H* befindet, in welchem das Quecksilber gesammelt wird. Dieses Quecksilber gießt man von Zeit zu Zeit in den Trichter *A* zurück, damit es wieder und nochmals durch die Röhre gehe, bis die Luftentleerung eine vollständige geworden ist. In dem Maße, als dieselbe vorschreitet, bemerkt man, daß die zwischen den Quecksilbercylindern eingeschlossene Luft weniger und weniger wird, bis der untere Theil der Röhre *c d* eine ununterbrochene Quecksilbersäule von etwa 80 Zoll (engl.) Höhe zeigt. Gegen das Ende der Operation macht sich ein beträchtliches Geräusch bemerkbar, welches dem von einem geschüttelten Wasserhammer ähnlich und allen in einem leeren Raume geschüttelten Flüssigkeiten gemeinsam ist. Die Operation kann als vollendet angesehen werden, wenn die Quecksilbersäule keine Luft mehr einschließt und wenn ein Quecksilbertropfen auf das obere Ende dieser Säule auffällt, ohne die geringste Luftblase einzuschließen. Die Höhe dieser Quecksilbersäule entspricht nun genau der Höhe der Quecksilbersäule in dem Barometer; oder was dasselbe ist: sie stellt ein Barometer vor, dessen Toricelli'sches Vacuum der Recipient *R* ist.“ *D. R.*]

zugsweise zu Versuchen von der Art, wie sie uns hier beschäftigen, geeignet. Ohne die Benutzung seiner Erfindung wären einige Theile der Untersuchung practisch unmöglich gewesen. Das Instrument wurde durch den Erfinder ursprünglich als ein Hilfsmittel zu der Herstellung eines leeren Raumes oder als eine Luftpumpe in Vorschlag gebracht. Aber durch Umbiegen des unteren Endes der aufrecht stehenden Fallröhre kann das Instrument auch so abgeändert werden, daß es Gas in ein Sammelgefäß leitet, und dann läßt es sich vortheilhaft dazu anwenden, kleine Volumen Gas aus einem Gefäße in ein anderes überzufüllen.

Während man (vgl. Fig. 2 auf Tafel I) das Quecksilber in dem Trichter *A* in der Barometer-Röhre *c B* (welche 2,5 MM. Durchmesser hat) durch Oeffnen des Quetschhahns an der Caoutchouc-Zuleitungs-Röhre bei *C* herabfließen läßt, wird auch eine Verbindung mit dem zu entleerenden geschlossenen Recipienten, jetzt einem luftdichten Sack *E*, durch die Zweigröhre *x* vermittelt. Die in *E* befindliche Luft hat Zutritt zu dem Toricelli'schen Vacuum, wird durch das niederfallende Quecksilber mitgerissen und unten in den kleinen Gas-Recipienten *R* abgegeben, welcher vorher mit Quecksilber gefüllt und in dem Mörser *B* über Quecksilber umgekehrt wurde. Die hauptsächlichste Schwierigkeit, mittelst dieses Apparates in *E* ein gutes Vacuum zu erhalten, beruht auf der Nothwendigkeit, die Glasröhren an mehr als Einer Stelle mittelst Caoutchouc-Röhren zusammenzufügen. Man muß die von Dr. Sprengel hierüber gegebenen Vorschriften auf das Genaueste befolgen: „Die Verbindungen zwischen den Glasröhren werden mit gut passenden Röhren von schwarzem vulkanisirtem Caoutchouc gemacht, welche unter der Bezeichnung: französische Röhren verkauft werden; dieses Caoutchouc ist frei von metallischen Oxyden, welche Beimengung die Röhren porös macht. Außerdem werden

alle diese Verbindungen mittelst umgelegten Kupferdrahts fest gemacht, was sich leicht mittelst einer Zange bewerkstelligen läßt.“ Die Verbindungen sind auch mit Gutta-Percha, die durch Erhitzen flüssig gemacht wird, oder mit geschmolzenem Caoutchouc zu überziehen. Eine Luftpumpe läßt sich oft mit Vortheil im Anfang des Auspumpens anwenden, um zunächst die gröfsere Menge Luft herauszuschaffen, wenn der Recipient *E* grofs ist, und die Sprengel'sche Röhre dient dann zur Vervollständigung des Auspumpens. Der leere Raum läßt sich auf diese Weise so vollständig herstellen, als in einer mit nicht ausgekochtem Quecksilber gefüllten Barometerröhre, und der Quecksilberstand stimmt mit dem Barometerstand bis auf 1 MM. überein.

Die folgenden Abänderungen des Versuches zeigen die dialytische Wirkung des Caoutchoucs in ihren verschiedenen Formen.

1) *Vulkanisirtes Caoutchouc zwischen doppeltem Baumwollenzeug.* — Ein gewöhnliches Luftkissen von 18 Zoll Länge auf 15 Zoll Breite wurde angewendet; die Oberfläche auf beiden Seiten betrug 0,3482 Quadratmeter. Das Kissen wurde mittelst der Hände platt gedrückt und dann mittelst der Sprengel'schen Röhre weiter ausgepumpt. Nachdem das Kissen ganz entleert und zusammengefallen war, saugte die Sprengel'sche Röhre langsam aber äufserst regelmäfsig immer noch Luft heraus. Eine kleine Menge Sägespäne oder Sand, welche vorher in das Kissen gebracht worden war, erwies sich dafür nützlich, dafs sie die Wandungen verhinderte sich allzu dicht an einander zu legen, war aber nicht nothwendig. Die auf diese Art aus dem Kissen in Einer Stunde herausgesaugte Luft betrug 15,65 CC. oder nahezu 1 Cubikzoll engl.; die Temperatur war 23 bis 24° C. Solche dialysirte Luft, erhalten in drei aufeinander folgenden Versuchen, von welchen jeder 1 Stunde dauerte, enthielt 38;

40,3 und 41,2 pC. Sauerstoff; der geringere Sauerstoffgehalt bei den früheren Versuchen beruhte ohne Zweifel auf einem noch vorhandenen geringen Rückstand von nicht dialysirter Luft in dem Kissen. Diese dialysirte Luft liefs einen glimmenden Holzspahn sich wieder entflammen, was sehr deutlich zeigt, wie hier der Sauerstoff direct aus der atmosphärischen Luft ausgeschieden war. Für Verbrennungsvorgänge kann diese dialysirte Luft als solche betrachtet werden, aus welcher die Hälfte des unthätigen Stickstoffs weggenommen ist.

Es wird angemessen sein, die Durchdringbarkeit der colloidalen Scheidewand gleichförmig auf 1 Quadratmeter Fläche und 1 Stunde oder 1 Minute Zeit zu beziehen. Es betrug der Durchgang von Luft für 1 Quadratmeter des hier verwendeten mit Caoutchouc präparirten Zeuges 44,95 CC. (3 Cubikzoll engl. nahezu) in der Stunde oder 0,749 CC. in der Minute.

Nach dieser Beobachtung kann man ein solches s. g. luftdichtes Fabrikat als wirklich für Luft nicht durchdringbar betrachten, wenn die Zusammensetzung und der Druck der Luft auf beiden Seiten des Zeuges gleich sind; aber es ist durchdringbar, wenn auf der einen Seite, und nicht auch auf der anderen, ein leerer oder luftverdünnter Raum hergestellt wird. Zusammendrücken der in einem solchen Kissen eingeschlossenen Luft würde unzweifelhaft eine ähnliche Wirkung haben, und dann der Strom nach Ausen gehen. Aber für solches mit Caoutchouc präparirtes Zeug läfst sich eine poröse Structur nicht nachweisen. Wären wirklich Oeffnungen vorhanden, so würden die gasförmigen Bestandtheile der atmosphärischen Luft gemäß dem Gesetze der Diffusion von Gasen hindurchgehen, nach welchem vorzugsweise der Stickstoff als das leichtere Gas hindurchgehen müfste, während es der Sauerstoff ist, welcher bei diesen Versuchen in der relativ gröfseren Menge hindurchging.

Die Durchtränkung der Caoutchouc-Substanz durch das verflüssigte Gas und das nachherige Abdunsten dieser Flüssigkeit in den leeren Raum auf der anderen Seite bietet eine ganz genügende Erklärung.

2) *Röhren aus vulkanisirtem Caoutchouc.* — Eine starke Caoutchouc-Röhre von 13 MM. ($\frac{1}{2}$ Zoll) äußerem und 9 MM. innerem Durchmesser, welche 3,658 Meter lang und am einen Ende geschlossen, am anderen Ende mit dem Sprengel'schen Apparat verbunden war, wurde ausgepumpt. Das in 13 Stunden gesammelte Gas betrug 11,25 CC.; die Temperatur war 20 bis 23°. Dieses Gas enthielt 37,8 pC. Sauerstoff. Der Durchgang von Gasen ist bei einer so dicken Röhre nicht beträchtlich, und es liegt Grund vor zu befürchten, dafs hier auch die Diffusion von Gasen in geringem Betrage mitwirkt. Das Eintreten von Luft würde in gleichem Grade bemerkbar sein, wenn die Röhre nicht luftleer sondern mit Steinkohlengas oder irgend einem fremden Gas gefüllt wäre. Da die innere Fläche der Röhre 0,4034 Quadratmeter und der Durchgang von Luft 0,8653 CC. in der Stunde betrug, würde der Durchgang für 1 Quadratmeter 8,37 CC. in 1 Stunde oder 0,14 CC. in 1 Minute sein. Die Durchdringbarkeit der Röhrenwandung ergibt sich etwa zu $\frac{1}{5}$ von der für das mit Caoutchouc präparirte Baumwollenzug.

3) *Blatt-Caoutchouc von 1 MM. Dicke.* — Wenn auch darüber kein Zweifel sein konnte, dafs bei beträchtlicherer Dicke des Caoutchoucs Luft langsamer hindurchgehe, war es doch von Interesse, zu untersuchen, ob nicht auch zugleich der Sauerstoffgehalt sich ändere. Das Blatt-Caoutchouc war immerhin noch so dünn, als es der Fabrikant nur durch Abschneiden von einem massiven Cylinder von bearbeitetem Caoutchouc nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten konnte. Das Caoutchouc war nicht vulkanisirt. Aus dem Caoutchouc-Blatt wurde ein Sack von 0,149 Quadratmeter

(231 Quadratzoll engl.) Oberfläche gemacht und zwischen die beiden Caoutchouc-Flächen wurde eine Filzplatte in doppelter Dicke gelegt. Eine an den Sack gekittete dünne Glasröhre vermittelte die Verbindung zwischen dem Inneren des Sacks und einer Sprengel'schen Röhre. Nach dem ersten Auspumpen der Luft aus dem Sack (wozu man zweckmäßig eine Luftpumpe anwendet) trat Luft fortwährend, aber sehr langsam, durch das Blatt-Caoutchouc ein. Von der dialysirten Luft wurden 11,45 CC. in 4 Stunden aufgesammelt. Diese Luft enthielt 41,48 pC. Sauerstoff, mit einer merklichen Spur Kohlensäure. Der Durchgang beträgt für 1 Quadratmeter 19,2 CC. Luft in 1 Stunde oder 0,32 CC. in 1 Minute.

Derselbe Sack gab, nachdem er ausgepumpt 18 Stunden lang stehen geblieben war, sofort 41,6 CC. Luft von 40,3 pC. Sauerstoff, welche sich in seinem Inneren angesammelt hatte. Die Temperatur war ungefähr 20° C.

Ein größerer Sack von ähnlichem dünnem Blatt-Caoutchouc, von 640 Quadratzoll Oberfläche, welcher durch 10 oder 12 Unzen Sägespäne auseinander gehalten war, gab in Einer Stunde 21,35 CC. dialysirter Luft; der Barometerstand war 761 MM., die Temperatur 19,5° C. Diese dialysirte Luft bestand aus :

Sauerstoff	41,80
Kohlensäure	0,94
Stickstoff	57,26
	<hr/>
	100,00.

Hiernach wird durch Vergrößerung der Dicke der Caoutchouc-Scheidewand der Sauerstoffgehalt in der dialysirten Luft nicht vergrößert, während der Durchgang dadurch verlangsamt wird. Der Sauerstoffgehalt scheint, bei 20° C., bis zu 41,6 pC. auf 58,4 Stickstoff zu steigen, aber nicht hierüber hinaufzugehen.

Das dicke Caoutchouc läßt die Kohlensäure der Luft erheblich in Betracht kommen. Die kleine Menge, in welcher

dieses Gas sich in der Luft vorfindet, wird vermuthlich bei allen Versuchen mit Caoutchouc-Scheidewand, wie dünn diese auch sein möge, vergrößert. Es wurde beobachtet, dafs der Kohlensäuregehalt in einem kleinen vollgestopften Raume so beträchlich wurde, dafs der Sauerstoff an dem Wiederentflammen eines glimmenden Holzpahns verhindert wurde. Caoutchouc scheint das Vermögen zu besitzen, sich aus der atmosphärischen Luft allmähig mit etwa $\frac{1}{2}$ pC. von seinem Volum an Kohlensäure zu beladen. Diese Kohlensäure, welche in dickem Blatt-Caoutchouc angehäuft ist, scheint durch die bei einem dialytischen Versuche aufgenommenen anderen Gase mit fortgeführt zu werden.

4) *Dünne Ballons aus Caoutchouc.* — Diese kleinen Ballons wurden für den dialytischen Durchgang der Luft in einen leeren Raum dadurch verwendbar gemacht, dafs sie durch einen Trichter mit gesiebten Sägespähnen angefüllt wurden, welche Operation einige Geschicklichkeit erfordert. Der Ballon zog sich über die Sägespähne zusammen, welche eine innere Kugel bildeten; die Wandung des Ballons blieb noch etwa $\frac{1}{5}$ MM. dick. Das Caoutchouc ist nicht vulkanisirt. Ein solcher Ballon, dessen Caoutchouc 0,76 Grm. wog, hatte nach dem Auspumpen noch 95 MM. Durchmesser. Er liefs ausgepumpt 19,6 CC. dialysirter Luft in 41 Minuten durch seine Wandung gehen; der Barometerstand war 579 MM., die Temperatur 19° C. Diese Luft enthielt 41,32 pC. Sauerstoff. Die Oberfläche des Ballons war 0,0283 Quadratmeter und dialysirte 0,48 CC. Luft in 1 Minute. Für 1 Quadratmeter Oberfläche gehen also in 1 Minute 16,9 CC. hindurch. Der Durchgang ist hier also 50 mal so rasch, als durch ein 1 MM. dickes Caoutchouc-Blatt, während der Sauerstoffgehalt der durchgegangenen Luft nahezu eben so grofs ist. Ein solcher Ballon erwies sich länger als einen Monat in gleicher Weise

für die Dialyse der Luft wirksam, wenn er vor mechanischer Beschädigung geschützt war.

Drei solche Ballons, von welchen jeder 23 Unzen gesiebte Sägespäne enthielt, wurden dadurch zu gemeinsamer Wirkung gebracht, dafs sie mit drei von derselben horizontalen Glasröhre sich abzweigenden Röhren in Verbindung gebracht wurden. Die horizontale Röhre wurde am einen Ende mit einer gewöhnlichen Luftpumpe verbunden, welche durch 30 oder 40 Kolbenstöße ein gutes Vacuum hervorbrachte. Das andere Ende der horizontalen Glasröhre war mit einem guten Sprengel'schen Apparat von der grössten noch anwendbaren Art verbunden. Es ergab sich jedoch, dafs die dialysirte Luft etwas rascher eintrat, als sie durch einen einzelnen Sprengel'schen Apparat ausgesaugt werden konnte. Es traten etwa 5 CC. in 1 Minute ein; die Temperatur war etwa 20° C. Die dialysirte Luft enthielt nahezu 40,5 pC. Sauerstoff.

Die beträchtlichste Luft-Dialyse für 1 Quadratmeter wurde mittelst eines Caoutchouc-Ballons von gröfseren Dimensionen, als gewöhnlich angewendet wurden, erhalten; er wog 1,55 Grm. Mit Sägespänen gefüllt und ausgepumpt behielt er noch einen Durchmesser von 143 MM. und also 0,0642 Quadratmeter Oberfläche. Die durchgegangene Luft betrug 17,05 CC. in 10 Minuten; die Temperatur war ungefähr 20°. Diese Luft ergab 40,7 pC. Sauerstoff. Für 1 Quadratmeter Oberfläche beläuft sich der Durchgang auf 26,5 CC., was das Maximum ist, welches bis jetzt beobachtet wurde.

In der dünnen durchsichtigen Hülle dieser kleinen Ballons haben wir eine Colloïd-Substanz in der geeignetsten unter den bis jetzt angewendeten Formen für die Dialyse gemischter Gase. Aber es bleibt noch viel in der Richtung, wie diese dünne Scheidewand in Anwendung zu bringen ist, zu verbessern übrig. Die Ballons ziehen sich in Folge ihrer

Elasticität bei der schon besprochenen Operation des Füllens mit Sägespännen stark zusammen; ihre Wandungen werden zugleich dicker und lassen die Luft weniger rasch hindurchgehen. Es wäre äußerst nützlich, ein Mittel aufzufinden, wie man der möglichst ausgespannten und dünn gemachten Membran die Elasticität nehmen könne, so daß der Ballon aufgeschnitten und die Membran ausgebreitet werden könnte ohne sich zusammenzuziehen. Man braucht dann sie nicht mehr innen durch Sägespäne gespannt zu erhalten, sondern könnte sie auf einer passenderen Unterlage aus dünnem porösem Holz oder unglasirtem Irdenzeug oder selbst einem Filz oder mehrfachen Lagen unplanirten Papiere, das durch ein dünnes Gerüste getragen wäre, ausbreiten, so daß sie eine Höhlung bildete, welche sich auspumpen liefse. Die Aufmerksamkeit der Caoutchouc-Fabrikanten dürfte vortheilhaft auf die Darstellung und die geeignete Unterstützung möglichst dünner Scheidewände aus diesem Material gerichtet werden.

Der Caoutchouc-Firnifs, welcher getrocknet die beste Scheidewand abgab, war eine dünne Lösung von Caoutchouc in dem 200 fachen Gewichte Chloroform. Für die Herstellung einer luftdichten Hülle war es nöthig, eine aus Holz oder unglasirtem Irdenzeug bestehende Oberfläche mit 4 oder 5 Ueberzügen mittelst dieses Firnisses zu versehen. Das Caoutchouc-Häutchen war dicker als die Wandung der Caoutchouc-Ballons und dialysirte die Luft weniger rasch. Aber ein besseres Resultat darf erwartet werden, wenn erfahrene Fabrikanten die Sache in die Hand nehmen.

Das dünne Häutchen von Caoutchouc-Ballons wurde über die Mündungen von Glasröhren gezogen, die bereits mit einer Platte von porösem Stück geschlossen waren, und auch über die Mündungen von kugelförmigen Erweiterungen an Röhren oder Osmometern, die mit einer Scheibe von porösem

Holz oder unglasirtem Irdenzeug geschlossen waren und eine Oberfläche von $\frac{1}{100}$ Quadratmeter boten. Die Membran des Ballons konnte nur doppelt aufgelegt befestigt werden, aber nachdem sie fest an das Glas gebunden und an den Rändern mit geschmolzener Gutta-Percha angekittet war, wurde das äußere Häutchen weggenommen, so daß die dialytisch wirkende Scheidewand nur die einfache Dicke des Caoutchouc-Häutchens besaß. Ein solcher Apparat, welcher mittelst der Sprengel'schen Röhre ausgepumpt wurde, gab dann in 2 Stunden 16,36 CC. dialysirter Luft, welche 41,3 pC. Sauerstoff enthielt (die Temperatur war 23° C.), und in den folgenden 2 Stunden 17,35 CC. Luft, welche 42,6 pC. Sauerstoff enthielt. Das letztere entspricht dem hohen Betrage eines Durchgangs von 14,46 CC. für 1 Quadratmeter Oberfläche in 1 Minute.

5) *Seidenzeug, welches auf der einen Seite mit schwach vulkanisirtem Caoutchouc überzogen ist.* — Diefes ist ein feiner aber dichter Seidenstoff, welcher viel für die Anfertigung wasserdichter Kleider gebraucht wird; er findet auch, in geeigneter Weise gefärbt, für die Herstellung künstlicher Blumen und für andere Zwecke Anwendung. Das Seidengewebe ist von einfacher Dicke; und der schwarze Caoutchouc-Ueberzug bedeckt das Gewebe auf der einen Seite desselben. Dieses Material übertrifft weit die gewöhnlichen, mit Baumwollenzeug angefertigten Fabrikate, bei welchen das Gewebe doppelt, mit den beiden gefirniften Seiten an einander geprefst ist, und man kann sich bei ihm mehr darauf verlassen, daß der Caoutchouc-Ueberzug ganz und frei von Poren sei, als bei dem wasserdichten Baumwollenzeug. Doch muß man auch den Seidenstoff immer in der Art prüfen, daß man die mittelst desselben dialysirte Luft untersucht; wenn der Sauerstoffgehalt unterhalb 40 pC. ist, so ist der Stoff an einer oder mehreren Stellen unganzz. Diese Stellen lassen sich im All-

gemeinen so finden, dafs man die eine Seite des Stoffes mittelst eines Schwammes befeuchtet und zusieht, wo der Durchgang von Wasser durch einen sichtbaren Flecken auf der anderen Seite angezeigt wird. Die fehlerhafte Stelle läfst sich mittelst einer kleinen Scheibe aus Blatt-Caoutchouc, welche warm aufgelegt wird, bedecken. Solches gefirnifstes Seidenzeug, wenn es auch nicht am Raschesten dialytisch wirkt, wurde zweckmäfsiger im Gebrauche befunden, als irgend eine andere bisher versuchte Scheidewand.

Das gefirnifste Seidenzeug, auf einer Scheibe von porösem Irdenzeug (zum Zweck der Unterstützung) ausgebreitet, welche die, im Querschnitt $\frac{1}{100}$ Quadratmeter messende Mündung eines kleinen glockenförmigen Glasgefäßes oder Osmometers schlofs, gab in einer Stunde 10 CC. dialysirter Luft, welche 42,2 pC. Sauerstoff enthielt; der Barometerstand war 767 MM., die Temperatur 23,5°. Für ein Quadratmeter Oberfläche ist dies ein Durchgang von 2,77 CC. Luft in 1 Minute.

Ein kleiner, für Versuchszwecke geeigneter Sack wurde aus einem Theile desselben gefirnifsten Seidenzeuges angefertigt; derselbe hatte 0,53 Meter Länge und 0,27 Meter Breite, also eine Oberfläche von 0,143 Quadratmeter. Die gefirnifste Seite wurde nach Innen genommen. Zwischen die beiden Flächen des Seidenzeuges wurde eine doppelte Lage von gewöhnlichem Filz oder ein Stück Watte gelegt, so dafs das Innere des Sacks damit ausgefüllt war. Eine dünne Glasröhre war in den Sack einige Zoll tief eingesteckt und trat nach Aussen um ebensoviel hervor, so dafs sie, mittelst einer dicht schließenden Caoutchouc-Röhre, mit einem Sprengel'schen Apparat so, wie es die Figur 2 auf Tafel I zeigt, in Verbindung gesetzt werden konnte. Die Ränder des Seidenzeuges wurden rings herum, 10 MM. breit, mit Caoutchouc-Firnifs zusammengekittet, so dafs der Sack ganz geschlossen

war, und auch die Glasröhre wurde in den Sack sorgfältig eingekittet. Wenn der Sack ausgepumpt ist, so bleibt er fast platt, und fühlt sich hart an wie ein Stück Pappendeckel. Ein solcher *Luft-Dialysator* thut noch bessere Dienste, wenn man zwischen den Sack und den Auspump-Apparat noch ein starkes Glasgefäß oder eine Flasche, welche 1 bis 2 Liter faßt, einschaltet, so daß aus beiden zugleich die Luft ausgepumpt wird. Die Flasche muß stark genug sein, um ohne zu zerbrechen den ganzen Druck der Atmosphäre auszuhalten. Eine hülfweise anzuwendende Luftpumpe, um das erste Auspumpen zu bewirken, läßt sich nicht wohl entbehren, wenn der luftleer zu machende Raum so groß ist; die Sprengel'sche Röhre läßt man nachher wirksam sein. Der Vortheil, welchen man durch die leere Flasche und auch durch die im Innern des Sacks befindliche dicke Lage Watte gewinnt, besteht darin, daß man damit ein Magazin erhält, in welchem sich die dialysirte Luft während mehrerer Stunden oder eines ganzen Tages ansammeln kann, und aus welchem sie nachher mittelst der Sprengel'schen Röhre rasch herausgesaugt werden kann, um zu Versuchen zu dienen. Ein enger gläserner Recipient, welcher sich mit dem Daumen verschließen läßt, ist zum Herausnehmen von 5 bis 6 CC. Luft anwendbar, um das Entflammen eines glimmenden Holzspahns in der so beträchtlich sauerstoffreicheren Luft zu zeigen. Wenn der Sauerstoffgehalt weniger als 33 pC. beträgt, so entflammt sich der Holzspahn nicht wieder; aber bei gewöhnlicher Wirkung dieses Dialysators wird der Sauerstoffgehalt selten unter 40 pC. befunden. Das beste Resultat wird erhalten, wenn so weit ausgepumpt ist, daß der Druck im Innern des Apparates nur noch weniger als $\frac{1}{2}$ Zoll Quecksilberhöhe beträgt. Wenn dieser Druck $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ von Einer Atmosphäre betrug, wurde der Sauerstoffgehalt um 2 oder 3 pC. verringert.

Der Einfluss von Hitze und Kälte auf die Durchdringbarkeit des Caoutchoucs ist beträchtlich, wie bereits angegeben wurde. Bei zwei auf einander folgenden Versuchen mit dem beschriebenen Dialysator-Sack, bei welchen keine Flasche eingeschaltet war, betrug das Volum der in 20 Minuten aufgesammelten Luft 6,35 und 6,57 CC., bei 760 MM. Barometerstand und 20° C. Temperatur. Für 1 Quadratmeter Oberfläche entspricht dies dem Durchgang von 2,22 und 2,29, im Mittel 2,25 CC. in 1 Minute. Der Sauerstoffgehalt der dialysirten Luft war bei dem ersten Versuche 42,5 und bei dem zweiten 41,66 pC.

Als derselbe Dialysator-Sack bei 60° C. erhalten wurde, betrug das Volum der in 7 Minuten aufgesammelten Luft 6,22 und 7,06 CC. Für 1 Quadratmeter Oberfläche beträgt dies 6,21 und 7,05, im Mittel 6,65 CC. in 1 Minute. Der Durchgang der Luft durch Caoutchouc erfolgt also bei 60° C. nahezu dreimal so rasch als bei 20°.

Als der Dialysator-Sack durch Umgebung mit Eis und Salz bei 4° C. erhalten wurde, betrug das Volum der in 72 Minuten durchgegangenen Luft 5,78 und 5,77 CC., oder für 1 Quadratmeter Oberfläche 0,56 CC. in 1 Minute. Der Durchgang der Luft durch Caoutchouc würde hiernach bei 4° C. viermal so langsam erfolgen, als bei 20°. Zugleich wächst der Sauerstoffgehalt der dialysirten Luft. In den zwei bei 4° gesammelten Portionen Luft betrug der Sauerstoff 46,75 und 47,43 pC. Dafs der Sauerstoffgehalt der dialysirten Luft bei niedrigeren Temperaturen gröfser ist, fand sich bei anderen Versuchen bestätigt; aber es ergab sich zugleich, dafs das Caoutchouc geneigt ist, bei längerem Erkaltetsein auf etwa 0° C. in geringem Grade eine wahre Porosität anzunehmen. Dann liefs das Caoutchouc Luft durch, welche nicht über 28 oder selbst nur 23 pC. Sauerstoff enthielt, und deren Volum immer noch nur wenig betrug. Das Caoutchouc

ist durch die niedere Temperatur starr geworden und wirkt dann schwach als ein poröser Körper, indem es etwas Gasdiffusion durch seine Substanz hindurch zulässt. Ein solcher Zustand, wie ihn das Caoutchouc bei niedriger Temperatur annimmt, ist für Gutta-Percha, ein härteres Material, bei 20° C. und selbst bei höheren Temperaturen der constante.

Ein größerer Sack aus gefirnifstem Seidenzeug, mit 1,672 Quadratmeter Oberfläche, wurde noch geeigneter befunden. Doch genügte dafür, ihn auszupumpen, kaum der größte Sprengel'sche Apparat. Er gab, ohne dass eine Flasche eingeschaltet gewesen wäre, in 8 Minuten 22; 21,55 und 21,5, im Mittel 21,68 CC. dialysirte Luft; dies entspricht 2,71 CC. in der Minute, und für 1 Quadratmeter Oberfläche 1,62 CC. in 1 Minute. Es würde noch etwa um die Hälfte mehr dialysirte Luft erhalten worden sein, wäre das Vermögen der Pumpe, sie abzusaugen, nicht gegenüber der Menge der einströmenden Luft unzureichend gewesen. Die zuerst und zuletzt gesammelten Portionen Luft enthielten 41,89 und 41,85 pC. Sauerstoff.

Der gewöhnliche Sauerstoffgehalt in Luft, welche der Dialyse durch Caoutchouc unterworfen war, ergibt sich zu ungefähr 41,6 pC., und man kann solche Luft betrachten als atmosphärische Luft, welcher die Hälfte ihres gewöhnlichen Stickstoffgehaltes genommen ist. Eine einmalige Dialyse der Luft bringt uns also schon halbwegs auf der Bahn zur Erreichung des Zieles : schliesslich aus atmosphärischer Luft reinen Sauerstoff zu erhalten. Aber eine zweite Analyse würde uns nicht um ebensoviel weiter vorschreiten lassen, da dann nur die Hälfte von dem nach der ersten Operation dem Sauerstoff noch beigemischt gebliebenen Stickstoff entfernt würde, und eine dritte Dialyse würde nur die Hälfte des nach der zweiten Operation noch zurückgebliebenen Stickstoffs entfernen, und so fort, so dass jeder weitere Schritt in der

Richtung, Sauerstoff zu erhalten, nur mit größeren Kosten, als der vorhergehende, gethan und doch im besten Falle nur eine gute Annäherung erreicht würde. Das practische Problem, zu dessen Bearbeitung die Luft-Dialyse Veranlassung giebt, ist : die Mittel zu gewinnen, durch welche sich im Großen und zu technischen Zwecken der Stickstoffgehalt der Luft auf die Hälfte etwa verringern läßt.

b) *Durchsiehen der Luft durch Gutta-Percha und andere Scheidewände.* Dünne durchsichtige Blätter aus einem gewissen Material, welche als luft- und wasserdicht bezeichnet werden, sind vielfach in Gebrauch. Man sagt oft, dieses Material sei Caoutchouc, aber es ist Gutta-Percha, die wahrscheinlich durch ein trocknendes Oel erweicht ist. Wegen seiner Weichheit und Dünne erschien ein solches Blatt aus Gutta-Percha zuerst viel versprechend. Aber es ergab sich, daß es, für eine irgend beträchtlichere Fläche, nicht frei von kleinen Oeffnungen ist. Bei Versuchen mit einem kleinen, von Oeffnungen freien Stück ging die Luft nur sehr langsam durch dasselbe hindurch. In einer Diffusiometer-Röhre von 1,3 Meter Länge und 20 MM. Durchmesser, welche an ihrer Mündung mit einem solchen, durch Stuck unterstützten Blatt geschlossen war, fiel die Quecksilbersäule in 18½ Stunden von 28,7 auf 22,625 engl. Zoll Höhe. Das über das Quecksilber eingetretene Gas maß 13,54 CC. und enthielt 20,2 Sauerstoff auf 79,8 Stickstoff; was beweist, daß die Luft durch Gas-Diffusion eingetreten war. Das Material ist in der That hinlänglich porös, um den molecularen Durchgang von Gasen langsam zu gestatten.

Ueberzüge aus Leim und aus trocknendem Oel sind auch als Scheidewände zum Zweck der Dialyse versucht worden, ohne daß indessen bis jetzt bestimmte Resultate sich ergeben hätten.

II. Wirkung metallischer Scheidewände bei Rothglühhitze.

Platin.

H. Sainte-Claire Deville und Troost haben in der neueren Zeit die überraschende Thatsache entdeckt, daß Gase durch die homogene Substanz einer Platte aus gegossenem Platin oder aus Eisen hindurchgehen; dieser Durchgang könnte sich möglicherweise in seiner Art des Auftretens dem Durchgang von Gasen durch eine aus Caoutchouc bestehende Scheidewand analog erweisen. Zugleich wäre einzuräumen, daß die Hypothese von einer Verflüssigung der Gase nur in einer allgemeinen und etwas unbestimmten Weise auf Körper anwendbar wäre, welche bei erhöhter Temperatur so elastisch und flüchtig sind, als dies für Gase im Allgemeinen und für Wasserstoff insbesondere der Fall sein muß. Doch kann immerhin ein gewisser Grad von Absorptions- und Verflüssigungs-Vermögen für eine weiche oder flüssige Substanz, unter welchen Umständen sie sich auch befinden mag, kaum gegenüber einer so offenkundigen Thatsache geläugnet werden, daß geschmolzenes Silber bei Rothglühhitze sein 18 bis 20-faches Volum Sauerstoff zurückhält. Es läßt sich mit Sicherheit annehmen, daß die Neigung der Gase zur Verflüssigung, wie sehr sie auch durch Erhöhung der Temperatur verringert werden möge, doch eine allzu wesentliche Eigenschaft der Materie ist, als daß sie gänzlich ausgelöscht werden könnte.

Eine kurze Betrachtung zeigt auch, daß die Absorption von Gasen durch eine Flüssigkeit oder eine colloïdale Substanz nicht ein rein physikalischer Vorgang ist. Die Absorption erscheint als verknüpft mit gewissen Beziehungen in der Zusammensetzung, so z. B. wenn sowohl das Gas als auch die Flüssigkeit Kohlenwasserstoffe sind und die Lösungs-Affinität oder Lösungs-Anziehung mit in's Spiel kommen

kann. Sollte eine ähnliche Analogie zu erwarten sein für Wasserstoff und flüssige oder colloïdale Substanzen aus der Klasse der Metalle?

In Beziehung auf die mechanischen Poren eines festen Körpers haben Flüssigkeiten vermuthlich ein größeres Penetrations-Vermögen als Gase. Die ersteren zeigen sich oft fähig, an festen Körpern zu adhären, während die Gase sich wesentlich repulsiv zu verhalten scheinen. Es läßt sich ein Grad von Feinheit der Poren denken, welcher noch das Eintreten einer Flüssigkeit zuläßt, aber ein Gas, gerade was die Molecular-Bewegung desselben bei der Diffusion betrifft, nicht mehr hindurchläßt.

Endlich hat Deville eine kühne und originelle Vermuthung zur Erklärung seiner eigenen Beobachtungen aufgestellt. Sie ist klar ausgesprochen in der folgenden Citation aus Deville's letzter Veröffentlichung über diesen Gegenstand :

„La perméabilité de la matière est d'une nature toute différente dans les corps homogènes, comme le fer et le platine, et dans des pâtes plus ou moins discontinues, resserrées par la cuisson ou la pression, comme la terre à creuset, la plombagine, dont M. Graham s'est servi dans ses mémorables expériences. Dans les métaux, la porosité résulte de la dilatation que la chaleur fait éprouver aux espaces intermoléculaires; elle est en relation avec la forme des molécules que l'on peut toujours supposer régulières, et avec leur alignement qui détermine le clivage ou les plans de facile fracture des masses cristallisées. C'est cet intervalle intermoléculaire que le phénomène de la porosité des métaux purs et fondus accuse avec une évidence éclatante, c'est aussi par ce phénomène qu'on peut espérer de calculer la distance des molécules solides aux températures élevées où les gaz peuvent s'y introduire.“

Eine neue Art von Porosität wird hier der Vorstellung geboten, welcher ein höherer Grad von Feinheit zukäme als der Porosität von Graphit und Irdenzeug. Es wäre eine intermoleculare Porosität, welche ganz auf der Ausdehnung beruhte. Die intermoleculare Porosität des Platins und des Eisens ist bei niedrigen Temperaturen nicht hinreichend dafür, Gas durchzulassen, aber nach *Deville's* Vermuthung kann sie, in Folge der ausdehnenden Wirkung der Hitze auf die Metalle, gesteigert und bei der Glühhitze bemerkbar werden. Von einer solchen Art von Porosität — existirt sie wirklich — ließe sich wohl erwarten, daß sie Licht werfe auf die Distanzen der starren Molecüle bei erhöhten Temperaturen, wo Gase durch dieselben hindurchgehen. Daß einige Gase, namentlich Wasserstoff, leicht durch Platin hindurchgehen und andere Gase nur schwierig, macht solche Molecular-Betrachtungen um so bemerkenswerther.

Der Durchgang von Wasserstoff durch erhitztes Platin zeigt sich am Einfachsten, wenn man jenes Gas durch das Metall hindurch in einen leeren Raum treten läßt. *Deville's* Versuch, bei welchem eine mit Stickstoff gefüllte Platinröhre in einer mit Wasserstoff gefüllten weiten Porcellanröhre sich befand, wurde in der Art abgeändert, daß die am einen Ende geschlossene Platinröhre an dem anderen Ende mit der Sprengel'schen Röhre in Verbindung gesetzt wurde, so daß der Wasserstoff nach einem leeren Raume statt nach dem Stickstoff hin treten konnte. Man konnte dann leicht beobachten, daß der innere Raum der Platinröhre stundenlang luftleer blieb, wenn das den ringförmigen Raum zwischen der Platin- und der Porcellanröhre erfüllende Gas atmosphärische Luft oder Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur war. Das Röhrensystem ging quer durch einen Ofen, und der letztere wurde nun angeheizt; es ließe sich beobachten, daß, wenn Luft die Platinröhre umgab, das Vacuum innerhalb

derselben ungeändert blieb, selbst wenn die Temperatur der Röhren bis zum lebhaften Rothglühen gesteigert wurde. Aber wenn der ringförmige Zwischenraum, welcher die Platinröhre umgab, von trockenem Wasserstoff durchströmt wurde, so begann das, bei allen Temperaturen unterhalb des dunklen Rothglühens dem Gas den Durchgang nicht gestattende, Platin, sobald die äußere Porcellanröhre zum sichtbaren Rothglühen erhitzt war, Wasserstoff in den inneren leeren Raum durchzulassen. In 7 Minuten saugte nun die Sprengel'sche Pumpe 15,47 CC. Gas ab, von welchen, nach den bei der Explosion mit Sauerstoff erhaltenen Resultaten, 15,27 CC. Wasserstoff waren.

Bei einer Wiederholung des letzten Versuches wurde wiederum Wasserstoff, der mittelst Schwefelsäure getrocknet war, im Ueberschusse aufsen um die Platinröhre herum circuliren gelassen. Nachdem innerhalb der Platinröhre ein Vacuum hergestellt war, betrug die von der Sprengel'schen Pumpe in der Kälte, innerhalb 40 Minuten abgesaugte Gasmenge nur ein stecknadelkopf-großes Volum, was beweist, wie dicht die Verbindungen des ganzen Apparates schlossen. Während die Sprengel'sche Pumpe fortwährend in Thätigkeit war, wurden nun die Röhren zum Rothglühen und dann allmähig zu einer dem Weißglühen nahekommenden Temperatur erhitzt. Das nun bei steigender Temperatur innerhalb je 5 Minuten ausgegebene Gas betrug 13; 15,5; 17,4; 16,9; 18,6 CC.; diese Volume gelten für 20° C. und 760 MM. Quecksilberdruck. Nach der letzten Beobachtung gingen in 1 Minute 3,72 CC. Wasserstoff durch das Platin hindurch. Die angewendete Platinröhre war ohne Löthung hergestellt, nämlich aus einer durch Schmelzen vereinigten Platinmasse ausgezogen; sie war in dieser Beziehung der von Deville angewendeten Röhre ähnlich. Die Röhre war 0,812 Meter lang, 1,1 MM. dick und von 12 MM. innerem Durchmesser.

Aber nur ein etwa 200 MM. langes Stück der Röhre war bei diesem Versuche zum Rothglühen erhitzt. Die innere Fläche des erhitzten Theiles war also 0,0076 Quadratmeter groß. Hiernach läßt 1 Quadratmeter erhitztes Platin in 1 Minute 489,2 CC. Wasserstoff in der Hitze hindurch. Dieses Resultat läßt sich mit dem Durchgang von Gasen durch eine aus Caoutchouc bestehende Scheidewand vergleichen. Unter den günstigsten Umständen, bei Anwendung der dünnen Membran eines Caoutchouc-Ballons, betrug die Menge der nach dem leeren Raume hin durchgegangenen Luft 26,5 CC. für 1 Quadratmeter in 1 Minute. Der Durchgang von Wasserstoff kann 4,8 mal so rasch angenommen werden, als der von atmosphärischer Luft, oder zu 127,2 CC. in 1 Minute. Aber während die Dicke der Platin-Scheidewand 1,1 MM. betrug, war die des Caoutchouc-Häutchens nur $\frac{1}{70}$ MM. Wir haben also als schließliches Resultat der Vergleichung : Von Wasserstoffgas gehen in 1 Minute durch eine 1 Quadratmeter große und 0,014 MM. dicke Scheidewand aus Caoutchouc bei 20°C. 127,2 CC., durch eine eben so große und 1,1 MM. dicke Scheidewand aus Platin bei lebhafter Rothglühhitze 489,2 CC. — Wenn der Durchgang von Wasserstoff durch die beiden Scheidewände auf derselben Wirksamkeit beruht, kann die so beträchtliche Ueberlegenheit der Platin-Scheidewand als mit der so beträchtlich höheren Temperatur derselben in Beziehung stehend betrachtet werden?

Es bot Interesse, aufer dem Wasserstoffgas noch andere Gase bezüglich ihres Vermögens, durch erhitztes Platin hindurchzugehen, zu untersuchen. Die Versuche wurden sämtlich in gleicher Weise und bei voller Rothglühhitze angestellt. Diese Temperatur liegt, wie bemerkt werden mag, nicht weit von derjenigen, bei welcher Wasser und Kohlensäure theilweise zerfallen.

Sauerstoff und Stickstoff. — Atmosphärische Luft, welche als diese beiden Gase repräsentirend genommen werden kann, liefs man jetzt durch den ringförmigen Raum zwischen den beiden Röhren circuliren, während das Innere der Platinröhre wie gewöhnlich luftleer erhalten wurde. Das während einer Stunde bei anhaltender Wirkung der Sprengel'schen Pumpe gesammelte Gas betrug nur 0,3 CC. Wasserstoff würde in derselben Zeit 211 CC. gegeben haben. Es ist zudem sehr zweifelhaft, ob diese unerhebliche, nur einen kleinen Bruchtheil eines Cubikcentimeters betragende Menge Gas ganz durch das Platin hindurch gegangen war; ein Theil oder das Ganze könnte durch die Verbindungen des Apparats hineingekommen sein. Das Platin kann somit, selbst bei voller Rothglühhitze, nicht als bemerkbar Sauerstoff oder Stickstoff durchlassend betrachtet werden.

Kohlensäure. — Dieses Gas wurde aus einer Flasche zugeleitet, in welcher es durch die Einwirkung von reiner Salzsäure auf Marmor entwickelt wurde; es war mit Wasser gewaschen und vor seinem Eintritt in die äussere Porcellanröhre mittelst Schwefelsäure getrocknet. Die innere Platinröhre gab in Einer Stunde nur $\frac{3}{10}$ CC. Gas aus, von welchem wiederum nur ein unbestimmt kleiner Theil durch Barytwasser absorbirt wurde und sich als Kohlensäure auswies. Der Durchgang der Kohlensäure durch Platin bei voller Rothglühhitze ist also unberechenbar gering.

Chlor. — Dieses Gas wurde aus einer, Manganhyperoxyd und Salzsäure enthaltenden Flasche entwickelt, mit Wasser gewaschen, mittelst Schwefelsäure getrocknet und wie bei den anderen Versuchen in die Porcellanröhre eingeleitet, so dafs es den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren erfüllte. Eine kleine, mit Kalkhydrat gefüllte Glasröhre war zwischen die Platinröhre und die Sprengel'sche Pumpe eingeschaltet, so dafs etwa durch das Platin hindurch-

gedrungenes Chlor darin absorbirt werden mußte. Nachdem die Platinröhre eine Stunde lang erhitzt gewesen war, wurde der Kalk auf einen Chlorgehalt untersucht; aber er enthielt keine Spur Chlor. Eine kleine, 0,15 CC. betragende Menge Gas, vermuthlich Luft, wurde während dieser Zeit aufgesammelt. Das Platin wird also bei Rothglühhitze durch Chlor nicht in bemerklicher Weise durchdrungen.

Mittelst Schwefelsäure getrocknete *Chlorwasserstoffsäure* wurde eine Stunde lang durch die Porcellanröhre geleitet. Etwa 0,5 CC. Gas wurden aus der Platinröhre gesammelt, worin weder Chlorwasserstoffsäure noch freier Wasserstoff enthalten war. Das glühende Platin läßt also Chlorwasserstoffsäure nicht hindurch und scheint auch dieses Gas bei der Versuchstemperatur nicht zum Zerfallen in seine Elemente zu bringen.

Wasserdampf. — Ein Strom von Wasserdampf wurde eine Stunde lang durch die Porcellanröhre geleitet. Während dieser Zeit wurde $\frac{1}{2}$ CC. Gas aus der Platinröhre abgesaugt, welches Gas keinen Wasserstoff enthielt. Es liegt Nichts vor, was darauf könnte schliessen lassen, daß Wasserdampf durch das Platin hindurch gegangen oder daß er zersetzt worden wäre.

Ammoniak. — Es zeigte sich, daß von diesem Gas bei dem Durchleiten desselben durch den erhitzten ringförmigen Zwischenraum ein beträchtlich großer Theil zersetzt wurde, während zugleich Wasserstoff durch das erhitzte Platin hindurchging. Obgleich das Ammoniak in beträchtlichem Ueberschusse zugeleitet wurde, war doch keine Spur von unzersetztem Ammoniak neben dem freien Wasserstoff in dem aus der Platinröhre ausgesaugten Gas nachzuweisen. Wenn das Ammoniak langsam entwickelt wurde, betrug die Menge des in die Platinröhre eintretenden Wasserstoffs 16,4 CC. in 5 Minuten oder nahezu ebensoviel, wie wenn reiner Wasser-

stoff durch den ringförmigen Zwischenraum geleitet wurde. Das Ammoniak ist hiernach nicht fähig, durch erhitztes Platin hindurchzugehen.

Steinkohlengas. — Als Steinkohlengas durch die Röhre geleitet wurde, kamen in auf einander folgenden Zeiträumen von je 20 Minuten folgende Mengen Gas durch das Platin : 13,3 CC., 5,2 CC. und 8,8 CC. Die erste Portion trübte nach dem Explodiren mit Sauerstoff nicht Barytwasser; die 13,3 CC. enthielten 13,16 CC. Wasserstoff. Hiernach war das durchgegangene Gas nur freier Wasserstoff, und kein in dem Steinkohlengas enthaltenes kohlenstoffhaltiges Gas war fähig, durch das Platin zu gehen. *Kohlenoxyd, Sumpfgas* und *ölbildendes Gas*, welche alle durch das Steinkohlengas repräsentirt werden, sind also nicht fähig, durch das Platin hindurchzugehen.

Schwefelwasserstoff. — Dieses Gas wurde aus Schwefelantimon und Salzsäure dargestellt, gewaschen und mittelst Chlorcalcium getrocknet, und durch die äußere Porcellanröhre geleitet. Fast die ganze Menge des Schwefelwasserstoffs wurde zu Schwefel und Wasserstoff zersetzt, und letzterer ging durch das Platin hindurch, im Betrage von 9 CC. in 5 Minuten. Auch eine Spur Schwefelwasserstoff mag hindurchgegangen sein, da das Quecksilber in der Sprengel'schen Pumpe etwas verunreinigt wurde; aber kein Anzeichen dieses Gases konnte in dem aufgesammelten Wasserstoff wahrgenommen werden. Hiernach ist der Schwefelwasserstoff zu den Gasen zu rechnen, welche durch das Platin nicht hindurchgehen.

Die Resultate dieser Versuche sind :

Fähig ist, durch eine Scheidewand aus Platin von 1,1 MM. Dicke bei voller Rothglühhitze hindurchzugehen :

Wasserstoff (211 CC. in der Stunde).

Nicht fähig sind, durch eine Scheidewand aus Platin von 1,1 MM. Dicke bei voller Rothglühhitze hindurchzugehen :

Sauerstoff	(noch nicht 0,2 CC. in der Stunde)					
Stickstoff	”	”	”	”	”	”
Chlor	”	”	”	”	”	”
Chlorwasserstoff	”	”	”	”	”	”
Wasserdampf	”	”	”	”	”	”
Kohlensäure	”	”	”	”	”	”
Kohlenoxyd	”	”	”	”	”	”
Sumpfgas	”	”	”	”	”	”
Oelbildendes Gas	”	”	”	”	”	”
Schwefelwasserstoff	”	”	”	”	”	”
Ammoniak	”	”	”	”	”	”

Es bleibt noch zu entdecken, ob für diese Gase ein Durchgang durch eine Platin-Scheidewand dadurch bewirkt werden kann, dafs man die Scheidewand viel dünner nimmt, oder dafs man bei ungeänderter Dicke der Scheidewand die Temperatur viel höher sein läfst. Ein trügerischer Anschein von Durchgangsfähigkeit wird manchmal dadurch veranlafst, dafs, wie sich sogleich ergeben wird, das Platin manchmal selbst eine kleine Menge Gas entweichen läfst, welches hauptsächlich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Unzweideutige Resultate bezüglich der Durchgangsfähigkeit erhält man deshalb erst, wenn die Platin-Scheidewand schon 1 bis 2 Stunden lang erhitzt gewesen war.

Einer von den merkwürdigen Versuchen Deville's wurde wiederholt, bei welchem Wasserstoff nahezu so aus der Platinröhre zu entweichen scheint, wie dasselbe Gas aus einem Graphit-Diffusiometer entweichen würde; bei diesem Versuche war die Platinröhre mit Wasserstoff angefüllt, während der ringförmige Zwischenraum zwischen der Platinröhre und der äußeren Porcellanröhre mit atmosphärischer Luft angefüllt war. Bei der höchsten Temperatur wurde der Zuflufs von Wasserstoff in das eine Ende der Röhre abgeschlossen, während das andere Ende der Platinröhre in Verbindung mit einer Barometerröhre gelassen wurde, welche

in eine Quecksilberwanne eintauchte. Sofort begann das Quecksilber in der Barometerröhre zu steigen, in Folge des Durchgangs des Wasserstoffs durch die Wandungen der Platinröhre nach Aussen; und die letztere wurde zuletzt in Folge des vollständigen Entweichens des Wasserstoffs fast luftleer. Es betrug das Steigen des Quecksilbers in der Barometerröhre bei diesem Versuche :

in 0 Minuten	Zeit	0 MM.
" 10	" "	115 "
" 20	" "	245 "
" 30	" "	400 "
" 40	" "	535 "
" 50	" "	645 "
" 60	" "	710 "

während der Luftdruck zur Zeit dieser Beobachtungen 750 MM. Quecksilberhöhe entsprach. Der von dem noch rückständigen Gas ausgeübte Druck betrug also nicht mehr als 40 MM. Quecksilberhöhe. Das Verhältnifs zwischen den Gasvolumen am Anfang und am Ende der Stunde ist hier wie 18,75 zu 1, während bei einem Versuche, wo Wasserstoff in Luft diffundirt, diefs Verhältnifs wie 3,8 zu 1 sein würde. Ferner enthielt das in der Platinröhre noch rückständige Gas eine kleine Menge Wasserstoff. Mittelst der Sprengel'schen Pumpe abgesaugt betrug dieses rückständige Gas 3,56 CC., und es bestand aus

Stickstoff	3,22 CC.
Wasserstoff	0,34 "
	<hr/> 3,56

Die in Betracht kommende Capacität der Platinröhre betrug 113,1 CC., und das bei dem Erhitzen der Röhre durch Ausdehnung ausgetriebene Gas maass in der Kälte 39,5 CC., so dass in der heissen Platinröhre 73,6 CC. Gas, gemessen bei 20° und unter 760 MM. Quecksilberdruck, zurückblieben. Es wurde bei diesen Versuchen nöthig befunden, den inner-

halb des Ofens befindlichen und starkem Erhitzen ausgesetzten Theil der Platinröhre mit Asbest auszustopfen, um der durch die Glühhitze erweichten Röhre eine Unterstützung zu geben und sie vor dem Zusammenfallen zu bewahren.

Es ist schwer zu sagen, woher die kleine, 3,22 CC. betragende Menge Stickstoff eigentlich herkam, welche in der Platinröhre gefunden wurde. Sie ist immerhin noch zu beträchtlich, als dafs man annehmen könnte, sie wäre als Verunreinigung in dem ursprünglich angewendeten Wasserstoffgas enthalten gewesen, oder sie sei durch undichte Verbindungen des Apparats in den leeren Raum eingedrungen. Dieses Auftreten von Stickstoff veranlafst zur Untersuchung, ob dieses Gas — wenn für es anzunehmen ist, dafs es nicht für sich allein durch Platin hindurch in einen leeren Raum eindringen kann — nicht die Fähigkeit besitze, dann in kleiner Menge durch Platin hindurch zu gehen, wenn gleichzeitig Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung durch das Platin geht. Der in der Platin-Scheidewand im flüssigen oder gasförmigen Zustande enthaltene Wasserstoff gäbe dann das Uebertragungsmittel oder den Kanal ab, dessen Beihülfe dafür anzunehmen wäre, dafs ein anderer analoger Körper wie Stickstoff, auf Grund der Diffusion von Flüssigkeiten oder Gasen, in kleiner Menge durch das Platin hindurchgehen könne.

Vermögen des Platins, Wasserstoff zu absorbiren und zurückzuhalten. — Dem Durchgang eines Gases durch eine colloïdale Scheidewand geht nach der in dieser Abhandlung dargelegten Auffassung die Condensation des Gases durch die Substanz der Scheidewand vorher. Ist nun eine erhitzte Platinplatte fähig, Wasserstoffgas zu condensiren und zu verflüssigen? Dieser Gegenstand liefs kaum auf andere Art experimentale Untersuchung zu, als durch Anwendung desselben nützlichen Apparates zum Aussaugen von Gas, welcher für

die Versuche mit nicht-metallischen Colloïd-Substanzen angewendet worden war. Die Versuche mit Metallen wurden stets in derselben Weise ausgeführt, so dafs es für alle genügt, die Einzelheiten Eines Versuches hier zu beschreiben *).

Platin in Draht- oder Blattform wurde zunächst von anhängender fettiger Substanz durch Kochen mit ätzendem Alkali und dann mit destillirtem Wasser gereinigt. Das Platin, im Allgemeinen in Drahtform, wurde (vgl. Fig. 3 auf Tafel I) dann in eine sowohl innen als aufsen glasierte Porcellanröhre *MN* gebracht, deren Länge 0,55 Meter und deren innerer Durchmesser 23 MM. war. Diese Röhre konnte erhitzt werden entweder mittelst eines Verbrennungsofens, wie er für organische Analysen angewendet wird, oder indem sie quer durch einen kleinen cylindrischen Ofen gelegt wurde. Die Porcellanröhre wurde an beiden Enden mit durchbohrten Korkstopfen versehen, welche mit geschmolzener Gutta-Percha gut verkittet waren und durch deren jeden eine dünne Glasröhre hindurchging. So war der Theil des Apparates eingerichtet, welcher gleichsam als 'das Destillations-Gefäfs betrachtet werden kann. Er war an dem Ende *N* mittelst einer guten Verbindung, aus (nicht vulcanisirtem) Caoutchouc mit der Sprengel'schen Pumpe *AB* in Communication, welche zum Auspumpen und zum Ueberfüllen des Gases benutzt wurde, und an dem anderen Ende *M* mit dem Apparate zum Zuleiten von trockenem Wasserstoff, atmosphärischer Luft oder irgend einem anderen Gas. Mittelst eines Quetschhahns an der Caoutchouc-Verbindung bei *M* konnte die Röhre abgeschlossen werden, und nach Wegnahme des zur Zuleitung

*) Platin absorbirt in der Form von Platinschwarz sein 745 faches Volum Wasserstoffgas. *Traité de chimie générale* par MM. Pelouze et Fremy III, 398.

von Gas dienenden Apparates blieb die Porcellanröhre am einen Ende geschlossen. Eine Röhre aus dem für Verbrennungsanalysen angewendeten schwer-schmelzbaren Glase kann bei mehreren derartigen Versuchen an der Stelle der Porcellanröhre genommen werden. Ein geringerer Hitzegrad genügt, als zuerst vermuthet wurde. — Die Porcellanröhre wird ausgepumpt, indem man die Sprengel'sche Pumpe 10 bis 15 Minuten lang wirken läßt, bis nicht mehr kleine Gasblasen durch die Röhre *AB* in der unteren Quecksilberwanne ausgegeben werden. Dafs die Verbindungen genügend dicht sind, wird so zuerst festgestellt. Durch nachheriges Erhitzen der Porcellanröhre überzeugt man sich auch davon, dafs sie bei Rothglühhitze kein Gas durchläßt. — Das in die Porcellanröhre gebrachte Platin nahm darin etwa $\frac{2}{3}$ des mittleren Theiles der Röhre ein, wo es ohne Schwierigkeit erhitzt werden konnte. Der Apparat gewährt offenbar die Mittel, sowohl das Platin im leeren Raume als auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder von einem anderen Gas zu erhitzen, welches man in das Innere der Porcellanröhre bei *M* eintreten liefs.

Geschmolzenes Platin. — Aus Platin gearbeitete Geräthschaften werden jetzt ausschliesslich aus geschmolzenem Metall angefertigt.

1) Eine Quantität reinen Platindrahts aus geschmolzenem Metall, 0,695 Meter lang, 4,1 MM. Dick und 201 Grm. wiegend, wurde zusammengebogen und in die Porcellanröhre gebracht, welche dann luftleer gemacht wurde. Das Platin wurde zunächst eine Stunde lang für sich erhitzt, um alle etwa von ihm auszubehenden gasförmigen Producte auszutreiben, und dann wurde trockenes Wasserstoffgas in die Porcellanröhre eingelassen, welches aus reiner Schwefelsäure mittelst reinen Zinks entwickelt war. Ein Ueberschufs von Wasserstoff wurde bei Kirschroth-Glühhitze in die Porcellanröhre einge-

leitet, und dann liefs man die Temperatur allmählig sinken : ein Verfahren, welches als die Absorption des Gases begünstigend befunden wurde. Das Platin wurde auf diese Art etwa 20 Minuten lang in einer Wasserstoff-Atmosphäre erhalten, theilweise bei einer Dunkelroth-Glühhitze übersteigenden und theilweise bei einer unter derselben liegenden Temperatur, zuletzt bei der niedrigeren Temperatur. Nachdem das Feuer weggenommen und die Röhre erkaltet war, wurde Luft oder Stickstoff durch sie geleitet und aller freier Wasserstoff auf diese Art aus dem Apparat ausgetrieben.

Die geschlossene Röhre wurde nun in der Kälte ausgepumpt, aber das aus ihr austretende Gas enthielt keinen Wasserstoff. Während in der Porcellanröhre noch ein gutes Vacuum erhalten blieb, wurde sie wiederum allmählig erhitzt und die Sprengel'sche Pumpe wirken gelassen. Zugleich mit dem ersten sichtbaren Erglügen begann Gas ausgegeben zu werden. Während die Porcellanröhre zum Rothglügen erhitzt war, wurden in einer Stunde 2,12 CC. Gas aufgesammelt, davon etwa ein Dritteltheil in den ersten 10 Minuten. Dieses Gas ergab sich, durch Explosion mit Sauerstoff, als bestehend aus :

Wasserstoff	1,93 CC.
Stickstoff	0,19 "

Nehmen wir nun das specifische Gewicht des Platins zu 21,5 an, so ist das Volum der 201 Grm. Metall 9,34 CC. Hiernach hielt 1 Vol. Platin

0,207 Vol. Wasserstoff

absorbirt, das Gas in der Kälte gemessen. — Das Platin war dadurch, dafs es Wasserstoff aufgenommen hatte, in seinem Glanz oder in irgend anderer Beziehung nicht bemerklich verändert.

2) Dasselbe Stück Platindraht wurde zu dem Vierfachen von seiner ursprünglichen Länge ausgezogen und der Versuch,

es mit Wasserstoff zu beladen, wiederholt. Das Platin gab bei Rothglühhitze, welche man eine Stunde lang andauern liefs, 1,8 CC. Gas, wovon 1,6 CC. Wasserstoff waren. Hier-nach hatte 1 Vol. Platin

0,171 Vol. Wasserstoff

zurückgehalten. Die Absorption des Wasserstoffs war durch Vergrößerung der Oberfläche des Metalls nicht gesteigert worden.

In zwei anderen Versuchen mit demselben Platindraht war das Volum des von 1 Vol. Platin zurückgehaltenen Wasserstoffs :

- | | |
|----|------------------------|
| 3) | 0,173 CC. Wasserstoff; |
| 4) | 0,128 " " " |

Offenbar zeigt sich hier, was die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs betrifft, eine Neigung, dafs sie kleiner werde. Für die Vergleichung dieser Versuche mit den früher bezüglich des Durchgangs von Wasserstoffgas durch eine Platin-Scheidewand angestellten war es vortheilhaft, dafs der hier benutzte Draht und die zu jenen Versuchen angewendete Röhre aus derselben Masse geschmolzenen Platins angefertigt waren. Diesem Platin war kein Iridium zugesetzt worden, wie man es manchmal zur Vergrößerung der Elasticität des Metalles thut. Die Absorption von Wasserstoff ist nur gering; sie beläuft sich im Mittel der 4 Beobachtungen auf 17 pC. von dem Volume des Platins. Bei der der Dunkelroth-Glühhitze entsprechenden Temperatur, bei welcher die Absorption statt hatte, würde das Gas beträchtlich, bis auf das Dreifache des eben angegebenen Volums ausgedehnt sein und etwa 51 pC. oder die Hälfte von dem Volum des Platins betragen. Es ist in Betracht zu ziehen, ob die Absorption des halben Volums an Gas dafür hinreichend sein möge, den beobachteten Durchgang durch eine 1,1 MM. dicke Platin-Scheidewand erklären zu lassen. Die Data scheinen

einer bejahenden Schlusfolgerung günstig zu sein; aber es läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, welcher Werth ihnen zukommt.

Das stellt sich heraus, dafs für das Platin eine neue Eigenschaft anzuerkennen ist: ein Vermögen, bei Rothglühhitze Wasserstoff zu absorbiren und dieses Gas bei einer Temperatur unterhalb der Rothglühhitze unbestimmt lange Zeit zurück zu halten. Es mag zulässig sein, dieses Vermögen als eines, Wasserstoff einzuschliessen (*occludere*), zu bezeichnen, und die Wirkung als die *Occlusion* des Wasserstoffs durch Platin.

Die Versuche wurden noch ausgedehnt auf Platin in anderen Formen dieses Metalles; aber es ist zu bemerken, dafs für diese Versuche nicht geschmolzenes sondern nur zusammengeschweisstes Metall, welches auch schon vor längerer Zeit dargestellt war, angewendet wurde.

5) Von dem grauen pulverigen Platinschwamm, wie man ihn aus dem Ammoniumplatinchlorid erhält, wurden 22,2 Grm. mittelst des Verbrennungsofens erhitzt und eine halbe Stunde lang allmähig in trockenem Wasserstoffgas erkalten gelassen, ganz so wie bei den vorhergehenden Versuchen. Das Volum des Platins berechnet sich zu 1,032 CC. Bei einem ersten Versuche gab es erhitzt und der Einwirkung der Sprengel'schen Pumpe unterworfen 2,2 CC. eines Gases, welches wie Wasserstoff brannte. Bei einem zweiten Versuche gab das Platin in einer Stunde (zu welcher Zeit es Nichts mehr zu enthalten schien) 1,7 CC. Gas, welches durch Explosion als aus 1,52 CC. Wasserstoff und 0,18 CC. Stickstoff bestehend befunden wurde. Hier zeigte sich also 1 Vol. schwammförmiges Platin fähig, 1,48 Vol. Wasserstoff einzuschliessen.

6) Bearbeitetes Platin, in der Form einer Platte aus einem aufgeschnittenen alten Tiegel, wurde nach dem Waschen

und Glühen dreimal mit Wasserstoff beladen. Das Gewicht des Platins war 24,1 Grm. und das Volum 1,12 CC. Es gab in 75 Minuten 4,19 CC. Gas, und in weiteren 30 Minuten noch 1,5 CC., also zusammen 5,69 CC., in welchen 4,94 CC. Wasserstoff gefunden wurden; die Temperatur war 14,2°, der Barometerstand 760 MM. Nicht eine Spur Kohlensäure wurde in dem Gas gefunden, weder vor noch nach der Explosion. Nach einer zweiten Beladung des Platins gab es in einer Stunde 5,12 CC. Gas, von welchen 4,4 CC. Wasserstoff waren; und letztlich in einer Stunde 3,76 CC. Gas, worin 3,42 CC. Wasserstoff. Es waren also hier durch 1 Vol. Platin eingeschlossen :

5,53	Vol. Wasserstoff
4,93	" " "
3,83	" " "

Das Volum des eingeschlossenen Wasserstoffs ist hier viel gröfser, als es bei dem geschmolzenen Platin und selbst bei dem schwammförmigen Platin gewesen war. Es zeigt eine Neigung, bei Wiederholung des Versuches herabzugehen. Diese Abnahme in dem Absorptionsvermögen mag möglicherweise mit der Verkürzung der Zeit zusammenhängen, während welcher das Metall bei dem Abkühlen der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt war.

7) Bearbeitetes Platin, welches vor vielen Jahren in die Form einer kleinen Röhre von 64,8 Grm. Gewicht, 0,322 Meter länge und 5 MM. Durchmesser gebracht worden war, wurde in drei gleich lange Stücke zerschnitten, um das Metall in die Porcellanröhre bringen, darin erhitzen und mit Wasserstoff beladen zu können. Bei einstündigem Auspumpen gab dann das Platin 9,2 CC. Gas, worin 8,9 CC. Wasserstoff. Das Volum des Platins selbst betrug 3,9 CC.; und 1 Vol. Metall hatte also 2,28 Vol. Wasserstoff, bei etwa 20° C. gemessen, eingeschlossen. Bei allen solchen Ver-

suchen wurde, aufser dem dafs der freie Wasserstoff durch Luft ausgetrieben wurde, der Apparat auch mittelst der Sprengel'schen Pumpe in der Kälte vollkommen ausgepumpt, bevor der eingeschlossene Wasserstoff herausgezogen wurde.

Der Glanz und das äufere Ansehen des metallischen Platins wurde durch die Aufnahme von Wasserstoff nicht abgeändert; aber nach dem Wiederaustreten des eingeschlossenen Gases war die Farbe des Platins weifser geworden und seine Oberfläche mit kleinen Blasen bedeckt.

Bei Wiederholung des Versuches betrug das durch einständiges Aussaugen erhaltene Gas 8,7 CC., worin 8,46 CC. Wasserstoff. Hier hatte also das Metall sein 2,8 faches Volum Wasserstoff eingeschlossen.

Dasselbe Platin wurde noch ein drittes Mal mit Wasserstoff beladen; aber bei diesem Versuche befand sich das Platin in einer Röhre von schwer-schmelzbarem Glase, welche mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden war. Die Glasröhre wurde in einem Oelbad erhitzt und das Platin eine Stunde lang im leeren Raume bei 220° C. erhalten. Nicht eine Gasblase wurde entwickelt. Die Glasröhre wurde nachher mittelst eines kleinen Bunsen'schen Brenners erhitzt, welcher so gewählt war, dafs er einen nur wenig unter sichtbarer Rothglühhitze liegenden Hitzegrad gab; noch trat kein Wasserstoff aus. Die Röhre wurde nun hinreichend stark erhitzt, um Glas zu erweichen (500°); Gas begann nun sich zu entwickeln, von welchem in 10 Minuten 1,8 CC. gesammelt wurden, worin 1,72 CC. Wasserstoff. Da das Glasrohr einen Sprung bekam, liefs man den ganzen Apparat erkalten und brachte das Platin in eine Porcellanröhre. Bei weiterem einständigem Erhitzen mittelst eines Verbrennungs-Ofens gab das Platin 8,6 CC. Gas aus, von welchen 8,2 CC. Wasser-

stoff waren. Hiernach hatte das Platin sein 3,79 faches Volum Wasserstoff eingeschlossen.

Nach dem vorhergehenden Versuche ist zu schliessen, das der eingeschlossene Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen gleichsam luftdicht verwahrt ist, sofern nämlich, obgleich das Platin nahezu sein 4faches Volum eingeschlossen enthielt, doch unterhalb der Rothglühhitze kein Gas austrat. Aber um den Einfluss der Zeit bei gewöhnlicher Lufttemperatur zu untersuchen, wurde dasselbe Platin, nochmals mit Wasserstoff beladen, in eine Glasröhre luftdicht eingeschmolzen, welche es nahezu ausfüllte, und diese erst nach zwei Monaten geöffnet. Die Luft in der Röhre wurde dann übergefüllt und untersucht. Sie erlitt bei Einwirkung electricischer Funken oder eines Kügelchens aus Platinschwamm keine Volumverminderung. Die Luft enthielt hiernach keinen Wasserstoff; der letztere war nicht von dem Platin weggegangen, sondern, wie anzunehmen ist, noch seiner ganzen Menge nach von dem Platin zurückgehalten. Diese Versuche waren, wenn sie hier auch zuletzt beschrieben wurden, die bei dieser Untersuchung zuerst angestellten. Der eingeschlossene Wasserstoff wurde niemals innerhalb einer Stunde vollständig ausgezogen, und seine Menge ist vermuthlich zu gering angegeben. Das Gas ging immer nur allmählig weg, mehr als die Hälfte des Ganzen in den ersten 20 oder 30 Minuten. Die zuletzt besprochenen Resultate lassen sich zusammenfassen :

1 Vol. gehämmertes Platin schloß ein	2,28 Vol. Wasserstoff
" " " " " " " "	2,80 " "
" " " " " " " "	3,79 " "

Das beträchtliche Absorptionsvermögen des gehämmerten Platins, oder vielmehr das geringe Absorptionsvermögen des geschmolzenen Metalles wurde dem Umstande zugeschrieben, das beide mechanisch verschieden sind : dem ersteren näm-

lich eine geöffnere Textur zukommt, welche dem, vielleicht verflüssigten Wasserstoff freieren Zutritt in das Innere des Metalles gestattet.

8) Dafür, daß der vom Platin eingeschlossene Wasserstoff aus demselben frei gemacht werden könne, war immer eine der Rothglühhitze nahe kommende Temperatur nöthig gewesen, auch wenn die Herstellung eines leeren Raumes mitwirkte; und dieß bleibt gültig für Wasserstoff, welcher ursprünglich bei Rothglühhitze oder bei einer nahe kommenden Temperatur absorbirt worden war. Aber die Thatsache scheint vereinbar zu sein damit, daß Wasserstoff, unter dem gewöhnlichen Luftdruck, bei beträchtlich niedrigerer Temperatur absorbirt wird. Dünne Platinfolie wurde zuerst von etwas in ihr bereits enthaltenem Gas durch Glühen in der Porcellanröhre im leeren Raume befreit. Dann wurde diese Platinfolie in eine Glasröhre gebracht, in einem Strome von Wasserstoffgas in einem Oelbad drei Stunden lang auf eine 230° C. nicht übersteigende Temperatur erhitzt und in einer Atmosphäre desselben Gases einige Stunden lang allmähig erkalten gelassen. Eine zweite Glasröhre, in welche die Platinfolie gebracht worden war, wurde wie gewöhnlich bei 20° ausgepumpt, ohne daß sich Wasserstoff in bemerklicher Menge entwickelt hätte. Aber als auch noch zum Rothglühen erhitzt wurde, wurden in 20 Minuten (doch fast die ganze Menge in den ersten 7 Minuten) 0,75 CC. Gas ausgegeben, wovon 0,56 CC. Wasserstoff waren. Das Volum von 8,3 Grm. Platin ist 0,385 CC. Hiernach hatte 1 Vol. Platinfolie in 3 Stunden 1,45 Vol. Wasserstoff bei 230° aufgenommen.

9) Dieselbe Menge Platinfolie wurde abermals mit Wasserstoff 3 Stunden lang bei noch niedrigerer Temperatur, nämlich zwischen 97 und 100° , beladen. Bei nachherigem Auspumpen bei Rothglühhitze gab nun das Platin in 35 Minuten 0,5 CC. Gas aus, wovon 0,3 CC. Wasserstoff waren. Es

hatte also 1 Vol. Platinfolie bei 100° 0,76 Vol. Wasserstoff aufgenommen.

Hiernach verhält sich das Platin dem Palladium ähnlich, welches unter allen Metallen im höchsten Grade das Vermögen besitzt, Wasserstoff zu absorbiren.

Palladium.

In den letzten Jahren ist das Palladium verhältnismäßig selten geworden, und es kostete zuerst einige Mühe, mehr als 1 oder 2 Grm. von diesem Metalle in der Form dünner Folie zu erhalten. Die zuerst angewendete Palladiumfolie wog 1,58 Grm. und ihr Volum betrug 0,133 CC., wenn man das spec. Gewicht des Metalls = 11,86 annimmt; die Oberfläche betrug 0,00902 Quadratmeter. Sie gab, wenn im leeren Raume eine Stunde lang erhitzt, 1,50 CC. bereits absorbirtes Gas aus, welches keine Kohlenstoff-Verbindung enthielt, sondern aus Wasserstoff und Luft bestand.

1) Da vorläufige Versuche darauf schliefsen liefsen, dafs die Occlusion von Wasserstoff durch Palladium ein schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich gehendes Phänomen sei, so wurde das Metall in Wasserstoff nicht höher als bis zu 245° C., in einem Oelbad, erhitzt und sehr langsam erkalten gelassen, so dafs es durch noch niedrigere Temperaturen hindurchging, welche der Absorption von Wasserstoff günstig sein mochten. Als dann das Metall in die Glasröhre gebracht worden war, in welcher das absorbirte Gas wieder frei gemacht werden sollte, trat bei $17,8^{\circ}$ C. im leeren Raum kein Gas auf; aber sowie der Verbrennungs-Ofen in Brand gesetzt wurde, entwickelte sich sofort Gas. Von der ersten aufgesammelten Portion, 11,77 CC., bestanden 11,74 CC. aus Wasserstoff. Die Gasentwicklung war nach 15 Minuten beendet; 69,92 CC. Gas wurden gesammelt, wovon der gröfsere Theil in den ersten 10 Minuten. Das Palladium

hatte also ein sehr beträchtliches Volum Gas aufgenommen, bei einer Temperatur, welche niemals 245° C. überstieg : 1 Vol. Palladium schlofs 526 Vol. Wasserstoff ein.

2) Bei einem ähnlichen Versuche wurde die Absorptions-temperatur mit gutem Erfolge noch niedriger gehalten. Das Palladium wurde der Einwirkung des Wasserstoffs 3 Stunden lang bei 90 bis 97° C. ausgesetzt und dann in dem Gase 1 1/2 Stunde lang abkühlen gelassen. Als es jetzt in eine Glasröhre gebracht, diese ausgepumpt und mittelst einer Gasflamme erhitzt wurde, gab das Palladium während 12 Minuten einen anhaltenden Gasstrom aus, welcher dann aufhörte. Das Gas betrug 85,56 CC. und enthielt 96,8 pC. Wasserstoff; die Temperatur war 17,5°, der Barometerstand 764 MM. 1 Vol. Palladium hatte 643,3 Vol. Wasserstoff eingeschlossen.

Der zu diesen Versuchen angewendete Wasserstoff war durch meinen Assistenten, Herrn W. C. Roberts, mit der größten Sorgfalt gereinigt worden, indem er nach einander durch Alkohol, Wasser, Aetzkali und durch Röhren von je 0,7 MM. Länge geleitet wurde, welche Glasstücke enthielten, die mit salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Silber und Vitriolöl du: btränkt waren. Das Gas war geruchlos und brannte mit einer kaum sichtbaren Flamme.

Es zeigte sich keine Aenderung in dem metallischen Aussehen der Palladiumfolie, je nachdem sie mit Wasserstoff beladen war oder denselben wieder abgegeben hatte. Die Folie war sehr zusammengeknittert und nach wiederholter Verwendung zu Versuchen ziemlich brüchig; aber dies konnte davon herrühren, dafs sie so oft gehandhabt worden war.

3) Das Palladium absorbiert Wasserstoff in reichlicher Menge selbst schon bei gewöhnlichen Temperaturen, vorausgesetzt, dafs das Metall vorher im leeren Raume zum Glühen erhitzt gewesen war. Als die Folie ohne diese vorgängige Behandlung mehrere Stunden lang in einer mit reinem Wasser-

stoffgas gefüllten Flasche verweilt hatte, gab sie bei nachherigem Glühen in dem mittelst einer Sprengel'schen Pumpe hervorgebrachten leeren Raume Nichts aus. Als aber die Folie sofort nach dem Abkühlen in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Stöpselflasche gebracht wurde und in derselben eine Nacht hindurch verblieb, hatte Absorption statt; bei dem Lüften des Stöpsels drang Luft ein, wie in einen luftverdünnten Raum; die Temperatur war 19° . Als die Palladiumfolie nachher in eine Glasröhre gebracht und diese mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden wurde, zeigte sich während einiger Zeit eine Schwierigkeit, einen leeren Raum zu erhalten, deshalb weil Wasserstoff schon bei der Lufttemperatur austrat. Aber nachdem ein gutes Vacuum hergestellt war, wurden 6,96 CC. Gas gesammelt, von welchen 6,78 CC. als Wasserstoff befunden wurden. Dann wurde erhitzt, und nun wurden in 5 Minuten 42 CC. Gas ausgegeben, so dafs im Ganzen mehr als 50 CC. oder das 376-fache Volum an Gas von dem Palladium aufgenommen gewesen war. Die Wasserstoff-Absorption ist also bei niedriger Temperatur eine geringere, wenn nicht die Beschaffenheit des Metalls sie begünstigt. Auch die Wirkung von reinem Platinblech, die Verbrennung von Knallgas einzuleiten, ist bei niedriger Temperatur eine unsichere.

4) Eine andere Parthie Palladium-Folie, deren Gewicht 5,76 Grm. und deren Volum 0,485 CC. war, wurde wiederholt mit Wasserstoff beladen und dann der letztere wieder entzogen. Bei dem zweiten Versuche wurde die Folie 3 Stunden lang in Wasserstoff auf 100° erhitzt. Bei nachherigem Erhitzen derselben in einer Porcellanröhre zum Rothglühen und Auspumpen in gewöhnlicher Weise ergab sich, dafs das Palladium bei 100° sein 347,7 faches Volum (gemessen bei $18,2^{\circ}$ und unter 756 MM. Druck) Wasserstoff absorbirt hatte.

5) Eine so beträchtliche Absorption von Wasserstoff müßte, ungeachtet des geringen specifischen Gewichtes dieses Gases, doch das Gewicht des Palladiums in merklicher Weise vergrößern. 1 Liter oder 1000 CC. Wasserstoff, bei 0° und unter 760 MM. Druck, wiegen 0,0896 Grm. Von neuer Palladium-Folie, vermuthlich aus *geschmolzenem* Metall, nahmen 5,9516 Grm. an Gewicht auf 5,9542 oder um 0,0026 Grm. zu, als das Metall 4 Stunden lang bei 100° mit Wasserstoff beladen wurde. Diese Gewichtszunahme entspricht nur 29,01 CC. Wasserstoff bei 0° und unter 760 MM. Druck. Das nachher wirklich von dem Palladium weggenommene Gas betrug nicht mehr als 34,2 CC. bei 19° und 758 MM. Druck, entsprechend 31,84 CC. bei 0° und 760 MM. Druck. Die ganze Menge des abgesaugten Gases (das 68fache Volum von dem des Metalls) ergab sich hier ungewöhnlich klein, aber sie entspricht nahe genug dem aus der Gewichtszunahme des Palladiums sich berechnenden Volum. Bei dem Palladium wie bei dem Platin wird das Absorptionsvermögen für Wasserstoff durch die Schmelzung des Metalles verringert.

6) Für eine Quantität ähnlicher Palladium-Folie, welche mit Wasserstoff beladen war, ergab sich die Menge des eingeschlossenen Gases nach 42 stündigem Liegen an der Luft von 20,7 CC. auf 16,2 CC. verringert. Hiernach ist anzunehmen, daß der verflüssigte Wasserstoff, mag er nun durch die Substanz des Metalls oder in den Poren desselben zurückgehalten sein, bei gewöhnlicher Lufttemperatur langsam abdunstet; die Temperatur war 19°, der Barometerstand 752 MM.

7) Als schwammiges Palladium, durch Glühen der Cyanverbindung erhalten, in Wasserstoffgas auf 200° erhitzt worden und in demselben Gas 4 Stunden lang erkalten gelassen war, ergab sich, daß das Metall sein 686 faches Volum Wasserstoff aufgenommen hatte.

Bei ähnlicher Behandlung mit atmosphärischer Luft zeigte das schwammige Palladium kein Absorptionsvermögen für Sauerstoff oder Stickstoff.

Der in Palladium-Schwamm oder Palladium-Folie condensirte Wasserstoff zeigt sich mit gesteigerten chemischen Verwandtschaften begabt. Als solches Palladium in verdünnten Lösungen der folgenden Substanzen 24 Stunden lang im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sich befand, war die Wirkung des eingeschlossenen Wasserstoffs zu beobachten :

Eisenoxydsalze wurden zu Eisenoxydulsalzen.

Ferridcyankalium wurde zu Ferrocyankalium.

In Wasser absorbirtes Chlor wurde zu Chlorwasserstoff.

In Wasser gelöstes Jod wurde zu Jodwasserstoff *).

Abgesehen von dem Wasserstoff zeigt das schwammförmige Palladium ein besonderes Auswählungs- und Absorptionsvermögen für Alkohol vor dem für Wasser. 30 Grm. solchen Schwammes wurden mit 9,5 CC. verdünnten Alkohols von 0,893 spec. Gew. 51 Stunden lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre in Berührung gelassen; die bis auf 3,9 CC. abgessene überstehende Flüssigkeit besafs nun das spec. Gew. 0,901, während der von dem Palladium zurückgehaltene Theil nach dem Abdestilliren das spec. Gew. 0,885 ergab oder sich merklich concentrirt erwies. Diese chemische Wirkung des Palladium-Schwammes wurde wiederholt bestätigt gefunden. Platin-Schwamm anderer Seits ergab kein Anzeichen eines solchen Trennungs-Vermögens; und ebensowenig das aus dem Oxyd mittelst Wasserstoff reducirte schwammige Eisen.

8) Vielleicht mit dieser chemisch-molecularen Wirkung des Palladiums in Zusammenhang stehend ist das ungleiche

*) Das Vermögen des mit Wasserstoff beladenen Platinschwarz, den Wasserstoff auf eine organische Verbindung zu übertragen, ist vor Kurzem von P. de Wilde beobachtet worden; vgl. diese Annalen Suppl.-Bd. IV, 378.

Absorptionsvermögen, welches Palladium-Folie gegenüber verschiedenen Flüssigkeiten zeigt. Als eine Quantität Palladium-Folie, welche durch 1000 Gew.-Theile ausgedrückt sein mag, in verschiedene Flüssigkeiten eine Stunde lang eingetaucht und dann durch Pressen zwischen Fließpapier während weniger Secunden getrocknet wurde, ergaben sich folgende Mengen Flüssigkeit als in den Poren des Metalles zurückgehalten :

Wasser	1,18 Gew.-Th.
Alkohol (0,802 spec. Gew.)	5,5 " "
Aether	1,7 " "
Aceton (0,794 spec. Gew.)	0,54 " "
Glycerin	4,5 " "
Benzol	3,5 " "
Oel von süßen Mandeln	18,1 " "
Ricinusöl	10,2 " "

Dafs der Alkohol in beträchtlicherem Mafse eindringt, als das Wasser, spricht sich hier deutlich aus. Auch für flüssigen Wasserstoff würde sich herausstellen, dafs er durch Palladium-Folie in bedeutender Menge absorbirbar ist. Er würde dann auch von anderen Gasen (oder Flüssigkeiten) durch die Palladium-Poren scheidbar sein, wie Alkohol vom Wasser.

Legirung aus 5 Th. Palladium und 4 Th. Silber. — Auch auf diese Legirung des Palladiums erstreckt sich das Vermögen, Wasserstoff zu absorbiren. Ein etwa 180 MM. langes, 31 MM. breites und 74,3 Grm. wiegendes Blech aus dieser Legirung wurde gebogen, so dafs es in eine weite Porcellanröhre hineinging, welche nöthigenfalls ausgepumpt werden konnte. Das Volum der Palladium-Legirung war 6,21 CC. Das Metallblech wurde in die Porcellanröhre gebracht und Wasserstoff eine Stunde lang bei Dunkelrothglühhitze über es geleitet; dann liefs man es in demselben

Gas langsam erkalten. Als das Metall herausgenommen und untersucht wurde, zeigte es sich nicht bemerklich verändert. Um das absorbirte Gas heraus zu bekommen, wurde das Metall in der Porcellanröhre mittelst Gasflammen erhitzt, und die Röhre war wie gewöhnlich mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden. In 7 Minuten nach dem Anzünden des Gasofens wurden 24 CC. Gas aufgesammelt, in weiteren 10 Minuten 80,71 CC., und dann noch in weiteren 75 Minuten 36,75 CC., also zusammen 141,16 CC. Von dieser Gasmenge wurden bei der Untersuchung 127,74 CC. als Wasserstoff befunden; das Uebrige war Stickstoff und stammte ohne Zweifel aus der nicht vollständig ausgepumpten weiten Porcellanröhre. Die Palladium-Legirung hatte also, in Form eines dicken Blechs, ihr 20,5 faches Volum, gemessen bei 18,2° und 756 MM. Druck, eingeschlossen.

● Diese Palladium-Legirung wird bei dem Erhitzen krytallinisch und scheint zugleich von ihrem Absorptionsvermögen beträchtlich einzubüßen.

Es läßt sich aus den hier mitgetheilten Versuchen die Schlufsfolgerung ziehen, dafs geschweifstes Palladium, in der Form von dünner Folie, Wasserstoff leicht und zwar mehr als das 600 fache Volum von dem des Metalls bei einer unterhalb des Siedepunktes des Wassers liegenden Temperatur absorbirt, mehr als das 500 fache Volum bei 245°, und weniger bei höheren Temperaturen; immer wenn das Metall von Wasserstoff unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre umgeben ist. Wasserstoff wird auch in beträchtlicher Menge, wenn auch weniger constant, bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt. Andererseits beginnt Palladium, welches bereits mit Wasserstoff bei oder unter 100° und unter dem Druck der Atmosphäre gesättigt ist, Gas auszugeben, wenn es bei der ursprünglichen Absorptionstemperatur atmo-

phärischer Luft oder dem leeren Raume ausgesetzt wird; und bei 200° C. wird das Gas willig entlassen.

Es ist wahrscheinlich, daß der Wasserstoff in dem physikalischen Zustand einer Flüssigkeit in das Palladium eingeht, mag nun der Vorgang sich als ein der Durchtränkung des colloidalen Caoutchoucs durch Aether, Chloroform und solche Lösungsmittel analoger erweisen, oder mag eine gewisse Porosität in der Structur des Palladiums das Bedingende sein. Die Porosität des Metalles wird als der Art vorausgesetzt, daß sie den Moleculen von Flüssigkeiten aber nicht denen von Gasen den Eintritt gestattet. Nun haben die zahlreichen flüssigen Verbindungen, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, alle ungefähr dieselbe Dichtigkeit: im Allgemeinen eine etwas kleinere als die des Wassers. Es ist kein Grund zu vermuthen, daß die Dichtigkeit des flüssigen Wasserstoffs beträchtlich von der der Kohlenwasserstoffe verschieden sei; aber das auffallend kleine specifische Gewicht des Wasserstoffgases muß damit im Zusammenhange stehen, daß flüssiger Wasserstoff im Vergleich zu jenen Kohlenwasserstoffen oder überhaupt zu jeder anderen Substanz ein unverhältnißmäßig großes Volum Dampf liefert. Die Absorption des Wasserstoffs durch Palladium wird sich also weniger alles Maß übersteigend groß ergeben, wenn man sie als die Absorption einer höchst flüchtigen und der Bildung eines äußerst leichten Dampfes fähigen Flüssigkeit betrachtet, als wenn man sie als die eines Gases sich denken will.

Eine ausgezeichnete Gelegenheit zur Beobachtung, wie Wasserstoff durch eine compacte Platte aus Palladium von 1 MM. Dicke hindurchgeht, wurde durch eine von Hrn. Matthey verfertigte Röhre aus diesem Metalle gewährt. Diese Röhre soll aus Palladium nahe bei dem Schmelzpunkte dieses Metalles geschweifst worden sein. Die Länge der

Röhre betrug 115 MM., ihr innerer Durchmesser 12 MM., die Dicke der Wandung 1 MM. und die äußere Oberfläche 0,0053 Quadratmeter. Sie war an beiden Enden durch aufgelöthete dicke Platinplatten geschlossen; die eine der beiden Platten war durchbohrt und hier mit einer langen dünnen Platinröhre versehen, durch welche der innere Raum der Palladiumröhre luftleer gemacht werden konnte.

Die geschlossene Palladiumröhre erwies sich nun bei dem Auspumpen mittelst der Sprengel'schen Röhre als luftdicht bei gewöhnlicher Temperatur, bei 260° und bei einer der Dunkelroth-Glühhitze nahe kommenden Temperatur, wenn die Röhre außen von atmosphärischer Luft umgeben war. Als an der Stelle der letzteren Wasserstoff die Palladiumröhre von Außen umgab, blieben die Wandungen derselben auch noch bei niedrigeren Temperaturen undurchdringlich. Kein Wasserstoff drang bei 100° innerhalb 3 Stunden in das Innere der Röhre ein. Als mittelst eines Oelbades die Temperatur allmählig auf 240° gesteigert wurde, begann Wasserstoff durch das Metall hindurchzugehen, und in allmählig zunehmender Menge bei Steigerung der Temperatur bis 265°. Der Wasserstoff trat dann stetig im Betrage von 8,67 CC. in 5 Minuten in die Röhre ein; dies entspricht einem Betrage von 327 CC. für 1 Quadratmeter Oberfläche in 1 Minute. Als die Temperatur bis nahe zum Rothglühen gesteigert wurde, wuchs die Menge des eintretenden Wasserstoffs auf 11,2 CC. in 5 Minuten, entsprechend 423 CC. für 1 Quadratmeter in 1 Minute.

Als die Palladiumröhre mit Steinkohlengas umgeben war, begann etwa bei derselben Temperatur Gas durch das Metall hindurchzugehen, und bei 270° betrug die Menge des hindurchgehenden Gases 57 CC. für 1 Quadratmeter Oberfläche in 1 Minute. Das hindurchgegangene Gas hatte Nichts mehr von dem Geruche des Steinkohlengases; es enthielt keine

Spur Kohlenstoff und erwies sich als ganz reiner Wasserstoff. Dafs man das letztere Gas mittelst einer aus Platin oder Palladium bestehenden Scheidewand so rein abscheiden kann, ist eine höchst merkwürdige Thatsache. Vermuthlich liefse sich mittelst des hohlen Palladiumcylinders der in einer gasförmigen Mischung enthaltene Wasserstoff quantitativ bestimmen.

Ist das Vermögen, die genannten Metalle zu durchdringen, ausschliesslich dem Wasserstoff zukommend? Vor Kurzem hat Dr. C. Wetherill*) die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Aufschwellen des Ammoniumamalgams ganz und gar auf dem Zurückhalten von Wasserstoffgasblasen beruhe; hiernach würde der Wasserstoff eine eigenthümliche Anziehung zu Quecksilber besitzen. Auch daraus, wie leicht dasselbe Gas durch die Platinmetalle zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, ist auf eine mächtige gegenseitige Anziehung zu schliessen. Der einzige andere flüchtige Körper, für welchen beobachtet wurde, dafs er ähnlich wie Wasserstoff durch ein Palladiumblech hindurchgehen könne, ist gewöhnlicher Aether, und kommt dem letzteren diefs Vermögen bei gewöhnlicher Temperatur zu, wo Wasserstoff noch nicht durch dieses Metall hindurchgeht. Das Palladium wurde in der Form von Folie angewendet. Wenn auch dünne Folie, welche aus Palladium geschlagen ist, meistens sichtbar porös ist und Luft wie ein Sieb hindurchgehen läfst, war diefs doch nicht mit dem Stück ausgewählter Palladium-Folie der Fall, welches zu den folgenden Versuchen diente. In einem mittelst einer Scheibe aus dieser Folie geschlossenen Diffusiometer blieb eine 40,5 MM. lange Luftsäule über einer verticalen Quecksilbersäule von 155 MM. Höhe 24 Stunden lang, ohne dafs das Quecksilber in der Röhre sank. Die Luft wurde mittelst

*) American Journal of Science, Vol. XLII, Nr. 124.

Aetzkalistücken getrocknet, drang aber doch nicht durch das Palladium hindurch. Trockenes Wasserstoffgas wurde dann auf die obere Fläche der Palladiumscheibe geleitet, aber auch dieses Gas drang während mehrerer Stunden nicht hindurch. Mit Aether befeuchtete Baumwolle wurde jetzt auf die Scheibe gelegt, und nun begann, nach 8 Minuten, die in der Röhre enthaltene Luft sich auszudehnen; nach weiterem Verlauf von 1 Stunde waren die ursprünglichen 40,5 Vol. eingeschlossener Luft zu 90,4 Vol. geworden (die Temperatur war 18,5°, der Barometerstand 758 MM.), und nun hörte die Ausdehnung auf. Die Vergrößerung des Volums ergab sich als ganz auf dem Eintreten von Aetherdampf beruhend, welcher durch ein mit Schwefelsäure beladenes Kügelchen absorbirbar war. Weshalb sich Wasserstoff unfähig erwies, unter diesen Umständen durch das Palladium zu dringen, ist schwer zu sagen. Es läßt sich nur denken, daß die Palladium-Folie vorher an ihrer Oberfläche ein dünnes Häutchen einer fremdartigen Substanz condensirt hatte, welches das Palladium dem Wasserstoff aber nicht dem Aetherdampf gegenüber inactiv machte.

Andererseits scheint das Durchdringungsvermögen des Wasserstoffs, welches hier auf eine Verflüssigung dieses Gases zurückgeführt wurde, nicht lediglich auf metallische Scheidewände beschränkt zu sein. Man hat Grund zu vermuthen, daß bei der Diffusion durch eine Graphitplatte Wasserstoff in kleiner Menge als Flüssigkeit hindurchgeht, ohne entsprechende Diffusion von Luft im entgegengesetzten Sinne. Daher rührt wohl, daß der Diffusions-Coëfficient des Wasserstoffs immer zu groß gefunden wurde, zu 3,876; 3,993 und 4,067 *), statt der der Dichtigkeit dieses Gases in Beziehung auf die der Luft theoretisch entsprechenden Zahl 3,8. Solche

*) Vgl. diese Annalen CXXXI, 39.

Erscheinungen der Penetration von Gasen lassen eine Abstufung in der Porosität vermuthen. Es ist anzunehmen, dafs es 1) Poren giebt, durch welche Gase unter Druck oder in Folge von Capillar-Transpiration hindurchgehen, wie bei trockenem Holz und mehreren Mineralien; 2) Poren, durch welche Gase nicht unter Druck hindurchgehen, wohl aber auf Grund der ihnen eigenthümlichen Diffusions-Molecularbewegung, wie bei künstlich zubereitetem Graphit; und 3) Poren, durch welche Gase weder auf Grund von Capillar-Transpiration noch auf Grund der ihnen eigenthümlichen Diffusionsbewegung hindurchgehen, sondern nur nach vorgängiger Verflüssigung, wie z. B. durch die Poren von gehämmerten Metallen oder durch die feinsten Poren von Graphit.

Osmium - Iridium.

Eine 2,528 Grm. betragende Menge kleiner Körner von Osmium-Iridium wurde in derselben Weise, wie sie für die im Vorhergehenden besprochenen Metalle angewendet worden war, bei allen Temperaturen von der Rothglühhitze abwärts der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt. Dann wurde das Osmium-Iridium wieder in einem mittelst der Sprengel'schen Pumpe luftleer gemachten Raume zum Rothglühen erhitzt, um den etwa absorbirten Wasserstoff auszutreiben. Aber nur 1 oder 2 Gasblasen, zu klein um gemessen zu werden, gingen bei Rothglühhitze innerhalb 15 Minuten über. Das Osmium-Iridium zeigt also kein Absorptionsvermögen für Wasserstoff, und dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit dem krystallinischen Character der ersteren Substanz.

Kupfer.

Das Vermögen, Gase einzuschliessen; scheint nicht in der Klasse der Metalle auf Palladium und Platin beschränkt

zu sein. Die so genauen Versuche von Dumas, durch welche die Atomgewichte der wichtigsten Elemente festgestellt wurden, geben eine Andeutung dafür, daß Wasserstoffgas durch schwammförmiges, aus dem Oxyde reducirtes metallisches Kupfer absorbirt werde, in solcher Menge daß dies auf das Gewicht des Metalls bis zu $\frac{3}{100000}$ etwa von Einfluß sein kann*).

1) Um das für das Ausziehen von absorbirtem Gas bei den vorstehend besprochenen Metallen befolgte Verfahren wiederum in Anwendung zu bringen, wurde so viel Kupferoxyd mittelst Wasserstoff reducirt, als der Rechnung nach 50 Grm. metallisches Kupfer geben mußte. Das reducirte Metall wurde wiederum in einem Strome von trockenem Wasserstoff zum Rothglühen erhitzt und langsam erkalten gelassen. Dann wurde das Metall, nachdem es einige Minuten der Luft frei ausgesetzt gewesen war, bei Rothglühhitze mittelst der Sprengel'schen Pumpe auf etwa absorbirtes Gas untersucht. Es gab hierbei in einer Stunde 3,35 CC. Gas (in der Kälte gemessen) aus, welches sich als reiner Wasserstoff erwies (die Explosion mit Sauerstoff gab 3,4 Wasserstoff an). Setzt man das spec. Gewicht der Kupfers zu 8,85, so würde das Volum von 50 Grm. dieses Metalles 5,65 CC. betragen und das Resultat also sein, daß 1 Vol. schwammförmiges reducirtes Kupfer 0,6 Vol. Wasserstoff einschließt. Da Wasserstoff etwa 12000 mal so leicht ist als Kupfer (bei 15°),

*) Annales de chimie et de physique [3] VIII, 205. Melsens' Beobachtungen zeigen, daß 240 Grm. Kupfer etwa 0,007 Grm. Wasserstoff aufnehmen können, und daß am Meisten Wasserstoff aufgenommen wird, wenn das Kupferoxyd durch Wasserstoff bei niedriger Temperatur reducirt wird. Bei nachheriger Oxydation des Kupfers tritt das absorbirt gewesene Gas nicht plötzlich, sondern nur allmählig aus.

so ist dann 1 Gew.-Theil des Gases durch 20000 Gew.-Theile des Metalls aufgenommen worden.

2) Dasselbe Gewicht und Volum von sorgfältig gereinigtem Kupferdraht wurde der Einwirkung von Wasserstoff bei Rothglühhitze ausgesetzt und dann eine Stunde lang ebenso auf absorbirtes Gas untersucht. Es gab 2,6 CC. Gas, von welchen 2 CC. aus Wasserstoff und die übrigen 0,6 CC. hauptsächlich aus Kohlenoxyd bestanden. Es schließt hiernach 1 Vol. verarbeitetes Kupfer 0,306 Vol. Wasserstoff ein. — Enthält ein solches Metall, wie verarbeitetes Kupfer, kleine Mengen von Kohlenstoff und Sauerstoff, so ist damit offenbar ein Grund dafür gegeben, daß bei dem Erhitzen sich Kohlenoxyd bilden und entwickeln könne. In dieser Art entstandenes Gas war wohl bei dem letzten Versuche dem eingeschlossen gewesenen und abgesaugten Wasserstoff beigemischt.

Gold.

1) Eine gewisse Menge Gold wurde aus dem auch für die folgenden Versuche angewendeten Scheidegold in Röllchen (*Cornetten*) mittelst Oxalsäure ausgefällt. Das Gold wog 93,3 Grm., und sein Volum betrug 4,83 CC., wenn man das specif. Gewicht des Metalles = 19,31 annimmt. Als es ohne weitere Behandlung zum Rothglühen erhitzt und abgesaugt wurde, gab das reducirte Gold 3,4 CC. Gas, welches man also als gewöhnlich in Gold, das in der angegebenen Weise reducirt wurde, enthalten betrachten kann. Diefs entspricht 0,704 Vol. Gas auf 1 Vol. Gold. Das in dem gefällten Golde eingeschlossen gewesene Gas ergab bei der Analyse :

0,05 CC.	Sauerstoff
1,50 „	Kohlensäure
1,85 „	Kohlenoxyd u. a.
3,40.	

2) Von den ursprünglichen, aus feinem Scheidegold bestehenden Cornetten, von Goldproben welche einige Monate früher ausgeführt worden waren, wurden 93,3 Grm., also von 4,83 CC. Volum, ohne irgend welche vorgängige Behandlung dem Absaugen bei Rothglühhitze unterworfen. Das Gold gab in der ersten halben Stunde 9,45 CC. Gas aus, und in der zweiten halben Stunde 0,8 CC., also im Ganzen 10,25 CC. Es hatte hiernach 1 Vol. von dem Goldblech 2,12 Vol. Gas enthalten. Dieses Gas bestand aus

6,70	CC. Kohlenoxyd
1,50	" Kohlensäure
1,58	" Wasserstoff
0,44	" Stickstoff
0,03	" Verlust
10,25	

Die Cornetten scheinen nicht immer wiederum so viel Gas aufzunehmen, als sie zuerst in der Probirmuffel aufgenommen hatten. Es ergibt sich, daß das Gewicht einer Gold-Cornette etwa um $\frac{2}{10000}$ durch das Gewicht des eingeschlossenen Gases vergrößert ist. Da das Gold auch 7 bis 8 Theile Silber in 10000 Theilen zurückhält, so ist also die absolute Menge Gold in einer Cornette um $\frac{1}{1000}$ kleiner, als es die Wage angiebt. Die Genauigkeit der gewöhnlichen Goldprobe wird hierdurch nicht widerlegt, denn diese wird immer vergleichungsweise zu Gold von bekannter Zusammensetzung ausgeführt und ist deshalb *relativ* richtig.

3) Dasselbe Volum solcher Gold - Cornetten, im Betrage von 4,83 CC. gab, nach vorgängigem Erhitzen in Kohlenoxydgas, nachher 1,6 CC. eingeschlossen gewesenes Gas aus, welches bestand aus :

1,4	CC. Kohlenoxyd
0,2	" Kohlensäure
1,6	

4) Als dieselbe Masse von Gold-Cornetten in Wasserstoffgas erhitzt worden war, gab sie dann in einer Stunde 2,7 CC. Gas aus, welches sich folgendermaßen zusammengesetzt zeigte :

2,84 CC. Wasserstoff
0,36 „ Stickstoff u. a.
2,70

Das Vermögen dieses Metalles, Wasserstoff einzuschließen, macht sich hier sehr bemerklich. 1 Vol. des Metalles hatte 0,48 Vol. Wasserstoff aufgenommen. Dasselbe Gold, aufgelöst und dann gefällt, wurde auch als fähig befunden, 0,44 Vol. Wasserstoff einzuschließen.

5) Dieselbe Masse von Gold-Cornetten, in Kohlensäuregas erhitzt, gab nachher in einer Stunde 1,05 CC. Gas aus, in welchem Barytwasser die Anwesenheit von 0,78 CC. Kohlensäure nachwies.

Die mit Gas beladenen Cornetten waren immer einige Zeit dem freien Zutritt der Luft ausgesetzt gewesen, bevor das in ihnen eingeschlossene Gas ausgetrieben und gemessen wurde, so daß alles nur lose anhängende Gas entweichen konnte.

6) Dieselben Gold-Cornetten wurden in einem Strome von trockener Luft erhitzt und abkühlen gelassen, ebenso wie bei den Versuchen mit anderen Gasen verfahren worden war. Die in einer Stunde ausgegebene Luft betrug in zwei verschiedenen Versuchen 1,15 und 0,95 CC. Das bei dem zweiten Versuch erhaltene Gas ergab :

0,82 CC. Stickstoff	entspr. 86,3 pC.
0,08 „ Kohlensäure	„ 8,4 „
0,05 „ Sauerstoff	„ 5,3 ..
0,95	100,0.

Die ganze Menge der eingeschlossenen Luft beträgt 0,2 von dem Volum des Goldes und das Gas besteht haupt-

sächlich aus *Stickstoff*. Die Indifferenz des Goldes gegenüber dem Sauerstoff ist bemerkenswerth und steht in auffal-
 lendem Gegensatz zu dem Vermögen des Silbers, dasselbe
 Gas einzuschließen.

Silber.

1) Feines Silber, in der Form von Draht, welcher 2 MM.
 dick und dessen Oberfläche gehörig gereinigt war, wurde
 zuerst für sich allein in der Porcellanröhre erhitzt und dann
 das Gas mittelst der Sprengel'schen Pumpe in gewöhn-
 licher Weise abgesaugt. Das von diesem Metall in solcher
 Weise erhaltene, bereits in ihm steckende Gas betrug nur
 wenig und schien fast ganz innerhalb einer Stunde ausge-
 geben zu werden. Der Silberdraht wog 108,8 Grm. und
 sein Volum betrug 10,37 CC., wenn wir das specif. Gewicht
 des reinen Silbers zu 10,49 annehmen. Das so erhaltene Gas
 betrug

2,2 CC. in 80 Minuten
0,8 " " " "
<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 3,0 " in 1 Stunde.

Das Gas bestand aus :

2,4 CC. Kohlensäure
0,6 Kohlenoxyd
<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 3,0.

Hiernach hielt der Silberdraht sein 0,289faches Volum
 Gas eingeschlossen und bestand dieses Gas hauptsächlich aus
 Kohlensäure. Doch liegt Grund vor zu der Vermuthung, das
 das eingeschlossene Gas ursprünglich Sauerstoff gewesen und
 dieser bei der Austreibungs - Temperatur durch Einwirkung
 auf eine Spur Kohlenstoff, welche in dem Silber enthalten
 war, zu Kohlensäure umgewandelt worden sei.

2) Dieselbe Quantität Silberdraht wurde nun mit Wasser-
 stoff beladen, durch Erhitzen bis zum Rothglühen und

nachheriges langsames Erkaltenlassen in diesem Gas. Das herausgezogene Gas betrug nun :

2,3	CC. in 45 Minuten
0,2	„ „ 15 „
2,5	„ in 1 Stunde.

Das Gas bestand aus :

2,2	CC. Wasserstoff
0,3	„ Stickstoff u. a.
2,5.	

Das feine Silber hatte somit sein 0,211 faches Volum Wasserstoff eingeschlossen. Das Metall hatte ein schönes mattes Ansehen an seiner Oberfläche angenommen, und durch wiederholtes Erhitzen wurde es krystallinisch und spröde.

3) Dieselbe Menge Silber wurde nun mit Sauerstoff beladen. Das eingeschlossen gewesene Gas, welches bei dem Absaugen austrat, betrug nun :

7,5	CC. in 30 Minuten
0,3	„ „ „ „
7,8	„ in 1 Stunde.

Das Gas bestand aus :

7,6	CC. Sauerstoff
0,2	„ Stickstoff u. a.
7,8.	

Das Silber enthielt somit sein 0,745 faches Volum Sauerstoff eingeschlossen. Dieses Gas war, wie der Wasserstoff im Platin, in dem Metall bei allen Temperaturen unterhalb der beginnenden Rothglühhitze dauernd fixirt. Es nahm der Oberfläche des Silbers nicht ihren blanken Metallglanz, noch war irgend ein anderes Anzeichen dafür bemerkbar, dafs das Metall einer Oxydation unterlegen habe.

4) Dieselbe Portion Silber wurde, nach dem Auflösen in Säure als Chlorsilber niedergeschlagen und wiederum zu Metall reducirt, atmosphärischer Luft bei Rothglühhitze aus-

gesetzt und nachher im luftleeren Raum erhitzt. Das ausgegebene Gas betrug :

5,56	CC. in 15 Minuten
0,30	" " " "
<hr/>	
5,86.	

Von diesem Gas wurden 5,56 CC., oder fast die ganze Menge, als Sauerstoff nachgewiesen; d. h. das Silber hielt sein 0,545faches Volum Sauerstoff eingeschlossen. Dieses Silber war aus dem Chlorid rein dargestellt worden und enthielt keine Spur Kupfer.

Wenn Silber, wie es zu englischen Silbermünzen verwendet wird (d. i. 7,5 pC. Kupfer enthaltend), der Einwirkung von Luft oder Sauerstoff bei Dunkelrothglühhitze ausgesetzt wird, so färbt es sich in Folge der Oxydation des Kupfers an seiner Oberfläche fast schwarz. Silberdraht in diesem geschwärzten Zustand gab, dann im leeren Raum erhitzt, sein mehrfaches Volum an Sauerstoff aus. Zu gleicher Zeit verschwand ein großer Theil des oberflächlich vorhandenen Oxydes. Es schien, als ob die Operation auf die Reduction des an der Oberfläche befindlichen Kupferoxydes hinwirke, Sauerstoff frei und das Kupfer durch das Silber aufgenommen werde.

5) Aus dem Oxyd reducirtes schwammförmiges Silber, welches als rein betrachtet aber nicht analysirt wurde, schloß bei aufeinander folgenden Versuchen sein 6,15-, 8,05- und 7,47faches Volum Sauerstoff ein, ohne daß sich das Aussehen der Oberfläche sichtlich änderte. Kann das Anziehungsvermögen oder die Verwandtschaft des Silbers zu Sauerstoff, wodurch das Metall befähigt wird dieses Gas einzuschließen, durch die Anwesenheit einer bloßen Spur eines positiven Metalles wie Kupfer erhöht werden?

6) Dieselbe Menge gefritteten Silbers wurde, in aufeinander folgenden Versuchen, als die folgenden Mengen verschiedener Gase einschließend befunden :

	0,907	Vol. Wasserstoff
.	0,938	„ „
	0,486	„ Kohlensäure
	0,545	„ „
	0,156	„ Kohlenoxyd.

Wasserstoff und Kohlensäure ebensowohl als Sauerstoff werden also durch dieses Silber in größerer Menge aufgenommen, als durch die vorher zu den Versuchen angewendeten Proben dieses Metalles.

7) Von stark ausgewalztem reinem Silber wurden 500 Blätter, im Gewichte von 12,5 Grm., der Luft bei Rothglühhitze ausgesetzt und dann bei derselben Temperatur abgesaugt. 1 Vol. Silber gab 1,37 Vol. Sauerstoff, 0,20 Vol. Stickstoff und 0,04 Vol. Kohlensäure ab.

Es scheint, dafs Silber sich gegenüber dem Sauerstoff in einer ähnlichen Weise verhält, wie Platin, Palladium und Eisen sich dem Wasserstoff gegenüber verhalten. Das Vermögen des Silbers und der Bleiglätte, im geschmolzenen Zustande Sauerstoff zu absorbiren und bei dem Erstarren dieses Gas entweichen zu lassen, steht vielleicht in Zusammenhang mit dem beobachteten Vermögen des colloidalen Metalles, durch Hitze erweicht dasselbe Gas, wenn auch in geringerer Menge, zu absorbiren.

Eisen.

Dafs Wasserstoff durch das Eisen hindurchdringt, ist durch Deville und Troost ebenso bestimmt erwiesen als die Durchdringbarkeit des Platins. Eine dünne Röhre von Gufsstahl, von 3 oder 4 MM. Dicke, welche Wasserstoffgas enthielt, war von Luft oder Stickgas umgeben, welches letztere Gas in einem ringförmigen Raume zwischen der erwähnten Stahlröhre und einer weiteren äufseren Porcellanröhre circulirte. Bei Abwesenheit irgend welcher sichtbarer

Poren in dem Stahl ging doch der Wasserstoff durch die Substanz dieses Metalles hindurch und trat in den ringförmigen Zwischenraum ein, sobald das Röhrensystem zum Rothglühen erhitzt wurde. Ein annähernd wenn nicht vollkommen leerer Raum stellte sich im Innern der Eisenröhre her*). Bei einer anderen Anordnung des Versuches trat Kohlenoxyd, aus nicht bestimmter nachgewiesener Quelle stammend, im Innern der Eisenröhre auf, namentlich wenn die Temperatur sehr hoch gesteigert war**).

Schmiedeeisen in der Form von dünnem, etwa 4 MM. dickem Draht (Nr. 23) wurde, nach vorgängigem sorgfältigem Reinigen mittelst ätzenden Alkali's und Wasser, für sich in der luftleer gemachten Porcellanröhre erhitzt, um etwa bereits in ihm enthaltenes Gas herauszuziehen.

1) Von dem eben besprochenen Eisendraht wurden 46 Grm., deren Volum 5,9 CC. betrug wenn das specifische Gewicht des Metalles zu 7,8 angenommen wird, mittelst des offenen Verbrennungsofens erhitzt. Gas trat bei der Rothglühhitze aus :

- 1) in 15 Minuten 15,6 CC., worin 3,5 CC. oder 22,4 pC. Kohlensäure;
- 2) in 15 Minuten 7,17 CC., worin 0,52 CC. oder 7,2 pC. Kohlensäure. Das Gas von dieser und von den folgenden Stadien des Versuches brannte nun mit blauer Flamme und bestand hauptsächlich aus Kohlenoxydgas;
- 3) in 30 Minuten 10,4 CC., in welchen 6,86 CC. Kohlenoxyd;
- 4) in 30 Minuten 8,16 CC., worin 0,12 CC. oder 1,4 pC. Kohlensäure;
- 5) in 30 Minuten 5,52 CC., worin 0,03 CC. oder 0,5 pC. Kohlensäure.

*) Compt. rend. LVII, 965 (1863) (diese Annalen CXXX, 254).

***) Compt. rend. LIX, 102 (1864).

Es gaben also 46 Grm. Eisen innerhalb 2 Stunden 46,85 CC. Gas, gemessen bei 15° C., aus, oder 1 Vol. Eisen liefs 7,94 Vol. Gas austreten, welches etwa zu $\frac{2}{3}$ aus Kohlenoxyd bestand; und das Metall schien noch nicht alles Gas ausgegeben zu haben. Das Eisen enthält wahrscheinlich kleine Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff, beide in chemischer Verbindung mit dem Eisen; und das ausgegebene Gas mag theilweise von einer chemischen Einwirkung dieser Elemente auf einander bei Rothglühhitze herkommen.

2) Bei einem anderen ähnlichen Versuche mit 32 Grm. reinen Eisendrahtes (Nr. 21), dessen Volum 4,1 CC. betrug, wurde das Eisen in einer engen Glasröhre erhitzt, um jeden Gedanken an Durchdringbarkeit der äufseren Röhre, welche man etwa bei Anwendung einer Porcellanröhre vermuthen könnte, auszuschliessen. Das Eisen gab in ziemlich gleichmäfsiger Weise Gas aus, und zwar in einer Stunde 29,8 CC., von welchen 4,44 CC. Kohlensäure und der Rest hauptsächlich Kohlenoxyd, mit Wasserstoff und einer Spur eines Kohlenwasserstoffes, waren. Hier hatte das Eisen sein 7,27 faches Volum Gas ausgegeben.

3) Bei einem dritten Versuche mit dünnem Eisendraht (Nr. 23) wurde das Herausbringen des von diesem Eisen ohne weitere Vorbereitung bei Rothglühhitze auszugebenden Gases weiter getrieben. Das Gewicht des Eisens war 39 Grm., sein Volum 5 CC. Das in der ersten und der zweiten Stunde gesammelte Gas betrug 45 CC.; in der dritten Stunde kamen 10,85 CC., in der vierten und fünften Stunde 5,65 CC., in der sechsten Stunde 0,9 CC. und in der siebenten Stunde 0,7 CC. Das Eisen schien jetzt nahezu Nichts mehr ausgeben zu können, nachdem von ihm 63,1 CC. oder sein 12,55 faches Volum Gas erhalten war.

Es ist klar, dafs bei Versuchen über die Durchdringbarkeit des Eisens für Gase oder über die Absorption von

Gasen durch dieses Metall sichere Resultate erst dann erhalten werden können, nachdem erst die eben besprochenen, bei dem Erhitzen des Eisens für sich entstehenden oder in ihm präexistirenden Gase herausgebracht sind. Das bei Deville's Versuchen mit eisernen Röhren beobachtete Kohlenoxyd mag aus derselben Quelle gestammt haben. *)

4) Um die Absorption von Wasserstoff zu beobachten, wurde die nach dem letzten Versuche hinterbliebene Masse Eisen in Wasserstoff zum Rothglühen erhitzt und in demselben Gas erkalten gelassen. Das Metall wurde alsdann (wie gewöhnlich) der Luft frei ausgesetzt, damit es allen nur lose anhängenden Wasserstoff abgebe. Als jetzt das darin enthaltene Gas bei schwacher Rothglühhitze mittelst der Sprengel'schen Pumpe abgesaugt wurde, gab das Eisen in einer Stunde 2,5 CC. Gas aus, davon die gröfsere Menge in den ersten 10 Minuten. Diese Gasmenge bestand aus :

2,3 CC. Wasserstoff	•
0,2 „ Kohlenoxyd u. a.	

2,5.	

Das Eisen vermag hiernach sein 0,46 faches Volum Wasserstoff zu enthalten. Der Eisendraht wurde weifs, wie galvanisirtes Eisen. Diefs fand sich auch bei einer zweiten Beobachtung bestätigt, bei welcher ein dickerer Draht sein 0,42 faches Volum Wasserstoff eingeschlossen enthielt.

5) Dieselbe Portion Eisen wurde nun in derselben Weise mit Kohlenoxydgas beladen, in welcher sie vorher mit Wasserstoff beladen worden war. Sie wurde gleichfalls der Luft frei ausgesetzt. Der Eisendraht blieb weich, wurde

*) Die aus geschmolzenem Gufseisen entweichenden Gase sind durch L. Cailletet untersucht worden. Sie ergaben 49 bis 58 pC. Kohlenoxyd, 34 bis 39 Wasserstoff, und 8 bis 12 Stickstoff. Compt. rend. LXI, 850 (1865).

auch nicht hart, als er nach dem Erhitzen zum Rothglühen rasch abgekühlt wurde, und zeigte keine Veränderung im Aussehen oder in der Löslichkeit in Säuren. Das vermittelt der Sprengel'schen Pumpe aus dem Metall herausgeschaffte Gas betrug :

9,45	CC.	in	13	Minuten
2,43	"	"	5	"
8,05	"	"	42	"
3,15	"	"	60	"
<hr/>				
23,08	CC.	in	2	Stunden.

Von diesen 23,08 CC. wurden 20,76 CC. als Kohlenoxyd nachgewiesen. *Reines Eisen ist also fähig, sein 4,15 faches Volum Kohlenoxyd bei Dunkelrothglühhitze aufzunehmen und nach dem Erkalten zurückzuhalten.* Diese Thatsache fand sich bei verschiedenen Versuchen bestätigt. Sie erklärt theilweise, wenn nicht ganz, das Kohlenoxyd in beträchtlicher Menge in dem Gas enthalten war, welches bei den Versuchen 1), 2) und 3) aus dem keiner weiteren Behandlung unterworfenen Eisen herausgezogen wurde. Man kann annehmen, das während des Verlaufes der Darstellung das Schmiedeeisen sechs- bis achtmal sein Volum Kohlenoxydgas einschließt, welches nachher immer wieder weggeschafft wird. Welchen Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens die Anwesenheit einer solchen Substanz ausübt, welche in keiner Weise einen metallischen Charakter besitzt, in so sonderbarer Weise eingeschlossen ist und die Fähigkeit hat, jederzeit wieder bei Einwirkung von Hitze mit der Spannkraft eines Gases aufzutreten — das ist ein Gegenstand, welchen Metallurgen wohl als der Untersuchung würdig betrachten mögen.

Die Beziehungen zwischen dem Eisen und dem Kohlenoxyd scheinen ganz eigenthümliche zu sein. Ohne Zweifel sind sie von Bedeutung für den wichtigen Proceß der *Stahlbereitung*. Der Antheil des Kohlenoxyds bei dem gewöhn-

lichen Verfahren der Cementation des Eisens mittelst Holzkohle, welcher seit lange durch genaue Beobachter erkannt war, kann jetzt als durch die neueren schönen Untersuchungen von Margueritte *) aufser allen Zweifel gesetzt betrachtet werden. Bis dahin wurde angenommen, dafs die zersetzende Wirkung des Eisens auf Kohlenoxyd nur an der äufseren Oberfläche des Metalles ausgeübt werde. Es wurde angenommen, dafs ein an der Oberfläche befindliches Partikelchen Eisen einem Aequivalent Kohlenoxyd (C_2O_2) die Hälfte des darin enthaltenen Kohlenstoffs entziehe, während die übrig bleibenden Elemente als Kohlensäure (CO_2) weiter gehen, aus der nächstgelegenen Kohle wiederum Kohlenstoff aufnehmen und damit fähig werden, den ursprünglichen Vorgang sich wiederholen zu lassen. Man ersieht jetzt, dafs eine solche Einwirkung keineswegs nothwendig auf die Oberfläche der Eisenmasse beschränkt zu sein braucht, sondern durch die Substanz des Metalles hindurch statthaben kann, in Folge vorausgegangener Durchdringung des Metalles durch Kohlenoxyd. Die directe Berührung und Einwirkung zwischen Kohlenstoff (in der Form von Diamant oder von Holzkohle) und Eisen ist als Gußeisen, und nicht Stahl, hervorbringend zu betrachten. Die durch die Masse hindurch vertheilte Einwirkung des Kohlenoxydes erscheint als das geeignete Mittel, dem Eisen durch die ganze Masse desselben hindurch Kohlenstoff zuzuführen. Das Blasigwerden der Metallstange scheint für die Nothwendigkeit zu zeugen, dafs sich Kohlensäure bilde und entwickle, in Folge der Zersetzung des Kohlenoxydes in dem Innern der Stange.

Es legt sich nahe zu untersuchen, ob die Stahlbildung nicht durch oft wiederholten Wechsel der Temperatur befördert werde. Die niedrigste Rothglühhitze, oder eine selbst

*) Annales de chimie et de physique [4] VI (1865).

noch etwas niedrigere Temperatur scheint die geeignetste dafür zu sein, daß das Eisen Kohlenoxyd absorbire oder daß das Metall mit diesem Gas imprägnirt werde; während eine viel höhere Temperatur dafür nöthig zu sein scheint, daß das Metall das Kohlenoxyd zersetze, sich Kohlenstoff aneigne und zu Stahl werde. Der Einfluss einer hohen Temperatur ist durch Margueritte sehr klar nachgewiesen worden. Der Proceß der Stahlbereitung, scheint es hiernach, sollte in zwei bestimmt verschiedene, bei sehr ungleichen Temperaturen auszuführende Phasen getheilt werden: erstlich, Kohlenoxyd in das Eisen einzuführen, und dann, das so eingeführte Kohlenoxyd zu zersetzen. Wäre das Kohlenoxyd einmal in das Eisen wirklich eingeschlossen, so könnte man das Metall selbst erkalten lassen und der Luft aussetzen, und das zweite Erhitzen auf eine irgend welche spätere Zeit verschieben. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß solche Temperaturwechsel zufällig während der langen Dauer der gewöhnlichen Stahlbereitung vorkommen; aber es wäre vortheilhaft, sie zu reguliren, und die für die Stahlbereitung nöthige Zeit liefse sich wohl abkürzen.

Antimon, als ein in hohem Grade krystallinisches Metall, wurde sowohl über als unter der Schmelztemperatur desselben der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt und dann in gewöhnlicher Weise auf etwa aufgenommenes Gas untersucht. Es liefs sich aber kein Wasserstoff aus ihm herausziehen.

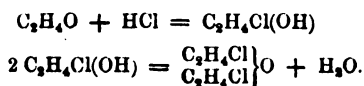
Ueber Condensation und Polymerie;

von *Adolf Baeyer*.

Vorläufige Mittheilung.

Das einzige Condensationsproduct des Aldehyds, welches bis jetzt als solches bekannt war, das Aldehydharz, entspricht seinem Verhalten nach den pechartigen Substanzen, die sich neben Mesityloxyd und Phoron bei der Condensation des Acetons bilden, und die offenbar durch Verschmelzung sehr vieler Molecule entstanden sind. Die Aehnlichkeit in der Constitution des Aldehyds und des Acetons veranlafte mich, nach den einfacheren Condensationsproducten des Aldehyds zu suchen, und es gelang auch, ein solches auf demselben Wege zu erlangen, der bei dem Aceton zu diesem Zwecke von mir eingeschlagen worden ist (diese Annalen CXL, 297).

Sättigt man stark abgekühlten Aldehyd mit Salzsäuregas, so wird diefs Anfangs ohne Veränderung absorbirt; bald theilt sich die Flüssigkeit aber in zwei Schichten, in wässrige Salzsäure und Aethylidenoxychlorür. Im Aethylidenoxychlorür $C_2H_4Cl_2O$ sind die beiden Aldehydmolecule offenbar durch den Sauerstoff mit einander verbunden, da diese Substanz mit Wasser wieder in Salzsäure und Aldehyd zerfällt. Bei ihrer Bildung addirt sich erst Salzsäure und giebt gechlorten Alkohol, der dann unter Wasseraustritt eine Art gechlorten Aethers liefert:



Dieser mit dem durch Substitution erhaltenen gechlorten Aether isomere Körper verwandelt sich unter dem Einflusse der Salzsäure rasch weiter. Die Flüssigkeit über der Salz-

säure, wie sie durch Einleiten von HCl in Aldehyd erhalten worden, bräunt sich rasch, wird immer dickflüssiger und verharzt nach etwa 14 Tagen gänzlich. Diefs ist ein Vorgang, der ganz dem Verhalten des Acetons entspricht, und da bei dem letzteren eine wahre Condensation d. h. Verbindung der Molecule durch Kohlenstoff eintritt, so wurde dieser Vorgang auch beim Aldehyde wahrscheinlich. Um nun Verbindungen von Aldehydmoleculen, die wie im Aethyliden-oxychlorür durch Sauerstoff zusammengehalten werden, nicht mit Condensationsproducten zu verwechseln, wurde die aufschwimmende Flüssigkeit nach 2 Tagen mit PCl_5 behandelt und in der That ein constant bei 150 bis 160° siedendes sauerstofffreies Product erhalten. Diese nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_4$, entspricht also der Sauerstoffverbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, die durch Austritt von H_2O aus drei Aldehyden entsteht:

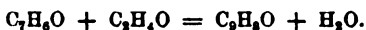


Der Aldehyd zeigt also auch eine wahre Condensation, wenn auch nach anderen Gesetzen wie das Aceton, da bei diesem 3 Molecule entweder zwei oder drei Wasser verlieren, um Phoron oder Mesitylen zu geben. Vielleicht gelingt es aber auch, beim Aldehyd die Wasserentziehung noch weiter zu treiben, oder dem chlorhaltigen Producte HCl zu entziehen, was auf eins herauskommt.

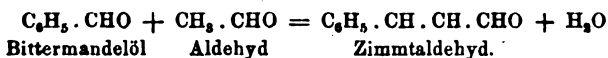
Ein ähnlicher Körper ist offenbar auch die Substanz, welche Lieben durch Erhitzen von Aldehyd mit einer wässerigen Lösung von essigsauerm Kali erhalten hat. Er betrachtete dieselbe als den Aether des Aldehyds $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}$, aber mit Unrecht, da die Eigenschaften mit dieser Zusammensetzung gar nicht übereinstimmen. Zunächst würde ein solcher Aether wahrscheinlich sehr flüchtig sein, dann müßte er durch Reduction mit Natriumamalgam gewöhnlichen Aether

geben; das ist aber nicht der Fall, selbst in saurer Lösung verharzt er zum Theil und giebt auferdem ein Oel, das täuschend nach Pumpernickel riecht. Also ein Verhalten, wie es die Condensationsproducte des Acetons zeigen. Ferner verharzt die Substanz mit Chlorphosphor und liefert mit Kali Aldehydharz. Wie man sieht spricht alles dafür, dafs im Lieben'schen Aether ebenfalls der Kohlenstoff die Molecule zusammenhält; auf welche Weise das geschieht, ist noch nicht zu entscheiden und auch schwer zu untersuchen, da diese Substanzen auferordentlich veränderlich sind; indessen kennt man doch eine solche Condensation des Aldehyds, deren Natur ganz unzweifelhaft ist, nämlich die Bildung der Zimmtsäure.

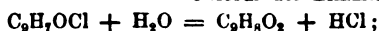
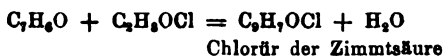
Chiozza (diese Ann. XCVII, 350) leitete durch ein Gemenge von Aldehyd und Bittermandelöl Salzsäuregas und bekam den Aldehyd der Zimmtsäure:



Zwei Aldehyde geben also ein Wasser ab und liefern einen neuen Aldehyd, gerade wie zwei Acetone ein Wasser abgeben, um ein neues Aceton, das Mesityloxyd, zu bilden. Dieser Vorgang kann kaum anders stattfinden, als wie ich es in der Nachschrift meiner Notiz über die Condensationsproducte des Acetons (diese Ann. CXL, 297) für die Bildung des Mesitylens auseinandergesetzt habe; so nämlich, dafs der Sauerstoff des Bittermandelöls mit 2 Wasserstoff des Methyls im Aldehyd Wasser bildet und die dadurch freigewordenen Affinitäten des Kohlenstoffs sich mit einander verbinden:



So wird auch die Bildung der Zimmtsäure aus Bittermandelöl und Chloracetyl erklärlich; Chloracetyl ist ja nichts anderes als Aldehyd, in dem der isolirt stehende Wasserstoff durch Cl ersetzt ist. Demnach würde die Reaction in zwei Perioden vor sich gehen:



zuerst greift der Sauerstoff in das Methyl des Chloracetyls hinein, giebt Wasser und es entsteht das Chlorür der Zimmtsäure, und dieses zersetzt sich erst hinterher mit dem Wasser, um Zimmtsäure zu bilden.

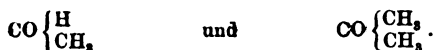
Um für diese Ansicht noch einen weiteren Beweis beizubringen, habe ich ein Gemenge von Bittermandelöl und Aceton mit wasserentziehenden Mitteln, Salzsäure, Schwefelsäure, Kali behandelt. Die Condensation erfolgt außerordentlich schnell, schon nach wenigen Minuten, und nach einiger Zeit verharzt die ganze Masse. Das Endproduct ist ein gelbes Harz, das in Aether löslich und durch Alkohol daraus als gelbes Pulver gefällt wird, welches schwach nach Rhabarber riecht. Die Analyse gab keine verständlichen Zahlen, daher ist die Substanz wahrscheinlich ein Gemenge. Zuerst bildet sich aber ein öliger, unzersetzt flüchtiger Körper, der einen an Cumarin erinnernden Geruch besitzt, und der höchst wahrscheinlich das Methylaceton der Zimmtsäure ist:



Das Verhalten des Bittermandelöls macht also das Condensationsgesetz, wonach das Kohlenoxyd in ein Methyl hineingreift und mit 2 Affinitäten 2 Kohlenstoffatome in Verbindung gesetzt werden, wenigstens für eine Anzahl von Fällen in hohem Grade wahrscheinlich, und erlaubt diese Ansicht auch auf das Mesityloxyd und das Phoron auszudehnen, welche, wie ich a. a. O. schon angedeutet habe, dann als methylhaltige geöffnete Benzolketten zu betrachten sind.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der der Aldehyd und das Aceton den Wasserstoff ihres Methyls verlieren, während diese Gruppe sowohl in den Kohlenwasserstoffen als auch in der Essigsäure eine so große Beständigkeit gegen die meisten Reagentien zeigt. Die Schwefelsäure wirkt zwar

ähnlich auf diese Körper ein, indem die Bildung der Sulfoessigsäure unter Austritt von Wasser ja auch so stattfindet, daß das Methyl angegriffen wird, und der Schwefel der Essigsäure sich an den Kohlenstoff anlagert (wie es bei der Bildung der Zimmtsäure der Kohlenstoff selber thut); aber doch scheinen die Wasserstoffatome im Methyl der Essigsäure weit fester gebunden, wie die im Methyl des Aldehyds oder des Acetons. Betrachtet man die Reihe: Aethylwasserstoff, Alkohol, Aldehyd, Essigsäure, so kann man sich nicht des Gedankens erwehren, daß das verschiedene Verhalten des einen Methyls in diesen Körpern nicht bloß auf der Gegenwart des Sauerstoffs in dem andern Methyl beruht. Wenn dies der Fall wäre, so müßte die Festigkeit, mit der die Wasserstoffatome an den Kohlenstoff gebunden sind, von einem Gliede zum andern entweder zu- oder abnehmen; in der That nimmt sie aber vom Kohlenwasserstoff zum Alkohol und von diesem zum Aldehyd ab, um vom Aldehyd zur Essigsäure wieder bedeutend zu wachsen. Der Grund dieser Erscheinung scheint in dem Einflusse zu liegen, welchen die verschiedene Gruppierung der Atome auf ihre gegenseitige Anziehung ausübt, ein Einfluß, der sich besonders deutlich herausstellt, wenn man das Verhalten des Aldehyds mit dem des Acetons vergleicht. Man hat öfters dem Aldehyd eine andere Constitution wie dem Aceton zuschreiben wollen und ersteren als Alkohol $C_2H_5(OH)$ betrachtet; das scheint mir aber wegen der Aehnlichkeit der Reactionen ganz unzulässig; man muß dann auch das Aceton als Alkohol $C_3H_5(OH)$ ansehen. Indessen sprechen die Bildung des Chlorbenzoyls aus Bittermandelöl und Chlor, die Entstehung des Acetons aus Chloracetyl und Zinkmethyl und viele andere Reactionen für die Formeln:



Mag die eine oder die andere Ansicht richtig sein, so scheint die Aehnlichkeit im Verhalten des Methyls im Alde-

hyd und Aceton auf der übereinstimmenden Constitution des damit verbundenen sauerstoffhaltigen Theiles zu beruhen.

Was die Frage betrifft, ob der Eintritt des Sauerstoffs in das Molecul die Festigkeit, mit der der Wasserstoff am Kohlenstoff sitzt, vergrößert oder vermindert, so muß man zwei Fälle unterscheiden, nämlich ob der Wasserstoff mit demselben Kohlenstoff wie der Sauerstoff, oder mit einem anderen verbunden ist. Der Wasserstoff, welcher im Alkohol mit dem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoff zusammenhängt, ist offenbar durch den Eintritt des Sauerstoffs in den Kohlenwasserstoff gelockert worden, denn er wird durch weitere Oxydation außerordentlich leicht entfernt, und ebenso ist der im Aldehyd mit CO verbundene Wasserstoff durch Sauerstoff sehr leicht oxydirbar. Daraus folgt, daß die Anziehung des Sauerstoffs auf den Wasserstoff im umgekehrten Sinne erfolgt, wie die des Kohlenstoffs; denn offenbar wird derjenige Wasserstoff von einem hinzutretenden Atom am Leichtesten angegriffen, welcher im Molecul am Lohesten gebunden ist. Dasselbe Verhalten zeigt sich bei der Einwirkung des Chlors auf das Chloräthyl: das Chlor geht gerade an denjenigen Kohlenstoff, der schon mit Chlor verbunden ist, um das dem Aldehyd entsprechende $C_2H_4Cl_2$ zu bilden. Diese Thatsachen stehen im Widerspruch mit der Ansicht, welche Kekulé (diese Annalen CXXXVII, 174) über diese Frage ausgesprochen hat. Derselbe sagt: „Ist ein bestimmter Ort innerhalb eines Moleculs von Brom eingenommen, so sind dadurch alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden anderen Atome in Bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretende Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen, weil dort die Summe der noch wirksamen

Anziehungen eine möglichst grofse ist.“ Eine solche spezifische Bromanziehung ist schwer zu denken, und es ist wahrscheinlicher, dafs die Anziehung, welche auf ein Wasserstoffatom ausgeübt wird, die Resultante der Anziehungen aller anderen Atome ist. Je nachdem die Wirkung des eintretenden Bromatoms in demselben Sinne vor sich geht, wie die Resultante der vorhandenen Anziehungskräfte, oder im entgegengesetzten, wird auch das Wasserstoffatom dadurch entweder befestigt oder gelockert werden. So sehen wir z. B. im Chloräthyl, dafs der mit CCl verbundene Wasserstoff gelockert worden und leichter angegriffen wird, wie der des unversehrten Methyls. Es ist dies auch leicht erklärlich, wenn wir uns ein Kohlenstoffatom vorstellen, das mit Wasserstoff verbunden ist, und nun an die Stelle eines Atomes Wasserstoff Chlor einführen. Dies Element zieht den Wasserstoff stärker an, wie der Wasserstoff sich selber; es wird also der noch vorhandene Wasserstoff stärker vom Kohlenstoff fortgezogen werden, als vorher, und wird deshalb der Einwirkung eines zweiten Chloratoms um so leichter unterliegen. Dafs das Entscheidende über die Art der Einwirkung nicht in der Stabilität der zu bildenden Substanz, sondern in dem Grade der Labilität der einzelnen Atome zu suchen ist, sieht man aus der Leichtigkeit, mit der aus dem Alkohol Aldehyd entsteht und nicht das viel beständigere Glycol. Wie sich bei dem Eintritt eines Chlor- oder Sauerstoffatoms in das Molecul die Anziehung eines Wasserstoffatoms ändert, welches mit einem andern Atom Kohlenstoff verbunden ist, läfst sich noch nicht übersehen, und es ist leicht möglich, dafs in dem von Kekulé besprochenen Beispiel vom Brömbenzol die dem Brom zunächstliegenden Wasserstoffe fester gebunden sind als im Benzol, wenn die Anziehung des Broms auf den benachbarten Wasserstoff eine Komponente in der Richtung der auf das Wasserstoffatom wirkenden Resultante besitzt.

Von den oben besprochenen Condensationsproducten unterscheiden sich die polymeren Modificationen der Aldehyde dadurch, daß in ihnen nicht der Kohlenstoff, sondern der Sauerstoff oder ein anderes Element, welches diesen vertreten hat, die einzelnen Molecule vereinigt. Der Vorgang, welcher z. B. bei der Verdoppelung des Aldehydes stattfindet, wird am Leichtesten klar, wenn man sich daran erinnert, daß der Aldehyd als das Anhydrid des Dioxyäthylwasserstoffs angesehen werden kann, indem das Acetal zu dieser hypothetischen Verbindung in derselben Beziehung steht, wie die Aether der Kohlensäure zu den entsprechenden Hydraten. Tritt nun aus dem Hydrat $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{HO})_2$ Wasser aus, so bekommt man Aldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$; findet der Wasseraustritt aber so statt, daß je ein HO mit einem HO aus einem zweiten Molecule ein Wasser bildet, so werden dadurch 2 Molecule zweimal durch Sauerstoff mit einander verbunden und man bekommt einen Körper, der die verdoppelte Formel des

Aldehydes besitzt : $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \end{array} \right\} \text{O} \left. \right\} \text{O}$. Betrachtet man in der-

selben Weise die Bildung des Ameisenaldehydes aus dem Holzgeist, so würde zuerst das Dioxygrubengas $\text{CH}_2(\text{HO})_2$ entstehen, und dies müßte dann ebenfalls Wasser abgeben, um den Aldehyd zu bilden. In diesem Falle scheint die Reaction aber immer in der andern Weise vor sich zu gehen, es treten 2 Molecule zusammen und geben den verdoppelten

Aldehyd der Ameisensäure, das Dimethylenoxyd : $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{O} \left. \right\} \text{O}$.

Die entsprechenden Schwefelverbindungen zeigen bekanntlich dieselbe Verdoppelung, z. B. das Reducionsproduct des

Schwefelkohlenstoffs : $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{S} \left. \right\} \text{S}$. Das Bittermandelöl ver-

doppelt sich bei der Behandlung mit Cyankalium ebenfalls, und man könnte vermuthen, daß das so erhaltene Benzoin

auch die polymere Modification $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \end{array} \right\} \text{O}$ wäre, wenigstens spricht das Zerfallen des Benzöins in Bittermandelöl bei hoher Temperatur für diese Ansicht.

Das Chloral ist der dreifach-gechlornte Aldehyd; es verbindet sich mit Wasser zu Chloralhydrat, welches dem oben angenommenen Aldehydhydrat entspricht: $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{HO})_2$. Das Chloralid ist eine gemischte dreifach-polymere Verbindung von zwei Moleculen Chloral und einem Kohlenoxyd, welches letztere bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral entsteht:



Man kann sich diese Verdreifachung so vorstellen, daß die Sauerstoffatome kettenförmig ein Molecul immer an das andere heften. Die porcellanartige Modification des Chlorals ist wahrscheinlich eine noch complicirtere Anhäufung von Moleculen, die in derselben Weise durch Sauerstoff verbunden sind.

Am Zahlreichsten und Mannigfaltigsten sind die Polymerieen bei den Stickstoffverbindungen, wie es bei der mehrwerthigen Natur dieses Elementes auch nicht auffallend ist. Die Theorie der Stickstoffpolymerie läßt sich übrigens ganz in derselben Weise entwickeln, wie die der Sauerstoffpolymerie. Dem unbekanntem Hydrat der Kohlensäure $\text{C}(\text{HO})_4$ entspricht das unbekannte Amid $\text{C}(\text{NH}_2)_4$. Bei der von Hofmann untersuchten Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin bildet sich nicht dieser Körper sondern das um NH_3 ärmere Guanidin. Das Guanidin steht also zu dem vierfachen Amid in demselben Verhältniß wie die Kohlensäure in den Salzen zu der Kohlensäure in dem Basset'schen Aether, das eine ist ein Anhydrid, das andere schlage ich vor Anamid zu

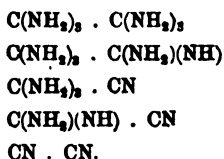
nennen. Verliert das Guanidin noch ein Ammoniak, so muß es Cyanamid geben, entsprechend dem gewöhnlichen Kohlen-säureanhydrid :

Tetraamid	$C(NH_2)_4$	$C(HO)_4$	Basset's Hydrat
Guanidin	$C(NH_2)_3(NH)$	$C(HO)_3O$	Hydrat der Salze
Cyanamid	$\begin{cases} C(NH)_2 \\ CN(NH_2) \end{cases}$	CO_2	Kohlensäure.

In derselben Weise kann man das freie Cyan mit der Oxalsäure vergleichen, wenn man diese als das zweite Anhydrid des Hydrates $C_2(HO)_6$ ansieht.

Hexaamido- äthylwasserstoff	$C_2(NH_2)_6$	$C_2(HO)_6$	Hexaoxyäthylwasserstoff
	$C_2(NH_2)_4NH$	$C_2(HO)_4O$	
	$C_2(NH_2)_2(NH)_2$	$C_2(HO)_2O_2$	Oxalsäure
	$C_2(NH)_2(NH)N$		
Cyan	C_2N_2		

Man sieht, wie viel einfacher die Reihe der Oxalsäure ist. Die Stickstoffreihe wird noch um ein Glied reicher, wenn man die Ammoniake in anderer Reihenfolge austreten läßt, und z. B. das eine Kohlerstoffatom in Cyan verwandelt, während das andere noch unangegriffen bleibt, also in folgender Weise :

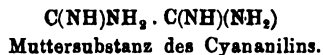
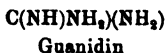


Der Mechanismus bei dem Uebergange der Hydrate der Kohlensäure in die Anhydride besteht darin, daß eine HO-Gruppe einer andern an *demselben* Kohlenstoff befindlichen ein Wasserstoffatom entzieht um als Wasser auszutreten, während der so von Wasserstoff befreite Sauerstoff sich ganz an den Kohlenstoff anlagert und die Gruppe CO bildet. Bei den Amidoderivaten geht dieser Proceß wegen der dreiwertigen Natur des Stickstoffs in zwei Absätzen vor sich : zuerst entzieht ein NH_2 einem andern an *demselben* Kohlen-

stoff befindlichen einen Wasserstoff um Ammoniak zu bilden, und es entsteht die Imidogruppe NH , welche sich mit 2 Affinitäten an den Kohlenstoff anlagert; ist dann noch eine Amidogruppe an demselben Kohlenstoff vorhanden, wie es z. B. bei dem freien Cyan der Fall ist, so entzieht diese der Imidogruppe den letzten Wasserstoff, es entweicht Ammoniak und der zurückbleibende Stickstoff legt sich ganz an den Kohlenstoff an, um Cyan zu bilden.

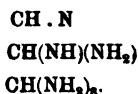
Der Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung scheint mir darin zu liegen, daß die Anamide, wie z. B. die Cyanverbindungen, Ammoniak aufnehmen, grade wie die Anhydride Wasser binden.

Kohlensäure nimmt Kalihydrat oder Alkohol auf und giebt ein Salz oder einen Aether; so verbindet sich auch das der Kohlensäure entsprechende Cyanamid mit Anilin bei der Bildung des Melanilins. Chlorcyan giebt nämlich mit Anilin zuerst phenylhaltiges Cyanamid und dieses verbindet sich zugleich mit einem zweiten Anilin und giebt zweifach-phenylirtes Guanidin. Ferner vereinigen sich nach Strecker Cyanamid und Glycocoll direct zu Glycocyamin; Glycocoll ist ein Ammoniak in welchem die Essigsäure steckt, das Glycocyamin ist also ein Guanidin. Endlich nimmt das freie Cyan 2 Anilin auf und bildet Cyananilin, eine Verbindung, die zum Guanidin in derselben Beziehung steht wie die Oxalsäure zur Kohlensäure:



Denn wie man die Oxalsäure von der Kohlensäure ableiten kann, indem man sich aus $2\text{CO}(\text{HO})_2$ $2(\text{HO})$ wegdenkt und die Reste miteinander verbindet, so braucht man im Guanidin nur NH_2 fortzunehmen und dann zwei solche Reste miteinander zu verbinden, um Cyananilin zu erhalten. Aehnlicher Natur sind offenbar die Basen, welche man verschiedent-

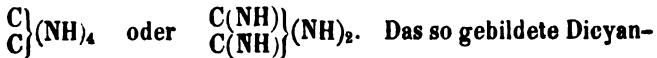
lich durch Einwirkung von Blausäure auf Basen erhalten hat, indem die Blausäure bis zu einem Triamidderivat, dem Amidiform, durch Eintritt von 2 Ammoniak aufgelöst werden kann :



Außer den beiden besprochenen Fällen, wo 4 oder 3 NH_2 mit einem Kohlenstoff verbunden sind, können auch nur 2 oder 1 NH_2 damit in Verbindung stehen. 2 NH_2 können nur einmal NH_3 verlieren und lassen die zweiwerthige Imidogruppe zurück; 1 NH_2 kann natürlich kein Ammoniak abgeben, ohne in irgend eine andere Gruppe einzugreifen. Denken wir uns nun irgend einen Kohlenwasserstoff und darin einen, mehrere oder alle Wasserstoffatome durch NH_2 ersetzt, so können wir durch Austritt von NH_3 aus solchen NH_2 -Gruppen, die an einem Kohlenstoffatome sitzen, alle Verbindungen erzeugen, die den Alkoholen, Aldehyden, Acetonen und Säuren in der Sauerstoffreihe entsprechen. Der Carboxylgruppe CO.OH entspricht die Cyangruppe, dem CO im Aldehyd und Aceton die Gruppe C(NH) und dem HO die Gruppe NH_2 .

Wenn wir diejenigen Stickstoffderivate der Kohlenwasserstoffe bei Seite lassen, in denen Stickstoffatome unter einander oder mit anderweitigen Elementen, wie Sauerstoff z. B., verbunden sind, so bleibt uns nur noch eine Klasse zu besprechen übrig, die nämlich, welche Stickstoffatome in Verbindung mit zwei oder mehr verschiedenen Kohlenstoffatomen enthält. Die entsprechende Sauerstoff-Reihe umfaßt die Aetherarten, die Anhydride und die polymeren Modificationen. Die den Aetherarten und Anhydriden entsprechenden Stickstoffverbindungen sind die verschiedenen substituirten Ammoniake, deren Theorie durch Hofmann's Untersuchungen wohl als abgeschlossen betrachtet werden kann. Die poly-

meren Modificationen und die sich daran schließenden Substanzen, wie die Mellonkörper, sind außerordentlich zahlreich, und ich muß mich an dieser Stelle nur auf einige Andeutungen beschränken. Die Bildung polymerer Substanzen kann natürlich nur durch mehrwerthige Elemente oder Gruppen erfolgen, es kann daher auch nur das Atom Stickstoff und die Imidogruppe, nicht aber die Amidogruppe polymerisirend auftreten (wenn man nur drei Werthigkeiten des Stickstoffs berücksichtigt). Je nachdem die zweiwerthige NH-Gruppe oder das dreiwerthige N-Atom mit Kohlenstoff verbunden ist, wird daher auch eine Verdoppelung oder Verdreifachung wahrscheinlicher sein. Man kann das Cyanamid z. B. entweder als Cyanamid oder als Biimid des Kohlenstoffs betrachten: $CN(NH_2)$ oder $C(NH)_2$. Letzteres kann sich sehr einfach verdoppeln, indem die zweiwerthigen Imidogruppen immer zwei Kohlenstoffatome verbinden:

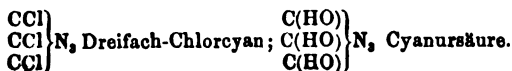


Das so gebildete Dicyanamid, die Muttersubstanz der Harnsäure, nimmt dann ein Wasser auf und giebt das dem Allantoin entsprechende Dicyandiamidin von Strecker: $\left. \begin{array}{c} CO \\ C(NH_2)_2 \end{array} \right\} (NH)_2$.

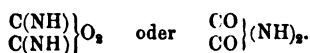
Bei höherer Temperatur verhält sich das Cyanamid wie ein Cyanderivat: in drei Moleculen lagern sich die in Cyanform vorhandenen drei Stickstoffatome so um, daß jedes mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen in Verbindung tritt:



Hierdurch ist auch erklärlich, weshalb das Chlorcyan keine beständige Verdoppelung, wohl aber eine sehr beständige Verdreifachung zeigt, welche dem Melamin und der Cyanursäure entspricht:

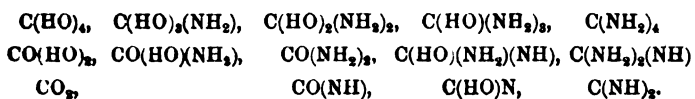


Dafs die Cyanursäure wirklich so constituirt ist, scheint mit Sicherheit aus der Bildung von Triäthylguanidin zu folgern, welche Hofmann bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyanursäureäther beobachtet hat (Jahresbericht f. 1861, S. 515). Nach obiger Formel sind mit einem Kohlenstoffatom drei Stickstoffatome verbunden; werden nun die zwei andern Kohlenstoffatome fortgenommen, so bleiben diese zusammen, und erhalten den nöthigen Wasserstoff durch Bildung von Kohlensäure. Die Cyansäure kann sich wie das Cyanamid nicht allein verdreifachen, sondern auch verdoppeln, wenigstens giebt Poensgen die Existenz einer Dicyansäure an. Diefs ist auch möglich, wenn man der Cyansäure nicht die Formel $\text{CN}(\text{HO})$, sondern $\text{CO}(\text{NH})$ giebt. In letzterer sind zwei zweiwerthige Gruppen, der Sauerstoff und das NH , und beide könnten zu einer Verdoppelung Veranlassung geben :



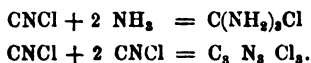
Was die in letzter Zeit so viel besprochene Constitution des Harnstoffes betrifft, so ergibt sich aus dem Obigen Folgendes. Nimmt man die Formel $\text{CO}(\text{NH})$ für die Cyansäure an, so kann die Imidogruppe Veranlassung geben zu der Aufnahme von Ammoniak, indem sie selbst so wie das eintretende Ammoniak in NH_2 verwandelt wird, und man erhält so das Carbamid $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Geht man von der Formel $\text{CN}(\text{HO})$ aus, so kann die Cyangruppe ebenfalls Ammoniak aufnehmen, dann wird der eine Stickstoff aber in NH und der andere in NH_2 verwandelt und der Harnstoff wäre dann : $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{OH})$, worin das OH mit dem Kohlenstoff in Verbindung ist. Wenn diese letztere Ansicht richtig ist, so müfste der Harnstoff im Stande sein, noch ein Ammoniak in irgend einer Form aufzunehmen, um ein Derivat der Verbindung : $\text{C}(\text{NH}_2)_3(\text{OH})$ zu geben. Dabei will ich daran erinnern, dafs ich durch Erhitzen von Harnstoff mit Anilin das indifferente Phenylcarbamid

erhalten habe, was also für die Carbamidformel des Harnstoffes spricht. Außerdem müßte der aus Cyansäureäther und Ammoniak gebildete Aethylharnstoff die Zusammensetzung $C(NH)(NH_2)(OC_2H_5)$ haben und bei der Zersetzung mit Kali Ammoniak und Alkohol geben, was bekanntlich nicht der Fall ist. Man kann sich am Besten über diese Körper eine Uebersicht verschaffen, wenn man von dem Basset'schen Hydrat der Kohlensäure ausgeht und ein HO nach dem andern durch NH_2 ersetzt, man erhält dann folgende Reihe :

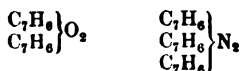


In der ersten Reihe befinden sich die der Kohlensäure entsprechenden Normalkörper (Orthosubstanzen), in der zweiten und dritten die primären und secundären Anamide und Anhydride, wobei angenommen ist, daß die HO- und NH_2 -Gruppen nur untereinander zum Austritt von Wasser oder Ammoniak Veranlassung geben.

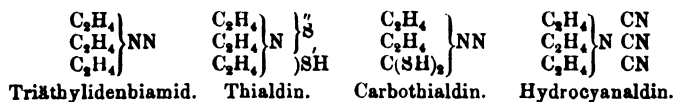
Fasst man das über die Polymerie Gesagte zusammen, so ergibt sich Folgendes : „Die Bildung polymerer Substanzen entspricht der Aufnahme von Wasser oder Ammoniak durch die Anhydride, welche CO enthalten, oder die Anamide, welche die Gruppe C(NH) oder CN enthalten, indem gleichartige Gruppen die Rolle des Wassers oder des Ammoniaks spielen.“ Handelt es sich z. B. um den Uebergang des Chlorcyans in das Dreifach-Chlorcyan, so hat man :



Betrachten wir noch zum Schlusse die Stickstoffderivate der Aldehyde. Das Hydrobenzamid entspricht einem verdreifachten Aldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Stickstoff vertreten ist; man kann es also mit dem Benzoin vergleichen :



Das Hydrobenzamid geht beim Erhitzen in Amarin über, wobei wahrscheinlich die C_7H_6 -Gruppen unter Wasserstoffabscheidung sich mit einander verbinden, indem der Wasserstoff an den Stickstoff geht. Diese Reaction wäre also eine Condensation ohne Austritt, entsprechend der Bildung des Benzidins aus dem Hydroazobenzol, bei welcher Reaction die Benzole ebenso Wasserstoff abgeben, um sich mit einander zu verbinden und den Stickstoff in die Amidogruppe zu verwandeln. Beim gewöhnlichen Aldehyd kannte man diese Vorgänge noch nicht; ich habe aber durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Harnstoff eine neue flüchtige Base erhalten, die ich Aldehydin nennen will und die dem Amarin zu entsprechen scheint. Diese Base riecht nämlich wie Nicotin oder Coniin, und besitzt nach Versuchen, die Herr Dr. Schultzen die Güte gehabt hat anzustellen, äußerst giftige Eigenschaften. Substanzen, die dem Hydrobenzamid ähnlich zusammengesetzt sind und von dem noch unbekanntem Triäthylidenbiamid abgeleitet werden können, sind das Thialdin, das Carbothialdin und das Hydrocyanaldin :



In dem Triäthylidenbiamid sind beide Stickstoffatome mit je einer Affinität mit je einer der drei Aethylidene verbunden gedacht, im Thialdin ist der eine Stickstoff durch den zweiwerthigen Schwefel und die einwerthige Gruppe SH vertreten, im Carbothialdin ist ein Aethyliden durch die zweiwerthige Gruppe $\text{C}(\text{SH})_2$ ersetzt, und im Hydrocyanaldin ein Stickstoff durch drei Cyan. Alle drei Körper haben die Eigenschaft, in drei Theile zerfallen zu können, wie das Hydrobenzamid in drei Bittermandelöl mit Leichtigkeit aufgeht.

Das Acetammoniumoxydhydrat von Heintz und Wislicenus (Chem. Centralblatt 1859, 61) halte ich für einen Abkömmling des Aldehydharzes, da es mit Kali gefällt worden und Kali alle Aethylidenderivate in Aldehydharz verwandelt.

Neues Verfahren zur Synthese der Oxalsäure und homologer Säuren;

von *M. Berthelot* *).

1) Die Formeln des Acetylen C_2H_2 und der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ sind nur um 8 Aeq. Sauerstoff verschieden. Es ist mir gelungen, diese Menge Sauerstoff direct dem Acetylen hinzuzufügen: $C_2H_2 + O_8 = C_2H_2O_4$. Die Synthese der Oxalsäure läßt sich also ausführen durch die successive Vereinigung der drei sie zusammensetzenden Elemente:

Kohlenstoff + Wasserstoff = Acetylen;

Acetylen + Sauerstoff = Oxalsäure.

Man braucht nur, bei gewöhnlicher Temperatur, eine wässerige Lösung von reinem übermangansaurem Kali auf Acetylen gas einwirken zu lassen. Man setzt die Lösung nach und nach zu, unter stetigem Umschütteln und so lange sich die Lösung noch entfärbt. Wenn man nahe an der Grenze angekommen ist, filtrirt man zur Abscheidung des Manganhyperoxydes. Die Flüssigkeit enthält alsdann, an Kali gebunden, eine große Menge Oxalsäure, welche leicht als solche nachzuweisen und nach den gewöhnlichen Verfahren zu isoliren ist. — Zu gleicher Zeit entstehen Ameisensäure und

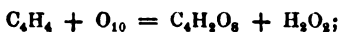
* Compt. rend. LXIV, 35.

Kohlensäure, welche betrachtet werden können als Umwandlungsproducte eines Theiles der Oxalsäure im Entstehungszustand :



1 Vol. Acetylen fixirt also direct, und durch einfache Addition, 8 Aeq. d. i. 2 Vol. Sauerstoff unter Bildung von Oxalsäure. Das ist ein neuer Beweis dafür, dafs das Acetylen eine unvollständige Verbindung ist, worauf auch beruht, dafs es, wie ich gezeigt habe, sich mit 1 und mit 2 Vol. Wasserstoff oder Wasserstoffsäure vereinigt. Das Volum des Sauerstoffs und das Volum des Wasserstoffs, welche im Maximum vom Acetylen aufgenommen werden können, sind genau gleich grofs. Hier ist auch, wenn ich mich nicht irre, das erste Beispiel dafür gegeben, dafs ein Kohlenwasserstoff sich direct, und ohne dafs ein Element eliminirt wird, mit Sauerstoff zur Bildung einer Säure vereinigen kann.

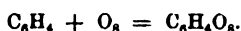
2) Es schien mir Interesse zu bieten, in dieser Beziehung das Acetylen mit dem Aethylen zu vergleichen, welches letztere durch Vereinigung des Acetylens mit Wasserstoff nach gleichen Volumen erhalten werden kann. Die Oxydation des Aethylens mittelst übermangansauren Kali's geht eben so leicht vor sich wie die des Acetylens, nur etwas langsamer. Nicht nur bilden sich dabei Ameisensäure und Kohlensäure, wie Truchot entdeckt hat, sondern auch, und in beträchtlicherer Menge, Oxalsäure. Die letztere Säure entsteht hier auf Grund einer Elimination von Wasserstoff bei der Aufnahme von Sauerstoff :



d. h. das Endproduct der Oxydation des Acetylens und des Aethylens ist dasselbe, da der von dem Acetylen zur Bildung von Aethylen aufgenommene Wasserstoff eliminirt wird.

3) Die Reactionen, welche ich hier bespreche, sind nicht nur auf das Acetylen und das Aethylen, sondern auch auf eine Menge anderer Kohlenwasserstoffe anwendbar.

Das Allylen C_3H_4 z. B., welches mit dem Acetylen homolog ist, besitzt gleichfalls die Eigenschaft, bei Einwirkung von übermangansaurem Kali in der Kälte, einfach durch Vereinigung mit Sauerstoff, eine entsprechende Säure, die Malonsäure, entstehen zu lassen :

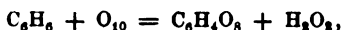


Bei dieser Sauerstoffaufnahme werden zugleich Essigsäure und Kohlensäure, d. h. die Spaltungsproducte der Malonsäure gebildet :



Doch sind die mit dem Allylen auszuführenden Reactionen weniger glatt, als die Bildung der Oxalsäure aus dem Acetylen, da der gröfsere Theil des Allylens eine tiefer gehende Einwirkung erleidet, welche einerseits die der Malonsäure nächst niedrigere homologe Säure, nämlich Oxalsäure, und andererseits die der Essigsäure nächst niedrigere homologe Säure, nämlich Ameisensäure, entstehen läfst.

4) Das Propylen C_3H_6 liefert dieselben Producte wie das Allylen; nämlich Malonsäure, und zwar in reichlicherer Menge als das Allylen :



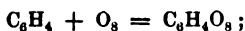
was die Hauptreaction repräsentirt, und ausserdem bilden sich noch, in Folge secundärer Reactionen, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

In folgender Weise kann man die mit dem Allylen oder mit dem Propylen hervorgebrachten Säuren, die Oxalsäure und die Malonsäure, isoliren : Nachdem man das übermangansaurer Kali auf den Kohlenwasserstoff einwirken liefs, filtrirt man und erhält eine farblose Flüssigkeit; zu dieser setzt man eine (von Schwefelsäure und Salzsäure freie) Lösung von essigsaurem Kalk, wodurch die Kohlensäure und die Oxalsäure in der Form von Kalksalzen ausgefällt werden, deren Säuren sich nach bekannten Verfahren isoliren lassen;

die Malonsäure bleibt in der Flüssigkeit. Man versetzt nun diese mit einer Spur Essigsäure und dann mit essigsäurem Blei, wodurch malonsaures Blei (mit einem gewissen Kalkgehalt) ausgefällt wird. Man zersetzt dieses Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat im Wasserbad zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Aether und erhält die Malonsäure krystallisirt. Ich habe die hauptsächlichsten Eigenschaften derselben verificirt.

Ich gehe auf die Essigsäure und die Ameisensäure hier nicht weiter ein, auf welche Truchot bereits aufmerksam gemacht hat.

5) Was die hier besprochenen Reactionen betrifft, so scheint mir als wichtigste Thatsache die Bildung der zweibasischen, den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen entsprechenden Säuren dazustehen. Nicht allein ist hierin eine directe Synthese dieser Säuren gegeben, sondern, wie es mir scheint, auch eine Erklärung der bei so vielen Oxydationen beobachteten gleichzeitigen Bildung der beiden Säurereihen $C_{2n}H_{2n}O_4$ und $C_{2n}H_{2n-2}O_8$. Nehmen wir als Beispiel das Allylen. Dieser Kohlenwasserstoff liefert einerseits die flüchtigen Säuren der ersten Reihe: Essigsäure $C_4H_4O_4$ und Ameisensäure $C_2H_2O_4$, und andererseits die fixeren Säuren der zweiten Reihe: Malonsäure $C_6H_4O_8$ und Oxalsäure $C_4H_2O_8$. Nun wird unter diesen Säuren nur Eine durch normale Reaction hervorgebracht, nämlich die Malonsäure:

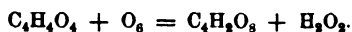


aber die anderen leiten sich von dieser in regelmässiger Weise ab. In der That erklärt die Spaltung dieser Säure in dem Entstehungszustand die Bildung der Essigsäure

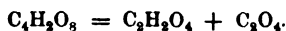


und man begreift, weshalb die erste fette Säure, die hier auftritt, weniger Kohlenstoff in ihrer Formel enthält als der sie erzeugende Kohlenwasserstoff. Die reguläre Oxydation

der Essigsäure in dem Entstehungszustand *) erklärt ferner die Bildung der Oxalsäure :



Und endlich erklärt die Spaltung der Oxalsäure die Bildung der Ameisensäure :



Man sieht hier klar, wie alle diese Bildungen unter einander verknüpft sind.

6) Ich will noch einiger anderer Thatsachen erwähnen. Das Amylen $C_{10}H_{10}$ giebt bei seiner Oxydation durch übermangansaures Kali, aufser den flüchtigen Säuren, die Reihe der fixen Säuren von der Oxalsäure an. Man scheidet diese letztere nach dem oben beschriebenen Verfahren mittelst essigsäuren Kalks aus, und fällt die anderen in der Form von Bleisalzen. Ich habe ihre Existenz constatirt, aber nicht mit einer hinreichend grossen Menge operirt, um jede einzelne nachzuweisen. Wahrscheinlich besteht das Säuregemische aus Pyroweinsäure $C_{10}H_8O_8$ als dem normalen Producte, und Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$ und Malonsäure $C_6H_4O_8$ als secundären Producten, in der Reihenfolge der Kette der oben besprochenen Reactionen.

7) Das Styrolen $C_{16}H_8$ läfst bei der Oxydation durch übermangansaures Kali Benzoësäure und Kohlensäure entstehen :



Das ist dieselbe Reaction, nach welcher das Aethylen Ameisensäure entstehen läfst. Aber ich habe bisher noch nicht auf diesem Wege die der Oxalsäure correspondirende Phtalsäure $C_{16}H_6O_8$ erhalten können.

*) Ist die Essigsäure einmal vorhanden, so widersteht sie der Einwirkung des übermangansauren Kali's.

8) Auch das Terpentinöl wird durch das übermangansaure Kali in der Kälte oxydirt; aber die Reaction ist hier complicirter. Neben einer harzigen, in kaltem und leichter noch in heissem Wasser löslichen Säure, welche durch essigsaures Blei u. a. gefällt wird, entsteht ein neutraler flüchtiger Körper, dessen Geruch so zu sagen von dem des Camphers nicht zu unterscheiden ist. Ich werde darauf zurückkommen.

Abgesehen von ihrem theoretischen Interesse zeigen diese Thatsachen, welche Resultate man von der Anwendung des übermangansauren Kali's in der organischen Chemie erwarten darf, von diesem Reagens, mit welchem bereits Péan de Saint-Gilles vor einigen Jahren und Truchot vor Kurzem so interessante Ergebnisse erhalten haben.

Ueber Melilotsäure und deren künstliche Darstellung aus Cumarin; von *Constantin Zwenger*.

Aus dem Steinklee (*Melilotus officinalis*) habe ich vor einigen Jahren in Verbindung mit Herrn Bodenbender *), dessen Mitwirkung ich bei vorliegender Untersuchung leider zu entbehren hatte, eine neue Säure, die den vorläufigen Namen Melilotsäure erhalten hat, dargestellt und nachgewiesen, dafs diese Säure theils frei, theils in Verbindung mit Cumarin in jener Pflanze auftritt. Aus den damals mitgetheilten Analysen ging hervor, dafs die Melilotsäure der Salicylsäurereihe angehöre und nach der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ zusammengesetzt

*) Diese Annalen CXXVI, 257.

sei, sich also nur durch zwei Atome Wasserstoff, die sie mehr enthält, von der Cumarsäure unterscheide. Eine detaillirtere Beschreibung der Melilotsäure und deren Salze und namentlich die Feststellung ihrer Beziehung zur Cumarsäure wurde nachzuliefern versprochen, welcher Verpflichtung ich erst jetzt durch vorliegende Abhandlung nachkommen kann.

Bei den öfteren Darstellungen der Melilotsäure aus dem Steinklee habe ich im Allgemeinen dieselbe Methode, die in der erwähnten Abhandlung schon specieller mitgetheilt ward, beibehalten; nur wurde, was sehr wesentlich ist, der aus der wässerigen Lösung des ätherischen Auszugs durch Bleiessig erhaltene Niederschlag nicht direct durch Schwefelwasserstoff zerlegt, sondern vorher so lange mit Wasser ausgekocht, als das heisse Filtrat nach längerem Stehen einen krystallinischen Niederschlag von melilotsaurem Blei ausschied. Zweckmäfsig ward hierbei die Mutterlauge der ersten Abkochungen immer von Neuem zum Auskochen des Rückstandes verwendet. Diese Behandlungsweise des Bleiniederschlages mit kochendem Wasser konnte, obgleich diese Methode wegen der Schwerlöslichkeit des Bleisalzes etwas umständlich ist, doch nicht gut umgangen werden, weil nur auf diese Weise die fremden Stoffe, die größtentheils ungelöst im Rückstande bleiben, sicher zu entfernen waren. Nach dem Zersetzen des so erhaltenen melilotsauren Bleies durch Schwefelwasserstoff wurde die auf dem Wasserbade concentrirte wässerige Lösung der Melilotsäure zum Zweck der Reinigung mit neutralem essigsauerm Blei versetzt und dadurch ein schwerer, krystallinischer, vollkommen weifser Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen in der Regel als reines melilotsaures Blei betrachtet werden darf. Sollte übrigens der Bleiniederschlag trotz dieser Behandlungsweise noch freies Cumarin enthalten, was leicht am Geruch

zu erkennen ist, so kann derselbe durch Auskochen mit Aether, worin das Bleisalz unlöslich ist, davon befreit werden.

Das gereinigte melilotsaure Blei wurde dann abermals durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Melilotsäure aus der concentrirten wässerigen Lösung nach längerem Stehen in der Kälte in grossen, wohlausgebildeten Krystallen gewonnen. Auch die Mutterlauge lieferte unter der Luftpumpe verdunstet, gewöhnlich bis auf den letzten Tropfen Krystalle, die sogar öfters die farbloseren und reineren waren.

Bei der Darstellung der Melilotsäure ist der unangenehmste Theil das langwierige und zeitraubende Ausziehen des Steinkleeextractes mit Aether. Ich habe mich vergeblich bemüht, einen kürzeren und bequemerem Weg aufzufinden, was mir aber deswegen nicht gelingen wollte, weil in dem Steinklee neben der Melilotsäure noch andere organische Säuren, theils in freiem, theils in gebundenem Zustande vorkommen, die nur auf die angegebene Weise getrennt werden konnten. Auch durch Ausziehen der Pflanze mit einer verdünnten Sodalösung in der Wärme, Fällen der filtrirten Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit Essigsäure durch Bleizucker, ward durch Auskochen des sehr voluminösen Bleiniederschlages mit Wasser kein günstiges Resultat erzielt, indem unter diesen Umständen das Filtrat selbst nach sehr langer Zeit kein melilotsaures Blei ausscheiden liefs.

Uebrigens ist nach der erwähnten Methode die Ausbeute nicht unbedeutend. 100 Pfund trockenes Kraut gaben ungefähr $1\frac{1}{2}$ bis 2 Unzen reiner Melilotsäure.

0,2564 Grm. lufttrockener Melilotsäure gaben 0,609 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₁₈	108	65,06	64,78
H ₁₀	10	6,00	6,23
O ₆	48	28,94	28,99
	166	100,00	100,00.

Die früher mitgetheilten Analysen der Melilotsäure zeigten immer einen kleinen Ueberschufs an Kohlenstoff, der wohl sicher durch eine geringe Beimengung von Cumarin veranlaßt worden war.

Die Eigenschaften der Melilotsäure, die schon in der erwähnten Abhandlung kurz angegeben wurden, will ich hier noch einmal präciser wiederholen.

Sie löst sich bei 18° C. in 20 Theilen Wasser; ihre Löslichkeit wächst aber bei zunehmender Temperatur so bedeutend, dafs sie schon bei 40° C. nur 0,918 Theile (also nicht ganz einen Theil) Wasser zur Lösung bedarf. In Alkohol und namentlich in Aether ist ihre Löslichkeit noch viel gröfser. Aus einer heifs gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie bei längerem Stehen in der Kälte in zollgrofsen, farblos durchsichtigen, spiefsigen, dem Arragonit ähnlichen Krystallen, die bei 82° C. schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Ihre Lösungen zeichnen sich durch eine stark saure Reaction aus; selbst die verdünntesten Lösungen färben noch blaues Lackmuspapier roth. Sie besitzt einen adstringirend sauren Geschmack und bei gewöhnlicher Temperatur einen honigartigen aromatischen Geruch, der bei gelindem Erwärmen dem des Steinklees ähnlich wird. Sie zersetzt die kohlen sauren Salze in der Kälte mit Leichtigkeit und löst in der Wärme Eisen und Zink unter rascher Wasserstoffentwicklung auf. Ueberschüssige Alkalien ertheilen einer Lösung der Melilotsäure bei auffallendem Lichte einen schwachen grünlichen Schein, der um so geringer erscheint, je reiner die Säure war. Beim mehrtägigen Stehen einer concentrirten Lösung der Melilotsäure in überschüssigem Ammoniak tritt allmählig, auch beim Abschlufs der Luft, eine indigblaue Färbung ein, die erst nach sehr langer Zeit ins Gelbliche oder Röthliche übergeht. Beim Erwärmen einer solchen ammoniakalischen

Lösung zeigt sich dagegen gleich eine röthliche oder rothe Färbung, wie überhaupt die Lösungen der Säure und die der Salze mit starker Basis eine Neigung besitzen, beim Concentriren in der Wärme sich röthlich zu färben. Bei vorsichtigem tropfenweisem Zusatz einer kalten wässerigen Lösung von Melilotsäure zu einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung entsteht eine bläuliche Färbung, die unter Ausscheidung eines gelblichen oder bräunlichen Niederschlags langsam verschwindet. Eisenchlorür ruft weder eine Farbenveränderung, noch einen Niederschlag hervor. Durch Bleichkalklösung wird eine Lösung der Melilotsäure in der Kälte gelb, in der Wärme roth gefärbt. — Mit Kali geschmolzen liefert die Melilotsäure unter Wasserstoffentwicklung Salicylsäure. Man stellt diesen Versuch am Besten so an, dafs man Melilotsäure mit concentrirter Kalilauge so lange eindampft, bis die Anfangs gelbe Farbe der geschmolzenen Masse verschwunden ist und dann noch etwas stärker erhitzt. Den Rückstand übergiefst man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und dann mit Aether. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten Krystalle in ziemlicher Menge aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser durch den Schmelzpunkt, der genau bei 159° C. lag, und durch die Reaction mit Eisenchlorid sicher und leicht als Salicylsäure erkannt werden konnten. Bei dieser Zersetzung entsteht zugleich Essigsäure. Jener Rückstand gab mit Schwefelsäure destillirt eine saure farblose Flüssigkeit, die etwas nach Holzessig roch, Spuren von Salicylsäure enthielt und die gewöhnlichen Reactionen auf Essigsäure zwar schwach, aber doch deutlich und charakteristisch zeigte.

Die Zersetzung der Melilotsäure durch Kali erfolgt demnach nach folgender Gleichung :



Anhydrid der Melilotsäure. — Erhitzt man Melilotsäure in einer Retorte, so destillirt ein ölartiger Körper nebst Wasser über, während nur Spuren von Kohle im Rückstand bleiben. Die ersten Partien, die übergehen, sind trübe und enthalten Wasser, das sich beim Stehen vom Oel absondert; die späteren, die besonders aufgefangen wurden, erscheinen hell und farblos. Das ganz zuletzt übergehende Oel ist mitunter röthlich oder selbst violett gefärbt. Das rectificirte farblose Oel reagirte vollkommen neutral, konnte aber selbst in einer Kältemischung nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Mit Wasser längere Zeit erwärmt löste es sich langsam auf und die nun stark sauer reagirende Flüssigkeit gab beim Verdunsten Krystalle, die alle Eigenschaften der Melilotsäure besaßen. Das Oel mußte also das Anhydrid der Melilotsäure enthalten und es entstand nur die Frage, ob ein oder zwei Atome Wasser aus der Melilotsäure ausgetreten seien.

0,419 Grm. Substanz gaben 1,0941 Kohlensäure und 0,2187 Wasser.

	gefunden	berechnet nach der Formel $C_{18}H_{10}O_8 - 1 HO$	berechnet nach der Formel $C_{18}H_{10}O_8 - 2 HO$
C	71,12	68,79	72,99
H	5,80	5,73	5,40
O	23,08	—	—
	<hr/> 100,00.		

Aus dieser Analyse ging hervor, daß die Melilotsäure zwar zwei Atome Wasser verloren hatte, daß aber das erhaltene Product noch wasserhaltig sei. Das Oel wurde deshalb nochmals über Chlorcalcium rectificirt und auch hier die ersten Portionen von den folgenden gesondert. Nunmehr erstarrte die Flüssigkeit unter der Luftpumpe nach einiger Zeit beinahe total zu einer Krystallmasse, die, wie die Analyse bewies, nach der Formel $C_{18}H_8O_4$ zusammengesetzt war.

0,2446 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,6526 Kohlensäure und 0,1218 Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₁₈	108	72,99	72,74
H ₈	8	5,40	5,53
O ₄	32	21,61	—
	148	100,00.	

Das Anhydrid der Melilotsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden, harten, großen, scheinbar rhombischen Tafeln, schmilzt schon bei 25° C. zu einem farblosen, das Licht stark brechenden Oel, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, und siedet unzersetzt bei 272° C. Bei gewöhnlicher Temperatur riecht es dem Cumarin, von dem es sich nur durch zwei Atome Wasserstoff unterscheidet, in hohem Grade ähnlich; bei höherer Temperatur entwickelt es einen sehr angenehmen Geruch, der an den des Zimmtöls und Nitrobenzols lebhaft erinnert. In Alkohol und Aether löst es sich zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit auf. In kaltem Wasser ist es unlöslich; beim raschen Kochen wird ein Theil gelöst, der sich beim Erkalten unter milchiger Trübung als farbloses Oel wieder ausscheidet. Bei längerem Erwärmen löst sich dagegen das Anhydrid unter Bildung von Melilotsäure in Wasser vollständig auf. Das Anhydrid zieht selbst, wenn es in geschmolzenem Zustande in nicht hermetisch verschlossenen Gefäßen längere Zeit aufbewahrt wird, Wasser aus der Luft an und verwandelt sich in krystallisirte Melilotsäure.

Die Melilotsäure besitzt aber auch umgekehrt eine große Neigung, selbst bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur Wasser auszuscheiden und sich in Anhydrid umzuwandeln. So tritt die Bildung von Anhydrid schon bei bloßem Schmelzen der Melilotsäure auf dem Wasserbade ein. Uebergießt man die längere Zeit geschmolzene Masse mit Wasser, so löst sich nur die unverändert gebliebene Melilotsäure auf, während das Anhydrid als Oel ungelöst zurückbleibt.

Salze der Melilotsäure. — Die Salze der Melilotsäure sind gewöhnlich leicht krystallisirbar. Die Alkali- und alkalischen Erdsalze reagiren schwach alkalisch, das Ammoniak-salz und die Salze der schweren Metalloxyde dagegen sauer. Die schwer löslichen wurden durch Doppelzersetzung, die leicht löslichen durch Behandeln der entsprechenden kohlen-sauren Salze oder der freien Basen mit Melilotsäure darge-stellt. Sie schmelzen meistens leicht, manche schon unter 100° C., und entwickeln bei höherer Temperatur Anhy-drid, das als Oel in einer Vorlage aufgefangen werden kann. Bei weiterem, sehr vorsichtigem Erhitzen färbt sich mitunter die geschmolzene Masse erst roth und dann prachtvoll violett. Das Anhydrid, das in dieser Periode der Zersetzung über-geht, ist dann roth oder violett gefärbt. Diese Erscheinung zeigt namentlich das Barytsalz. Bei stärkerem Glühen tritt totale Zersetzung des Salzes ein, es scheidet sich eine aufser-ordentlich schwer verbrennbare Kohle unter Freiwerden von Phenylsäure aus.

Es ist mir nicht gelungen, zweibasische Salze der Melilot-säure darzustellen; alle Salze, die ich untersucht habe, waren ohne Ausnahme einbasisch. Auch ist der auf gewöhnlichem Wege dargestellte Aether keine Aethersäure, sondern eine neutrale Aetherart. Ferner erzeugt sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid der Melilotsäure das Amid einer einbasischen Säure, ein Monamid. Die Melilotsäure ist demnach einbasisch, aber zweiatomig, und enthält, wie die meisten Säuren mit 6 Aeq. Sauerstoff, zwei ungleichwerthige typische Wasserstoffatome. Ihre Formel läfst sich nach der

typischen Schreibweise durch $C_{18} \overset{h}{\underset{H}{\text{H}_2}} O_3 \left\{ O_4 \right.$ ausdrücken, worin

das zweite Atom typischen Wasserstoffs, das durch Metalle nicht vertreten werden kann, mit h bezeichnet ist. Dasselbe

wird aber unzweifelhaft, obgleich ich bis jetzt in dieser Richtung keine Versuche angestellt habe, durch Alkohol- oder Säureradiale leicht ersetzt werden können.

Melilotsaures Kali. — Eine wässrige Lösung der Melilotsäure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt und der durch Eindampfen erhaltene Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. — Das melilotsaure Kali ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt aus einer wässrigen Lösung strahlig-blätterig, reagirt alkalisch und schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 125° C. Aus einer alkoholischen Lösung wird das Salz durch Aether, worin es unlöslich ist, als eine ölartige Schicht ausgeschieden, die in der Kälte mit Salzsäure versetzt zu einem krystallinischen Brei von Melilotsäure erstarrt. In dieser Beziehung verhält sich das melilotsaure Kali also gerade wie das phloretinsaure Kali.

I. 0,4242 Grm. geschmolzenes Salz gaben 0,1615 schwefelsaures Kali.

II. 0,385 Grm. Substanz gaben 0,1615 schwefelsaures Kali.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_{18}H_9O_6$	—	—	—
K	19,15	18,89	18,82.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, reagirt sauer und kann durch Neutralisiren der Melilotsäure mit Ammoniak und Verdunstenlassen der Lösung an der Luft leicht gewonnen werden.

Melilotsaurer Baryt. — Das Barytsalz wurde durch Sättigen der Melilotsäure mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Es stellt feine perlmutterartig-glasglänzende Nadeln dar, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, reagirt schwach alkalisch und enthält Krystallwasser, das bei 100° C. entweicht. Wird es jedoch zu lange bei dieser Temperatur erhitzt, so färbt es sich oberflächlich gelb und entläßt Anhydrid. Bei

stärkerem Erhitzen schmilzt es und zeigt später die eben erwähnte Farbenerscheinung.

I. 0,3376 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1427 kohlen-sauren Baryt.

II. 0,326 Grm. gaben 0,1372 kohlen-sauren Baryt.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_{15}H_9O_6$	—	—	—
Ba	29,36	29,40	29,26.

I. 0,418 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0455 Wasser.

II. 0,4535 Grm. verloren 0,0497 Wasser.

III. 0,5373 Grm. verloren 0,0546 Wasser.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
$C_{15}H_9BaO_6$	—	—	—	—
3 HO	10,36	10,36	10,95	10,16.

Eine concentrirte Lösung des melilotsauren Baryts giebt beim Kochen mit Barytwasser keinen Niederschlag, und es wird kein zweibasisches Salz, wie dies unter denselben Verhältnissen bei dem einbasischen salicylsauren und phlorentinsauren Baryt der Fall ist, ausgeschieden. Auch liefert die alkalische Lösung, nach dem Behandeln mit Kohlensäure, wieder das gewöhnliche einbasische Barytsalz. Das unter II. analysirte Salz war auf diese Weise gewonnen.

Melilotsaurer Kalk. — Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Melilotsäure mit Chlorcalcium, so scheidet sich der melilotsaure Kalk nach längerem Stehen in weissen, kugeligen Aggregaten von feinfaseriger radialer Structur ziemlich vollständig aus. War die Lösung sehr concentrirt, so tritt die Bildung eines Niederschlags sogleich ein. Das Kalksalz ist in Wasser und Alkohol in der Kälte kaum und in der Wärme nur schwierig löslich. In Essigsäure löst es sich dagegen beim Erwärmen leicht auf, und kann daraus unverändert wieder krystallisirt erhalten werden.

- I. 0,2846 Grm. Kalksalz, das bei 100° C. getrocknet war, gaben 0,0631 kohlen-sauren Kalk.
- II. 0,2464 Grm. aus Essigsäure krystallisirter melilotsaurer Kalk gaben 0,0665 kohlen-sauren Kalk.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_{18}H_9O_6$	—	—	—
Ca	10,81	10,76	10,79.

Der melilotsaure Kalk enthält kein Krystallwasser.

0,2162 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. nur 0,0011 an Gewicht.

Melilotsaure Magnesia. — Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Melilotsäure mit überschüssiger kohlen-saurer Magnesia wird mit der melilotsauren Magnesia zugleich eine kleine Menge kohlen-saurer Magnesia aufgelöst, die nach dem Eindampfen der Lösung beim Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser ungelöst zurückbleibt. Das Salz ist in Wasser leicht, etwas weniger leicht in Alkohol löslich, reagirt schwach alkalisch, und krystallisirt in schuppigen perlmutterglänzenden Krystallen, die sich fettartig anfühlen und leicht verwittern. Es enthält 4 Aeq. Krystallwasser, die bei 100° C. entweichen.

- I. 0,4706 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0,0526 Magnesia.
- II. 0,3392 Grm. gaben 0,0385 Magnesia.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_{18}H_9O_6$	—	—	—
Mg	11,80	11,17	11,35.

- I. 0,6157 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,1007 Wasser.
- II. 0,2811 Grm. verloren 0,0448 Wasser.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_{18}H_9MgO_6$	—	—	—
4HO	16,85	16,90	15,93.

Melilotsaures Zink wurde durch Kochen einer wässerigen Lösung von Melilotsäure mit überschüssigem Zinkoxyd in

rosettenförmigen Gruppierungen scheinbar quadratischer Tafeln erhalten, die theils glänzend durchsichtig und farblos, theils porcellanartig weiß erschienen. Auch die durchsichtigen Krystalle wurden mit der Zeit opak. Das Salz reagirt sauer, ist in kaltem Wasser nur wenig, in kochendem etwas leichter löslich. Es schmilzt schon unter 100° C. zu einem farblosen Oel. Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung erhält man deswegen bei einer gewissen Concentration das melilotsaure Zink in Oeltropfen ausgeschieden, die nach längerem Stehen krystallinisch erstarren. Es enthält 1 Aeq. Krystallwasser, das bei 100° C. weggeht.

0,3889 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,7375 Kohlensäure und 0,1692 Wasser.

0,4776 Grm. Substanz gaben 0,0941 Zinkoxyd.

berechnet nach der Formel

	$C_{18}H_9ZnO_6 + HO$		gefunden
C ₁₈	108	52,27	51,72
H ₁₀	10	4,85	4,83
Zn	32,6	15,78	15,50
O ₇	56	27,10	—
	206,6	100,00	

0,340 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,0136 Wasser.

	berechnet	gefunden
$C_{18}H_9ZnO_6$	—	—
HO	4,34	4,00.

0,2964 Grm. geschmolzenes Zinksalz gaben 0,0606 Zinkoxyd.

	berechnet	gefunden
$C_{18}H_9O_6$	—	—
Zn	16,49	16,43.

Melilotsaures Kupfer. — Wird eine mit kohlen-saurem Natron fast neutralisirte wässerige Lösung der Melilotsäure in der Kälte mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, so scheidet sich sogleich, wenn die Lösung concentrirt war, ein krystallinischer, spangrüner Niederschlag aus, der aber bei verdünnter Lösung erst nach längerem Stehen sich zeigt. Auch

bildet sich das melilotsaure Kupfer, wenn eine weingeistige Lösung der Melilotsäure mit kohlenurem oder reinem Kupferoxyd längere Zeit unter öfterem Schütteln in Berührung gebracht wird. • Die Lösung färbt sich mit der Zeit intensiv grün und durch Verdunsten des Weingeistes läßt sich daraus das Salz in Krystallen, die aber gewöhnlich Spuren von freier Melilotsäure enthalten, gewinnen. Bei der Darstellung dieses Salzes ist jede höhere Temperatur sorgfältig zu vermeiden, weil dasselbe in Lösungen schon bei schwachem Erwärmen leicht eine Zerlegung erfährt.

Das melilotsaure Kupfer stellt spangrüne, dem faserigen Malachit sehr ähnliche Aggregate mit radialer Anordnung oder Kugeln mit radial-faseriger Structur dar, ist in kaltem Wasser unlöslich, in Weingeist dagegen mit grüner Farbe leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer. Beim Kochen einer weingeistigen Lösung bildet sich ein weiß-bläulicher Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit wird fast farblos. Derselbe Niederschlag zeigt sich auch, wenn die wässrige Lösung bei der Darstellung des melilotsauren Kupfers nach der ersten Methode erwärmt wurde. Auch wird das Salz durch Aether, wenn derselbe vollkommen säurefrei war, schon bei gewöhnlicher Temperatur in dieser Weise zerlegt. Das Salz enthält 1 Aeq. Krystallwasser, das bei 100° C. ausgetrieben wird.

- I. 0,2966 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0,5955 Kohlensäure und 0,1234 Wasser.
 II. 0,8602 Grm. gaben 0,0723 Kupferoxyd.
 III. 0,280 Grm. nach der zweiten Methode dargestelltes Kupfersalz gaben 0,0552 Kupferoxyd.

	berechnet nach der Formel $C_{18}H_9CuO_8$		gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C_{18}	108	54,90	54,76	—	—
H_9	9	4,57	4,62	—	—
Cu	31,7	16,11	—	16,02	15,74
O_8	48	24,42	—	—	—
	196,7.				

0,4902 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. 0,0222 Wasser.

	berechnet	gefunden
$C_{18}H_9CuO_8$	—	—
HO	4,87	4,52.

Der durch Kochen einer weingeistigen Lösung des melilotsauren Kupfers erhaltene Niederschlag hinterließ nach einer Bestimmung 45,4 pC. Kupferoxyd, eine Zahl, die sich auf ein einfaches Verhältniß der Zusammensetzung nicht zurückführen läßt.

Melilotsaures Blei. — Eine wässrige Lösung von Melilotsäure wird durch neutrales und basisch-essigsaures Blei sogleich gefällt. Es bildet sich ein schwerer, weißer, krystallinischer Niederschlag, der in überschüssigem Bleiessig löslich ist. Bei Anwendung einer verdünnten Lösung von Melilotsäure wird dagegen durch neutrales essigsaures Blei erst nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag hervorgerufen, weshalb ich früher irrthümlicher Weise angab, daß die Melilotsäure durch dieses Reagens nicht gefällt werde. Das Bleisalz ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich; beim Kochen löst sich nur ein geringer Theil auf, der beim Erkalten in farblosen, flachprismatischen Krystallen sich wieder langsam, aber vollständig ausscheidet. In Aether ist es unlöslich, aber in Essigsäure leicht löslich und kann daraus wieder unverändert krystallisirt erhalten werden. Das Salz reagirt sauer und enthält kein Krystallwasser.

In der früheren Abhandlung sind die Analysen des melilotsauren Blei's, das durch Fällen der Melilotsäure mit Bleiessig erhalten worden war und die einen geringen Ueberschuß an Blei lieferten, mitgetheilt worden. Die hier folgenden Analysen sind mit einem Material angestellt, das durch Fällen einer concentrirten wässrigen Lösung der Melilotsäure mit neutralem essigsaurem Blei gewonnen ward.

- I. 0,332 Grm. gaben 0,4881 Kohlensäure und 0,1003 Wasser
 II. 0,492 Grm. gaben 0,2043 Bleioxyd.
 III. 0,413 Grm. gaben 0,1716 Bleioxyd.

	berechnet nach der Formel $C_{18}H_9PbO_6$		gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C_{18}	108,0	40,22	40,09	—	—
H_9	9,0	8,85	8,36	—	—
Pb	103,5	38,54	—	38,55	38,54
O_6	48,0	17,89	—	—	—
	268,5	100,00.			

Melilotsaures Silber wurde durch Fällen von melilotsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silber als ein voluminöser, weißer, käsiger Niederschlag erhalten. Da das Salz im feuchten Zustand gegen das Licht außerordentlich empfindlich ist, so müssen alle Operationen im Dunkeln vorgenommen werden. In Wasser und Alkohol ist es in der Kälte nur sehr wenig, in der Wärme etwas leichter löslich und kann beim Verdunsten dieser Lösungen in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert erhalten werden. Die Krystalle erscheinen aber fast immer durch reducirtes Silber grau gefärbt.

0,3021 Grm. Silbersalz gaben 0,4348 Kohlensäure und 0,0939 Wasser.

0,3076 Grm. gaben 0,1208 Silber.

	berechnet nach der Formel $C_{18}H_9AgO_6$		gefunden
	I.	II.	
C_{18}	108,0	39,52	39,25
H_9	9,0	3,29	3,45
Ag	108,0	39,52	39,27
O_6	48,0	27,67	—
	273,0	100,00.	

Eine wässrige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und ebenso von salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugt mit Melilotsäure einen weißen krystallinischen Niederschlag von *melilotsaurem Quecksilber-Oxydul oder Oxyd*, der sich aus

verdünnten Lösungen erst nach längerem Stehen ausscheidet. — Die Phloretinsäure verhält sich gegen diese Reagentien gerade so.

Der *Melilotsäure-Aethyläther* kann durch Einwirkung von Jodäthyl auf frisch gefälltes melilotsaures Silber erhalten werden. Die Zersetzung findet leicht, schon beim schwachen Erwärmen auf dem Wasserbade statt. Da das frisch gefällte Silbersalz sehr hydratisch ist, so scheidet sich der Aether unter einer Wasserschicht als ein ölartiger Körper aus. Auch melilotsaures Blei läßt sich zu diesem Zwecke verwenden; jedoch tritt hier die Einwirkung erst bei höherer Temperatur ein, so dafs man genöthigt ist, das Bleisalz mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren so lange auf einem Sandbade zu erhitzen, bis die gelbe Farbe des gebildeten Jodbleies die vollständige Umsetzung anzeigt.

Später fand ich, dafs die Aetherification der Melilotsäure aufserordentlich schnell und sehr vollständig herbeigeführt werden kann, wenn eine starke alkoholische Lösung dieser Säure unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht wird. Nach dem Erkalten der Mischung setzt man Wasser zu, filtrirt den ölartig ausgeschiedenen Aether ab, wäscht ihn auf dem Filter erst mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit Wasser aus, löst ihn hierauf in Alkohol und dampft die weingeistige Lösung auf dem Wasserbade zu einer syrupdicken wasserfreien Flüssigkeit ein. Bei niederer Temperatur erstarrt dann der Aether, gewöhnlich erst nach längerer Zeit, zu einer strahlig-blättrigen Masse, die durch Abpressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren gereinigt ward. Der melilotsaure Aethyläther krystallisirt aus einer ätherischen Lösung bei langsamen Verdunsten an der Luft in farblosen großen klinorhombischen Prismen, besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, aber feinen, zimmetartigen Geruch, entwickelt auf dem

Platinblech erhitzt einen reizenden, stechenden Dampf, reagirt neutral, schmilzt bei 34° C. und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, siedet bei 273° C. unzersetzt, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, dagegen unlöslich in kaltem Wasser; durch kochendes Wasser wird er in geringer Menge gelöst, beim Erkalten der Lösung scheidet sich derselbe in ölartigen Tropfen wieder aus. Der Aether erfährt durch Alkalien, namentlich in der Wärme, unter Entwicklung von Alkohol eine rasche Zerlegung. Seine Zusammensetzung entspricht

der Formel : $C_{12}^h H_8 O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{array} \right\} O_4$.

0,2683 Grm. Substanz gaben 0,1785 Wasser und 0,667 Kohlen-
säure.

	berechnet		gefunden
C ₂₂	132	68,04	67,80
H ₁₄	14	7,22	7,89
O ₆	48	24,74	—
	194	100,00.	

Bibrommelilotsäure. — Trockene, feinzerriebene Melilotsäure wurde mit Brom in kleinen Portionen bei gewöhnlicher Temperatur so lange unter ständigem Umrühren betropft, bis keine sichtbare Einwirkung mehr stattfand. Jedenfalls mußte zuletzt ein Ueberschufs von Brom vorhanden sein. Es entwickelte sich hierbei, indem die anfangs weiche taigartige Masse nach und nach wieder fest wurde, eine große Menge Bromwasserstoff. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Verdunstenlassen desselben an der Luft ward der fast weisse Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen und darauf in kochendem sehr verdünntem Weingeist gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich unter milchiger Trübung durchsichtige, farblose, glänzende Nadeln in großer Menge aus, die in der Regel, wenn bei der Darstellung ein Ueberschufs von Brom Anwendung gefunden hatte, vollkommen rein waren.

Die Bibrommelilotsäure ist in kaltem Wasser nicht, in kochendem nur wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln wieder vollständig aus. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Sie reagirt stark sauer, schmilzt bei 115° C. und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Auch läßt sie sich ohne Zersetzung destilliren.

0,5592 Grm. unter der Luftpumpe getrockneter Substanz gaben 0,1324 Wasser und 0,679 Kohlensäure.

0,5421 Grm. Substanz gaben 0,6328 Bromsilber.

	berechnet nach der Formel $C_{18}H_8Br_2O_6$		gefunden
C_{18}	108	33,33	33,11
H_8	8	2,46	2,63
Br_2	160	49,35	49,67
O_6	48	14,86	—
	<hr/>	<hr/>	
	324	100,00.	

Bibrommelilotsaurer Baryt wurde durch Kochen von kohlen-saurem Baryt mit einer wässerigen Lösung von Bibrommelilotsäure in stark seideglänzenden Nadeln gewonnen. Er löst sich in kaltem Wasser nur wenig, leichter in kochendem; sehr leicht in warmem Alkohol. Das Salz reagirt neutral, enthält Krystallwasser, das bei 100° C. weggeht.

0,261 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,0776 schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
$C_{18}H_7Br_2O_6$	—	—
Ba	17,49	17,48
	<hr/>	
	100,00.	

0,292 Grm. lufttrockener Krystalle verloren bei 100° C. 0,031 Wasser.

$C_{18}H_7Br_2BaO_6$	—	—
5 HO	10,30	10,61.

Binotromelilotsäure. — Uebergießt man Melilotsäure in der Kälte mit ungefähr dem sechsfachen Volum Salpeter-

säure von 1,2 spec. Gew., so löst sich dieselbe Anfangs mit dunkelrother Farbe auf, ohne dafs dabei eine besondere Wärmeentwicklung oder Bildung von rothen Dämpfen bemerkbar würde, und es scheiden sich nach längerem Stehen gelbe oder gelbrothe Krystalle aus der Flüssigkeit aus. Kocht man dagegen die Melilotsäure mit concentrirter Salpetersäure, wobei ein grofser Ueberschufs der letzteren vermieden werden mufs, so lange, bis die heftige Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen nachläfst und die Anfangs dunkelrothe Farbe der Lösung in eine hellgelbe übergeht, so krystallisirt die Nitroverbindung nach dem Erkalten in blafs gelben, mitunter fast farblosen Krystallen aus. Rauchende Salpetersäure bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaction dieselbe Umwandlung.

Nach der ersten Methode ist die Ausbeute zwar eine gröfsere, aber die Krystalle sind weniger rein; nach der zweiten Methode findet sich dagegen eine reichliche Menge Oxalsäure in der Mutterlauge, die um so gröfser ist, je concentrirter die Salpetersäure war und je länger die Einwirkung dauerte.

Die gewonnenen Krystalle wurden nach dem Abpressen erst aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Binitromelilotsäure ist in kaltem Wasser nur wenig mit gelber Farbe löslich; in kochendem löst sie sich etwas leichter und scheidet sich beim Erkalten ziemlich vollständig in nadelförmigen Krystallen wieder aus. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie in stark glänzenden, scheinbar orthorhombischen Prismen. Die Farbe der Krystalle ist eine honiggelbe, mit einem Stich ins Hyacinthrothe, wenn zu ihrer Darstellung verdünnte Salpetersäure verwendet wurde, dagegen eine stroh- oder schwefelgelbe bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure. Die Nitromelilotsäure, die ich früher für Pikrinsäure hielt, färbt organische Stoffe eben so

intensiv wie letztere. Sie schmeckt anfangs schwach adstringirend, zuletzt bitter, löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe, verpufft nicht, schmilzt bei 155° C. und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Auch läßt sie sich zwischen zwei Uhrgläsern größtentheils unzersetzt verflüchtigen. Das gelbe ölige Destillat krystallisirt nach einiger Zeit wieder vollständig. Die Salze der Nitromelilotsäure sind meistens gelb oder roth von Farbe, krystallinisch und in Wasser schwer löslich. So giebt die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Binitromelilotsäure mit Chlorbaryum, namentlich beim Erwärmen, einen zinnoberrothen, mit essigsauerm Blei einen gelben, mit Chlorcalcium und salpetersauerm Silber einen gelbrothen krystallinischen Niederschlag. Die Salze verpuffen beim Erhitzen.

Ich habe die Binitromelilotsäure, trotz wiederholten Umkrystallisirens, nicht in absolut chemisch reinem Zustande erhalten können. Die Analysen zeigten immer einen kleinen Ueberschufs an Kohlenstoff. Wahrscheinlich haftete derselben eine geringe Menge Mononitromelilotsäure, die sich Anfangs gebildet haben mochte, an und die durch bloßes Umkrystallisiren nicht zu entfernen war. Auch die Salze, die ich untersucht habe, zeigten, dem entsprechend, einen geringeren Gehalt an Basis.

I. 0,3851 Grm. durch concentrirte Salpetersäure dargestellter Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1163 Wasser und 0,6062 Kohlensäure.

II. 0,2571 Grm. Substanz, durch verdünnte Salpetersäure erhalten, gaben 0,0813 Wasser und 0,4055 Kohlensäure.

	berechnet nach der		gefunden	
	Formel $C_{18}H_8X_2O_6$		I.	II.
C ₁₈	108	42,18	42,93	43,00
H ₈	8	3,12	3,35	3,51
N ₂	28	10,93	—	—
O ₁₄	112	43,77	—	—
	256	100,00.		

0,3021 Grm. binitromelilotsaurer Baryt, bei 120° C. getrocknet, gaben 0,1721 schwefelsauren Baryt = 33,50 pC. Baryum. Diese Zahl könnte der Formel $C_{18}H_6X_2Ba_2O_6 + 2 \text{ aq.}$ entsprechen, die 33,76 pC. Baryum verlangt.

Das Silbersalz gab mir in einem Fall 42,0 pC., in einem andern Falle 43,2 pC. Silber. Nach der Formel $C_{18}H_6X_2Ag_2O_6$ müßten aber 45,9 pC. gefunden werden.

Amid der Melilotsäure. — Uebergießt man das Anhydrid der Melilotsäure in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak, so löst sich dasselbe langsam auf und beim Verdunsten an der Luft scheiden sich feine, stark seidenglänzende, lange Nadeln ab. Dieselbe Verbindung wird auch durch längeres Einwirken einer concentrirten Ammoniakflüssigkeit auf den melilotsauren Aethyläther erhalten. Die Krystalle reagiren neutral, sind wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, und werden auch von Weingeist und Aether leicht gelöst. Das Amid schmilzt bei 70° C. und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim Erhitzen zerfällt es in Ammoniak und in Anhydrid. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. Durch Säuren und Alkalien wird es in der Wärme leicht zerlegt.

0,3457 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,2154 Wasser und 0,8286 Kohlensäure.

0,2415 Grm. Substanz gaben 0,3077 Platinsalmiak.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{18}H_6O_2 \left. \begin{array}{l} h \\ N \end{array} \right\} O_2$, die in 100

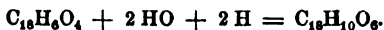
Theilen giebt :

	berechnet		gefunden
C ₁₈	108	65,46	65,36
H ₁₁	11	6,66	6,92
N	14	8,48	8,00
O ₄	32	19,40	—
	165	100,00.	

Bekanntlich existiren viele organische Substanzen, die nach der empirischen Formel $C_{18}H_{10}O_6$ zusammengesetzt sind. Erst kürzlich haben Ladenburg und Fitz *) nicht weniger als zwölf solcher Körper zusammengezählt, wozu aber noch die Melilotsäure und die Tropasäure **) zu rechnen sind. Die dahin gehörige Phloretinsäure, die von Hlasiwetz ***), dem Entdecker derselben, in sehr umfassender und gründlicher Weise studirt ward, zeigt mit der Melilotsäure in vieler Beziehung eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit. Diese tritt namentlich bei den Substitutionsproducten sehr deutlich hervor. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von der Melilotsäure durch ihren Schmelzpunkt, der bei 128 bis 130° C. liegt, durch ihre Geruchlosigkeit, durch die Löslichkeit ihres Kalk- und Bleisalzes, durch die Fähigkeit einzelne zweibasische Salze zu bilden, und vor allen Dingen durch die Eigenschaft, in Verbindung mit Baryt bei der trockenen Destillation in Kohlensäure und ein mit der Phenylsäure homologes Oel zu zerfallen. Die Phloretinsäure muß demnach als eine mit der Salicylsäure wirklich homologe Säure betrachtet werden.

Künstliche Darstellung der Melilotsäure aus Cumarin.

Nachdem die Formel der Melilotsäure festgestellt war, drängte sich von selbst die Vermuthung auf, daß in dem Steinklee die Melilotsäure aus dem Cumarin entstanden sein dürfte. Durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser konnte das Cumarin in Cumarsäure und durch Addition von 2 Aeq. Wasserstoff die Cumarsäure in Melilotsäure übergeführt worden sein :



*) Annalen d. Chem. u. Pharm. CXLI, 254.

**) Daselbst CXXXVIII, 283.

***) Daselbst OII, 145.

Von dieser Idee ausgehend löste ich das Cumarin Anfangs in Kalilauge und brachte unter schwachem Erwärmen von Zeit zu Zeit Natriumamalgam hinzu. Die Entwicklung von Wasserstoffgas war hierbei ziemlich heftig, aber selbst nach längerem Einwirken hatte das Cumarin in der kalischen Lösung keine Veränderung erfahren. Ich konnte dasselbe vollständig und unzersetzt wieder ausscheiden. Ich versuchte sodann in einer wässerigen Lösung diese Umwandlung herbeizuführen, was mir auch in überraschend leichter Weise gelang.

Uebergießt man nämlich Cumarin mit vielem Wasser, dem man, um die Löslichkeit des Cumarins zu erhöhen, etwas Weingeist zusetzen kann, und bringt bei einer Temperatur von 40 bis 60° C. Natriumamalgam (1 Th. Natrium und wenigstens 100 Th. Quecksilber) in nicht zu großer Menge hinzu, so wird das Cumarin nach und nach theilweise in Melilotsäure umgewandelt. Die Anfangs stark alkalische Reaction der Lösung wird in Folge dessen immer schwächer und verschwindet beinahe zuletzt. Erst jetzt darf mit dem weiteren Zusatz von Natriumamalgam fortgefahren werden, weil nur dann ein sicherer Erfolg zu erwarten steht, wenn der Process recht langsam geleitet wird. Bei einem großen Ueberschuss von Natriumamalgam würde gleich eine zu concentrirte alkalische Lösung entstehen, die, wie aus dem vorhergehenden Versuche ersichtlich ist, die beabsichtigte Umwandlung nur hindert. Nach mehreren Tagen ist bei so fortgesetzter Behandlung das Cumarin vollständig oder beinahe vollständig verschwunden. Die Lösung wird dann mit Essigsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade concentrirt, wo über Nacht gewöhnlich Krystalle von Cumarin sich ausscheiden. Nach dem Entfernen derselben fällt man die Lösung mit essigsauerm Blei, filtrirt ab, kocht den Bleiniederschlag so lange mit Wasser aus, als sich noch

etwas löst, und läßt aus dem heißen Filtrat das melilotsaure Blei auskrystallisiren. Das erhaltene Bleisalz wurde erst mit Aether, um das anhaftende Cumarin zu entfernen, ausgekocht und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die aus der wässerigen Lösung gewonnenen Krystalle zeigten genau und vollständig alle Eigenschaften der Melilotsäure, deren Identität auch durch die folgenden Analysen bewiesen ward.

0,2826 Grm. künstlich dargestellter Melilotsäure gaben 0,6728 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

	berechnet	gefunden
C ₁₈	65,06	64,88
H ₁₀	6,00	6,36
O ₆	28,94	—
	<hr/> 100,00.	

0,252 Grm. Kalksalz gaben 0,0688 kohlen-sauren Kalk.

	berechnet	gefunden
C ₁₈ H ₉ O ₆	—	—
Ca	10,81	10,92.

0,6566 Grm. Bleisalz gaben 0,271 Bleioxyd.

	berechnet	gefunden
C ₁₈ H ₉ O ₆	—	—
Pb	38,54	38,31.

Nach dem ganzen Vorgang mußte sich aber in einer gewissen Periode des Processes hierbei Cumarsäure gebildet haben. In der That bestand der beim Auskochen mit Wasser unlöslich gebliebene geringe Bleiniederschlag zum größten Theil aus cumarsaurem Blei. Auch machte ich die Beobachtung, dafs, wenn bei der künstlichen Darstellung der Melilotsäure die Temperatur der Flüssigkeit etwas zu stark erhöht wurde, ein Körper sich ausschied, der in Wasser und Aether unlöslich war, und der später als ein Umsetzungs-product der Cumarsäure von mir erkannt wurde. Eben so habe ich in dem Steinklee die Cumarsäure unzweifelhaft nachweisen können.

Der Procefs der Bildung der Melilotsäure ist also vollkommen klar und durchsichtig. Wo Cumarin in einer Pflanze

vorkommt, kann unter Umständen auch Cumarsäure auftreten, und die Melilotsäure selbst ist demnach, wie ich schon früher vermuthet hatte, nichts anderes als Hydrocumarsäure.

Durch dieses Auftreten der Cumarsäure wurde ich veranlaßt, diese noch so wenig gekannte Säure einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, deren Resultate ich in einer andern Abhandlung niederlegen werde.

Ueber die unterjodige Säure und ihre directen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen; von *E. Lippmann* *).

Die Einwirkung der wasserfreien unterchlorigen Säure auf organische Substanzen ist durch Schützenberger untersucht worden. Bei seinen Versuchen darüber, wie diese Säure sich zu anderen wasserfreien Säuren verhält, fand er, daß sich hierbei, durch doppelte Zersetzung, gemischte Anhydride bilden, wie z. B. das essigsaure Chlor. Ich habe vor Kurzem, gemeinsam mit ihm, gezeigt, daß das essigsaure Chlor sich direct mit nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen vereinigt, wie z. B. mit dem Aethylen unter Bildung von Acetochlorwasserstoffsäure-Glycoläther.

Es schien mir Interesse zu bieten, die Einwirkung der wasserfreien unterchlorigen Säure auf die Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, namentlich da man noch keine analogen Fälle beobachtet hat. Carius sagt in seiner Arbeit über das Un-

*) Compt. rend. LXIII, 968.

terchlorigsäurehydrat, dafs die Kohlenwasserstoffe durch die wasserfreie unterchlorige Säure lebhaft angegriffen und verkohlt werden.

Der Umstand, dafs das Arbeiten mit gröfseren Mengen wasserfreier unterchloriger Säure gefährlich ist, veranlafste mich zu Versuchen über die Bildung der unterjodigen Säure. Ich will zunächst die Bildung des Hydrates dieser Säure und die Addition desselben zu dem Amylen beschreiben. Das Jod wirkt bei Gegenwart von Wasser nicht auf das Quecksilberoxyd ein, aber wenn man Amylen zusetzt und schüttelt, so verschwindet es sofort unter Bildung von Jodquecksilber. Zugleich bildet sich unterjodige Säure, welche sich direct mit dem Amylen zu einem Jodhydrin vereinigt, das specifisch schwerer ist als Wasser und sich bei der Destillation zersetzt. Behandelt man dieses Jodhydrin mit essigsauerm Silber, so bilden sich Essigsäure, Jodsilber und Amylenoxyd, welches zwischen 95 und 100° siedet. Bringt man Jod, Quecksilberoxyd und Amylen in wasserfreiem Alkohol zusammen, so verschwindet das Jod unter Bildung von Jodquecksilber und einer in Lösung gehenden jodhaltigen Verbindung. Diese Verbindung ist in diesem Falle ein Gemische verschiedener Jodhydrine, welche nur im leeren Raume destillirt werden können. Ich habe in dieser Weise ein Jodhydrin erhalten,

dessen Zusammensetzung der Formel $\left\{ \begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} \ominus J$ entsprach :

	berechnet	gefunden	
C	46,1	46,0	46,2
H	8,0	8,3	8,4
J	40,7	41,0	
⊖	5,1	—	
	<hr/> 99,9.		

Eine zweite Portion, welche nicht destillirt worden war, gab mit essigsauerm Silber ein Gemische von Essigsäure-

Verbindungen des Amylens und Amylenoxyd, welches ich durch fractionirte Destillation zerlegen konnte. Bei 150° ging ein Product über, dessen Analyse zu der Formel



	berechnet	gefunden
C	68,8	68,4
H	11,4	11,7.

Bei 165° habe ich das Hauptproduct aufgesammelt, dessen Analyse der Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ entsprechende Zahlen ergab :

	berechnet	gefunden
C	62,0	61,9
H	10,8	10,4.

Als dieses Product mit Jodwasserstoffsäure auf 150° erhitzt wurde, bildeten sich Aethyljodür und Amyljodür, was beweist, dafs allerdings Aethyl in dieser Verbindung enthalten ist.

Bringt man Jod mit Quecksilberoxyd und Alkohol zusammen, so bilden sich sehr langsam Jodquecksilber und jodsaures Quecksilber. Nur wenn die unterjodige Säure augenblicklich fixirt werden kann, entsteht kein jodsaures Quecksilber.

Löst man Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Amylen in Chloroform auf, so bildet sich ein Additionsproduct der unterjodigen Säure mit dem letzteren Körper. Dieses Product ist ein sehr schweres Oel, welches sich schon unterhalb 100° vollständig spaltet; mit essigsauerm Silber behandelt giebt es eine Essigsäure-Verbindung, die bei 130° siedet und wahrscheinlich ein Derivat des Amyl- oder des Diamylglycerins ist. Ich suche diesen Körper rein zu erhalten und werde, was er mir an Resultaten ergiebt, bald mittheilen und zugleich zu beweisen suchen, dafs dieses Ver-

fahren auch zur Bildung der Jodhydrine anderer nicht gesättigter Kohlenwasserstoffe angewendet werden kann.

=====
 .
 Notiz über einige Goldverbindungen;
 von Dr. L. Darmstaedter.
 ———

Ich habe bei der Analyse einiger Golddoppelchloride Resultate erhalten, welche mit den von Johnston *) angegebenen nicht übereinstimmen.

Kaliumgoldchlorid bildet dünne sechsseitige Tafeln oder gut ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems von der Form $\infty P. \infty \overset{\circ}{P} \infty . 0 P$.

	=	beobachtet
$\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Durchschnitt		<u>98° 20'</u>
$\infty P : \infty \overset{\circ}{P} \infty$		= 131° 5'
$\infty \overset{\circ}{P} \infty : 0 P$		= 90° 0'

Die Zusammensetzung ist $AuCl_3, KCl + 4 aq. :$

	berechnet		gefunden
$AuCl_3$	<u>302,5</u>	<u>78,23</u>	72,92
KCl	74,6	18,06	18,27
4 aq.	36,0	8,71	8,81
	<hr style="width: 100%;"/>	<hr style="width: 100%;"/>	
	418,1	100,00.	

Das Salz verliert sein Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium und Schwefelsäure.

Ammoniumgoldchlorid bildet Krystalle von der Form des obigen Salzes, jedoch mit ganz verschiedenen Winkeln :

*) N. Edinb. Journ. of Science N. S. III, 131 u. 288 ff.

	beobachtet
$\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Durchschnitt	= 126° 18'
$\infty P : \infty \overset{\circ}{P} \infty$	= 116° 34'
$\infty \overset{\circ}{P} \infty : 0 P$	= 90° 0'

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist $\text{AuCl}_3, \text{NH}_4\text{Cl} + 6 \text{ aq. } *$):

	berechnet		
AuCl_3	302,5	73,77	73,69
NH_4Cl	53,5	13,06	13,59
6 aq.	54,0	13,17	12,72
	410,0	100,00.	

Heidelberg, im März 1867.

*) In seiner schon oben citirten Abhandlung spricht Johnston von einer Mittheilung Dr. Forchhammer's an ihn, wonach Chlorgoldammonium ungefähr 13 pC. Wasser und 48,1 pC. Gold enthielte, was also vollständig mit dem von mir beschriebenen Salze übereinstimmen würde.

Es gelang mir nicht, das von Johnston beschriebene Salz $\text{AuCl}_3, \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{ aq.}$ darzustellen.

‡



Ausgegeben den 27. Juni 1867.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

V. Supplementbandes zweites Heft.

Ueber die Molecularvolumina chemischer Verbindungen; von *Lothar Meyer*.

Die Constanten, von welchen die physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen abhängen, sind sehr häufig der unmittelbaren Beobachtung nicht zugänglich. Gewöhnlich erfordert ihre vollständige Bestimmung noch irgend eine hypothetische, also willkürliche und nicht erwiesene Annahme. Ist dieses der Fall, so behält die Bestimmung, wie viel auch für ihre Richtigkeit sprechen möge, immer eine gewisse Unsicherheit. Diese wird erheblich gemindert; wenn es gelingt, für eine und dieselbe Constante auf mehreren ganz verschiedenen Wegen denselben Werth herzuleiten. Erst durch eine solche Herleitung nach verschiedenen Methoden pflegt die allgemeine Anerkennung gewonnen zu werden; ohne sie haben die gediegensten Ansichten oft lange Zeit der ihnen später zu Theil gewordenen Geltung entbehren müssen. So ist z. B. die Avogadro'sche Bestimmung der Moleculargewichte gasförmiger Körper, obschon alles für und nichts gegen sie zu sprechen schien, doch so gut wie unbeachtet geblieben, bis die Entwicklung der organischen Chemie fast ein halbes Jahrhundert später zur Annahme

derselben Werthe der Moleculargewichte führte, welche auch Avogadro ermittelt hatte.

Die Bestimmung der Molecularvolumina flüssiger Verbindungen, wie sie H. Kopp gegeben hat, scheint mir zwar einer Bestätigung nicht zu bedürfen, zumal sie meist unmittelbar der Ausdruck der Beobachtungen ist. Indessen halte ich es doch nicht aller Beachtung unwerth, dafs diese Molecularvolumina sich auch noch auf andere Weise ermitteln lassen, und ihre so ermittelten Werthe mit den von Kopp bestimmten, so viel zu erwarten war, überein kommen.

Diese Bestimmung ist u. a. möglich durch die Beobachtung der Reibung der Gase. Die vorhandenen Beobachtungen und theoretischen Arbeiten gestatten dieselbe bereits für neunzehn verschiedene Stoffe.

Bekanntlich ist von allen bis jetzt über das Wesen des Gaszustandes aufgestellten Ansichten gegenwärtig nur eine einzige mit allen bekannten Thatsachen vollkommen im Einklange, und zwar nur die, welche man neuerdings als die „Theorie der molecularen Stöße“ bezeichnet hat *). Das Wesentliche dieser alten, aber erst in neuerer Zeit vollständiger ausgebildeten Theorie **) besteht in der Annahme, dafs im Gaszustande die Körper durch die ihnen als Wärme mitgetheilte Bewegung in sehr kleine materielle Theilchen, sogenannte Molekeln oder Molecule, aufgelöst seien, und dafs diesen räumlich von einander isolirten kleinen Massentheilchen sehr rasche geradlinig fortschreitende Bewegungen zukommen.

*) Oskar Emil Meyer, über die innere Reibung der Gase, Pogg. Ann. 1865, CXXV, 178. Der Ausdruck ist eine freie Uebersetzung des englischen „starting molecules“ (Maxwell, Phil. Mag. [4] 1860, Vol. XIX, p. 20).

**) Ueber die Geschichte dieser Theorie siehe Gehler's phys. Wörterbuch Bd. IV, Abtheil. 2, S. 1049; Clausius, Pogg. Ann. CXV, 2.

Nach dieser Ansicht eilt jedes Theilchen mit der ihm mitgetheilten Geschwindigkeit geradlinig fort, bis es auf ein anderes Theilchen oder sonst ein Hinderniß stößt, von dem es in der Regel zurückprallt oder abgelenkt mit mehr oder weniger veränderter Richtung und Geschwindigkeit seiner Bewegung. Der Druck des Gases ist die Summe aller Stöße, mit welchen seine Theilchen auf den Körper treffen, welcher den Druck erleidet. Aus der Größe dieses Druckes hat man für die den Theilchen zukommenden, im Einzelnen sehr verschiedenen Geschwindigkeiten Mittelwerthe in absolutem Mafse berechnen können^{*)}. Dieselben sind proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, und für gleiche Temperatur bei verschiedenen Gasen umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Moleculargewichten. Für die meisten Gase beträgt bei mittlerer Temperatur die Geschwindigkeit der geradlinig fortschreitenden Bewegung

*) Joule, Mem. of Manch. Soc. [2] Vol. IX, p. 118, 1851, auch abgedruckt: Phil. Mag. [4] 1857, Vol. XIV; Clausius, Pogg. Ann. 1857, C, 377. O. E. Meyer, de gasorum theoria, Vratisl. 1866, p. 14. [Da mein Bruder mir gestattet, die vorliegende Abhandlung vor dem Abdrucke zu lesen, so erlaube ich mir, die mir dadurch gebotene Gelegenheit zu benutzen, um ein in der citirten Dissertation gegen Herrn Clausius begangenes Unrecht zurückzunehmen. Ich habe in derselben (S. 14) behauptet, die von ihm und Herrn Joule berechneten Mittelwerthe der molecularen Geschwindigkeiten seien nicht ganz genau. Diese Behauptung ist, wie ich aus einer freundlichen brieflichen Mittheilung des Herrn Clausius erfahren habe, unrichtig. Es hätte statt dessen heißen sollen, daß jene Zahlen nicht arithmetische Mittelwerthe, sondern, wie Clausius (Pogg. Ann. C, 372) ganz richtig angiebt, „so gewählt sind, daß die lebendige Kraft aller Molecule bei der mittleren Geschwindigkeit dieselbe ist, wie bei den wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten.“ Clausius' Zahlen sind also die Quadratwurzeln aus den arithmetischen Mittelwerthen der Quadrate der Geschwindigkeiten; die von mir berechneten Zahlen dagegen sind die arithmetischen Mittelwerthe der Geschwindigkeiten selber.]

O. E. Meyer.]

einige hundert, für das Wasserstoffgas erheblich über tausend Meter in der Secunde.

Es ist aber, wie die nähere Entwicklung der Theorie und ihre Vergleichung mit der Beobachtung ergeben hat, unter den gewöhnlichen Verhältnissen den Theilchen nicht verstattet, so große Strecken ungehindert zu durchlaufen. Vielmehr stören sie sich gegenseitig, indem sie sich begegnen und sich stoßen, in so hohem Grade, daß ihre Bahnen, trotz der großen Geschwindigkeiten, nur auf sehr kleine Entfernungen geradlinig und stetig verlaufen. Es ist zwar der Raum, welchen die Theilchen mit ihrer Masse wirklich erfüllen, sehr klein gegen den leeren zwischen ihnen befindlichen Raum; aber aus verschiedenen Eigenschaften der Gase ergibt sich, daß die Anzahl der bei mäßigem Drucke in einem endlichen Raume enthaltenen Theilchen so über alle Vorstellung groß sein muß, daß äußerst selten eines derselben irgend erhebliche Strecken durchläuft, ohne auf ein anderes Theilchen zu treffen und in Folge des Zusammenstoßes seine Bewegungsrichtung zu ändern.

Man hat den Mittelwerth der Wege, welche die Theilchen durchlaufen ohne mit anderen zusammenzutreffen, die „mittlere Weglänge“ derselben genannt *). Die Größe derselben ist zwar noch nicht sehr genau ermittelt; aber so viel ist nachgewiesen worden, daß sie ungefähr von der Ordnung solcher Längen ist, welche wir mit den stärksten Vergrößerungsmitteln noch gerade unserem Auge wahrnehmbar machen können. Für atmosphärische Luft beim Drucke einer Atmosphäre und der Temperatur des Gefrierpunktes beträgt sie etwa den zehntausendsten Theil eines Millimeters **).

*) Clausius, Pogg. Ann. 1858, CV, 239 ff.

***) Maxwell, Phil. Mag. [4] 1860, Vol. XIX, p. 32; Clausius, Pogg. Ann. 1862, CXV, 58; O. E. Meyer, Pogg. Ann. 1865, CXXV, 597.

Die Dimensionen der Theilchen selbst müssen fast verschwindend klein sein gegen diese mittlere Weglänge, folglich viel kleiner als alles, was unserer Sinnesempfindung zugänglich ist.

Diese Dimensionen der Theilchen lassen sich bis jetzt noch nicht wie deren Geschwindigkeiten nach absolutem Maafse ermitteln; relativ aber kann man sie bestimmen, indem man alle Gase mit irgend einem willkürlich ausgewählten vergleicht und durch die Dimensionen seiner Theilchen die aller übrigen ausdrückt. In dieser Weise läfst sich die relative Gröfse der Theilchen auf verschiedenen Wegen ermitteln.

Es ist aus dem oben Gesagten ersichtlich, dafs jede Aenderung der Bewegungen der Theilchen, welche an irgend einer Stelle des von einem Gase erfüllten Raumes eintritt, sich durch den ganzen Raum verbreiten mufs. Wird z. B. durch Zuführung von Wärme an einer Stelle die Bewegung gesteigert, so verbreitet und vertheilt sich diese gesteigerte Bewegung durch das ganze Gas, weil die lebhafter bewegten Theilchen nicht nur ihren Ort wechseln, sondern auch ihre Bewegung durch die häufigen Zusammenstöße mit anderen auf diese übertragen. Diese Verbreitung und Uebertragung der Bewegung geschieht um so rascher und erstreckt sich in gleichen Zeiten um so weiter, je gröfser die Geschwindigkeiten der Theilchen und je bedeutender ihre Weglängen sind. Letztere hängen unmittelbar ab von den Dimensionen der Theilchen; denn es ist ersichtlich, dafs ein Theilchen um so mehr Aussicht haben wird mit den ihm begegnenden Theilchen zusammenzustofsen, je gröfser beide sind. Theilchen von sehr kleinen Dimensionen werden öfter an einander vorbei gleiten und daher gröfsere Weglängen ohne Zusammenstofs zurücklegen, als solche von gröfseren Dimensionen. In Gasen mit sehr kleinen Theilchen wird sich daher irgend

eine Aenderung der Bewegung schneller verbreiten und ausgleichen, als in solchen, deren Theilchen gröfser sind. Man ersieht hieraus, wie aus mancherlei Bewegungserscheinungen der Gase, z. B. aus ihrer Wärmeleitungsfähigkeit, der Aenderung ihrer Geschwindigkeit durch Reibung u. dergl. m., ein Schlufs auf die Gröfse ihrer Theilchen möglich ist.

Die Beobachtungen sind auf allen diesen Gebieten noch sehr unvollständig. Nur über die Reibung der Gase liegt eine Anzahl von Bestimmungen vor, welche einen Schlufs auf die Gröfse der Theilchen einer Anzahl von Gasen gestatten.

Nach der Theorie der Reibung *) ist der Reibungscoëfficient **)

$$\eta = \frac{mu}{4\pi s^2}, \quad (1)$$

wo m die Masse eines Theilchens, u seine Geschwindigkeit, s seinen Durchmesser (das Theilchen kugelförmig gedacht ***) und π die bekannte Zahl 3,14.., das Verhältnifs des Umfanges zum Durchmesser des Kreises bezeichnet.

Die Werthe des Reibungscoëfficienten η sind für neunzehn verschiedene Gase aus den empirischen Bestimmungen von Th. Graham †) berechnet worden ††). Sie sind proportional den Zeiten, deren unter gleichen Umständen gleiche

*) Maxwell, Phil. Mag. [4] 1860, Vol. XIX, p. 31; siehe auch Pogg. Ann. 1865, CXXV, 597.

**) Ueber die Bedeutung dieser Constante siehe Hagenbach, Pogg. Ann. 1860, CIX, 400 u. 401; O. E. Meyer, daselbst 1861, CXIII, 70.

***) Nimmt man an, dafs die Theilchen schon auf einander einwirken, ehe sie sich unmittelbar berühren, so ist s nicht der Durchmesser des Theilchens selbst, sondern der seiner Wirkungssphäre.

†) On the motion of gases, Lond. phil. Trans. f. 1846, p. 573; f. 1849, p. 349.

††) Ueber die Strömung der Gase durch Capillarröhren; von O. E. Meyer, Pogg. Ann. 1866, CXXVII, 253.

Masse verschiedener Gase bedürfen, um eine enge lange Röhre zu durchströmen, den von Graham sogenannten Transpirationszeiten.

Mit alleiniger Ausnahme der Masse m eines Theilchens sind demnach alle Data in absolutem Masse bekannt, welche zur Bestimmung des von einem Theilchen eingenommenen Raumes erfordert werden. Wir erhalten für das Volumen V eines Theilchens, d. h. den Raum, welchen seine Masse erfüllt, den Ausdruck

$$V = \frac{4}{3} \pi s^3 = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{1}{\pi} \left(\frac{mu}{\eta} \right)^3} \quad (2)$$

Für gleiche Temperatur ist aber die lebendige Kraft, der geradlinig fortschreitenden Bewegung für alle Gase gleich *); es ist

$$\frac{mu^2}{2} = \text{const.},$$

folglich die Geschwindigkeit u umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Moleculargewichte. Durch Benutzung dieser Beziehung wird das Molecularvolumen

$$V = C \sqrt{\frac{V_m}{\eta}}, \quad (3)$$

wo C eine noch nicht bestimmbare, für alle Gase für gleiche Temperatur gleiche Constante bezeichnet. Da diese bis jetzt in absolutem Masse noch nicht angegeben werden kann, so erlaubt die vorstehende Gleichung nicht die absolute Bestimmung des Molecularvolumens, d. i. des Raumes, welchen ein Theilchen des Gases mit seiner Masse erfüllt, wohl aber die Vergleichung der Molecularvolumen verschiedener Gase. Man hat für das Verhältniß derselben

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \cdot \sqrt{\frac{\eta_2}{\eta_1}} \right)^2, \quad (4)$$

*) Clausius, Pogg. Ann. 1857, C, 375.

wo V_1 das Molecularvolumen, m_1 das nach der Avogadro'schen Regel bestimmte Moleculargewicht und η_1 die Reibungsconstante des einen, V_2 , m_2 und η_2 die des anderen Gases bezeichnen.

Die Richtigkeit dieser Gleichung kann durch Vergleichung mit der Beobachtung geprüft werden. So ist z. B. nach den von meinem Bruder berechneten *) Beobachtungen von Graham

$$\text{für Cyan bei } 15^\circ \text{ C.} \quad \eta_1 = 0,000155$$

$$\text{für schwefelige Säure bei } 15^\circ \text{ C.} \quad \eta_2 = 0,000200,$$

ausgedrückt in Centimetern und Zeitsecunden als Einheiten, also

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = 1,290.$$

Ferner haben wir

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{C_2N_2}{SO_2} = \frac{52}{64} = 0,8125,$$

mithin

$$\frac{V_1}{V_2} = 1,28.$$

Dieses Verhältnifs ist nahezu dasselbe, in welchem auch die bei Temperaturen gleicher Dampfspannung, bei den Siedepunkten, gemessenen specifischen oder Molecularvolumen dieser Stoffe zu einander stehen. Nach den von H. Kopp gegebenen Regeln aus den Beobachtungen bestimmt, sind die spec. Vol. bei den Siedepunkten

$$V(SO_2) = 43,9 \text{ bei } - 8^\circ **)$$

$$V(C_2N_2) = 56 \quad \text{„} \quad - 22^\circ ***) ,$$

mithin

$$\frac{V_1}{V_2} = 1,28.$$

Es stehen also die Räume, welche die Theilchen beider Stoffe im Gaszustande mit ihrer Masse erfüllen, (oder ihre

*) a. a. O. S. 379.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1855, XCVI, 306.

****) Dasselbst 1856, C, 28.

Wirkungssphären,) in demselben, oder wenigstens nahezu in demselben Verhältnisse zu einander wie die, welche sie im flüssigen Zustande einnehmen. Es fragt sich, ob dieß allgemein der Fall ist.

Nur für einige wenige Stoffe außer den angeführten beiden ist sowohl die Reibungsconstante wie auch das Molecularvolumen im flüssigen Zustande bekannt. Die neunzehn Stoffe, für welche Graham's Beobachtungen die Reibungsconstante ergeben, sind meist noch nicht verdichtete oder doch nur durch sehr hohen Druck zu verdichtende Gase, für welche das spec. Volumen im flüssigen Zustande entweder gar nicht, oder nur sehr ungenau durch unmittelbare Beobachtung ermittelt wurde. Durch die Erforschung der spec. Volumina sehr vieler Stoffe wurde aber bekanntlich H. Kopp zu Verallgemeinerungen der Beobachtungsergebnisse geführt, welche die bis jetzt unbekanntes spec. Volumina der Verbindungen gewisser Elemente mit großer Wahrscheinlichkeit a priori zu bestimmen erlauben. Die so bestimmten Werthe derselben stehen unter einander größtentheils in demselben Verhältnisse, wie die aus der Reibung ermittelten.

Um dieses übersichtlich darzustellen drücken wir alle aus der Reibung zu ermittelnden Molecularvolumina aus durch das der schwefligen Säure, des Körpers, dessen spec. Vol. im flüssigen Zustande sicherer als das der übrigen Stoffe, auf welche sich die Reibungsbeobachtungen erstrecken, bestimmt zu sein scheint.

Wir setzen zu dem Zwecke in Gleichung 4 die für die schweflige Säure ermittelten Werthe ein :

$$V_2 = 43,9; m_2 = 80,2 = 64;$$

$$\eta_2 = 0,000200;$$

für m_1 und η_1 je die einem der übrigen Gase zugehörigen Werthe, und berechnen danach die Werthe von V_1 für alle diese Gase. Die so ermittelten Molecularvolumina sind in

den nachstehenden Tabellen mit den nach Kopp's Regeln *) berechneten Werthen für die Molecularvolumina flüssiger Verbindungen bei deren Siedepunkten zusammengestellt. Die Berechnung der letzteren geht von der Annahme aus, daß den Atomen der Elemente, resp. gewissen Gruppen von Atomen, folgende Werthe der Raumerfüllung beizulegen seien :

V(O _a = 16)	=	7,8 ¹⁾	(„außerhalb des Radicals“)
V(O _i = 16)	=	12,2 ¹⁾	(„im Radicale“)
V(S = 32)	=	22,6 ²⁾	
V(Cl = 35,46)	=	22,8 ³⁾	
V(CN = 26)	=	28,0 ⁴⁾	
V(C = 12)	=	11,0 ¹⁾	
V(H = 1)	=	5,5 ¹⁾	
V(N = 14)	=	2,3 ⁵⁾	

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVI, 180. — ²⁾ Dasselbst S. 308. — ³⁾ Dasselbst S. 313. — ⁴⁾ Dasselbst C, 28. — ⁵⁾ Dasselbst S. 24.

Tabelle I. führt die Stoffe auf, für welche sich eine nahe oder doch angenäherte Uebereinstimmung der auf beiden Wegen, aus der Reibung der Gase und aus der Raumerfüllung der Flüssigkeiten, berechneten Werthe des Molecularvolumens V ergibt. Die Tabelle giebt außerdem das Moleculargewicht m und die Reibungsconstante η an.

Tabelle I.

	m	η	V	
			a. d. Reibung	n. Kopp
Sauerstoff	O = 32	0,000306	13,8	15,6 ¹⁾
Stickoxyd	NO = 30	269	15,9	14,5 ²⁾
Kohlensäure	CO ₂ = 44	231	26,7	31,0 ³⁾
Salzsäure	HCl = 36,5	225	24,1	28,3
Chlor	Cl ₂ = 70,9	210	44,1	45,6
Schwefligsäure	SO ₂ = 64	200	43,9	42,6 ³⁾
Schwefelwasserstoff	SH ₂ = 34	188	30,0	33,6
Chlormethyl	CH ₃ Cl = 50,3	167	48,2	50,3
Ammoniak	NH ₃ = 17	156	23,6	18,8
Cyan	C ₂ N ₂ = 52	155	55,1	56,0
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl = 64,5	153	66,0	72,3
Methyläther	C ₂ H ₆ O = 46	148	53,8	62,8 ¹⁾

¹⁾ als O_a; ²⁾ O als O_i; ³⁾ als O_i + O_a.

*) H. Kopp, zur Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen; Ann. Chem. Pharm. XCVI u. C a. a. O.

Keine oder nur eine sehr entfernte Uebereinstimmung zeigen dagegen die in Tabelle II. angeführten Stoffe.

Tabelle II.

	m	γ	V	
			a. d. Reibung	n. Kopp
Luft	= 28,9	0,000275	15,0	—
Stickstoff	N ₂ = 28	267	15,3	(4,6) ¹⁾
Kohlenoxyd	CO = 28	266	15,4	23,2
Stickoxydul	N ₂ O = 44	231	26,7	(16,8) ²⁾
Sumpfgas	CH ₄ = 16	174	19,4	33
Elayl	C ₂ H ₄ = 28	158	33,6	44
Wasserstoff	H ₂ = 2	134	6,0	11

¹⁾ V(N) = 2,3 von Kopp nur im Ammoniak u. s. w. angenommen.

²⁾ Darin O als O₁ angenommen; für O_a ergibt sich V = 12,4.

Für einen dieser Körper, für das Kohlenoxyd, läßt sich eine etwas gröfsere Uebereinstimmung erreichen, wenn man für das Sauerstoffatom in demselben das Volumen annimmt, welches Kopp dem Sauerstoffe „aufserhalb des Radicales“ zuschreibt, nämlich 7,8, d. i. nahezu dasselbe, welches die Reibung für das Volumen des freien Sauerstoffes ergibt, oder 6,9. Wir erhalten so :

$$\begin{aligned} V(\text{CO}) &= 11 + 7,8 = 18,8 \\ \text{oder} &= 11 + 6,9 = 17,9; \\ \text{aus der Reibung :} &= 15,4. \end{aligned}$$

Macht man dieselbe Annahme nun auch für die Kohlen- säure, giebt man also beiden Sauerstoffatomen in derselben das Volumen 7,8 oder 6,9, so erhält man auch für dieses Gas eine gröfsere Uebereinstimmung als die nur sehr entfernte, in Tabelle I. verzeichnete. Es ist dann nämlich :

$$\begin{aligned} V(\text{CO}_2) &= 11 + 2 \cdot 7,8 = 26,6 \\ \text{oder} &= 11 + 2 \cdot 6,9 = 24,8; \\ \text{aus der Reibung :} &= 26,7. \end{aligned}$$

Die übrigen in der zweiten Tabelle aufgeführten Stoffe enthalten sämtlich entweder Stickstoff oder Wasserstoff. Das spec. Vol. 2,3 des Stickstoffatoms, das wir der Rechnung zu Grunde gelegt haben, nimmt Kopp nur in dem Ammoniak

und einem Theile der von diesem sich ableitenden Verbindungen an. Dafs dasselbe nicht für alle Stickstoffverbindungen passe, hat er ausdrücklich hervorgehoben *). Legen wir statt desselben der Rechnung das Volumen 7,7 zu Grunde, welches sich für ein Atom des freien Stickstoffes aus der Reibung ergibt, und machen wir ferner die eben so ungewundene Annahme, im Gaszustande komme dem Wasserstoffatome nicht das Volumen 5,5 zu, welches Kopp für dasselbe in seinen flüssigen Verbindungen berechnet, sondern das Volumen 3,0, welches sich aus der Reibung des freien Wasserstoffgases ergibt, so erhalten wir eine sehr viel bessere Uebereinstimmung.

Tabelle III. giebt für alle 19 von Graham untersuchten Stoffe in der vorletzten Columne die aus der Reibung gefolgerten und in der letzten die aus den so veränderten Kopp'schen Annahmen berechneten Werthe der Molecularvolumina. Bei der Berechnung der letzteren ist für alle Stickstoff oder Wasserstoff enthaltenden Verbindungen

$$V(N) = \frac{15,3}{2} = 7,7 \quad \text{und} \quad V(H) = \frac{6,0}{2} = 3,0$$

gesetzt worden, mit alleiniger Ausnahme des Cyans, für welches Kopp's Annahme beibehalten wurde. Eben so ist für die schweflige Säure die Annahme beibehalten worden, dafs dem einen Sauerstoffatome in derselben das Volumen $V(O_1) = 12,2$, dem anderen $V(O_2) = 7,8$ zukomme, und auch dem Sauerstoffatome im Stickoxydul das Volumen $V(O_1) = 12,2$ zugeschrieben worden. Für alle übrigen Sauerstoffverbindungen, mit Einschluss des Kohlenoxydes und der Kohlensäure, wurde überall $V(O) = 7,8$ gesetzt.

*) Ann. Chem. Pharm. C, 31 ff. u. a. a. O.

Tabelle III.

	aus der Reibung	V	neu berechnet
Sauerstoff	13,8		15,6
Luft	15,0		15,0 ¹⁾
Stickoxyd	15,9		15,5
Stickstoff	15,3		15,3
Kohlenoxyd	15,4		18,8
Kohlensäure	26,7		26,6
Stickoxydul	26,7		27,5 ²⁾
Chlorwasserstoff	24,1		25,8
Chlor	44,1		45,6
Schwefligsäure	43,9		42,6 ³⁾
Schwefelwasserstoff	30,0		28,6
Sumpfgas	19,4		23,0
Chlormethyl	48,2		42,8
Elayl	33,6		34,0
Ammoniak	23,6		16,7
Cyan	55,1		56,0
Chloräthyl	66,0		59,8
Methyläther	53,8		47,8
Wasserstoff	6,0		6,0

¹⁾ nach der Zusammensetzung aus den Molecularvolumen der Bestandtheile berechnet; ²⁾ für $V(O_1) = 12,2$; ³⁾ für $V(O_n + O_1) = 20,0$.

Hier ist die Uebereinstimmung so groß, wie sie irgend erwartet werden konnte. Nur für das Ammoniak geben die neuen Annahmen eine größere Abweichung als die älteren, von Kopp gemachten, welche indessen auch nur angenähert mit dem aus der Reibung des Ammoniakgases berechneten Werthe des Molecularvolumens übereinkommen.

Sehen wir zunächst vom Wasserstoff und einigen der Stickstoffverbindungen ab, so erscheint der Ausspruch berechtigt, dass die Atomvolumen vieler Elemente in ihren flüssigen Verbindungen proportional sind den Räumen, welche im Gaszustande ihre Atome wirklich erfüllen. Diese Räume zeigen unter einander dasselbe Verhältniss, wie die im tropfbaren Zustande den Atomen zukommenden Volumina. Ob aber diese Volumina in beiden Aggregatzuständen einander gleich sind, ob also ein in einem Gastheilchen enthaltenes Atom denselben Raum erfüllt, den es vor der Verdampfung

in der Flüssigkeit einnahm, oder ob nur das Verhältniß beider Räume für verschiedene Substanzen eines und dasselbe ist, bei dem Uebergange aus dem einen in den anderen Aggregatzustand also verschiedene Stoffe dieselbe relative Volumänderung zeigen, läßt sich zunächst nicht mit Sicherheit entscheiden, weil wir die Atomvolumina noch nicht nach absolutem Maße ermitteln können.

Sollte aber die Gleichheit des Atomvolumens in beiden Aggregatzuständen in der That für die meisten Elemente statthaben, so ergibt sich sogleich aus den obigen Zahlen, daß für einige Elemente, insbesondere für den Wasserstoff, aus der Beobachtung der Raumerfüllung der flüssigen Verbindungen sich ein größerer Werth für das Atomvolumen ergibt, als ihn die Berechnung aus der Reibung der Gase liefert. Für den Wasserstoff ist ersterer fast doppelt so groß ($= 5,5$), als dieser ($= 3,0$).

Die Erklärung dieses Unterschiedes scheint sehr nahe zu liegen. Für dieselbe verdient besonders der Umstand Beachtung, daß die aus der Reibung der Gase berechneten Molecularvolumina nur dann mit den aus der Dichte der Flüssigkeiten gefolgerten übereinstimmen, wenn die letzteren, wie Kopp dieses vorschreibt, für Temperaturen ermittelt werden, bei welchen die Dampftensionen der zu vergleichenden Stoffe gleich sind, und zwar in der Regel gleich dem Drucke einer Atmosphäre.

Die für höhere Temperaturen ermittelten Werthe stimmen durchaus nicht mit den aus der Reibung der Gase in der angegebenen Weise berechneten überein, wie z. B. aus folgender Zusammenstellung hervorgeht. In derselben sind die Stoffe nach ihren Siedepunkten geordnet aufgeführt.

Tabelle IV.

	V			Siedep.
	aus der Reibung	beobachtet	bei	
Chloräthyl	66,0	70 ²⁾	0° C.	+ 120,5 C.
Schwefigsäure	43,9 ¹⁾	43,9	— 8°	— 10°,1
Cyan	55,1	60 ³⁾	+ 17°	— 22° ⁷⁾
Chlor	44,1	53 ⁴⁾	+ 15°?	— 33°,6
Ammoniak	23,6	27 ⁵⁾	0°	— 38°,5
Schwefelwasserstoff	30,0	40 ³⁾	+ 15°?	— 61°,8
Kohlensäure	26,7	44 ⁶⁾	— 10°	— 78°,2
Stickoxydul	26,7	47 ⁶⁾	0°	— 87°,9

¹⁾ dem von Pierre beobachteten Werthe gleich angenommen.

²⁾ Drion 1859; ³⁾ Faraday; ⁴⁾ Davy und Faraday; ⁵⁾ Jolly 1861; ⁶⁾ Andreeff 1859; ⁷⁾ Bunsen; alle übrigen Siedepunkte nach Regnault 1864.

Der Unterschied des aus der Reibung der Gase und des aus der Raumerfüllung der Flüssigkeiten hergeleiteten Werthes des Molecularvolumens ist um so gröfser, je höher die Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt wurde, über derjenigen liegt, bei welcher die Dampfspannung dem atmosphärischen Drucke gleich ist. In Uebereinstimmung mit der mechanischen Wärmetheorie und insbesondere mit der Theorie der molecularen Stöfse läfst sich dieses Verhältnifs nur durch die Annahme erklären, dafs in Flüssigkeiten von merklicher Dampfspannung die Atome sich nicht allseitig unmittelbar berühren, sondern Zwischenräume zwischen sich lassen, welche um so gröfser sind, je höher die Temperatur und je gröfser in Folge dessen die Dampfspannung ist. Die Entstehung dieser nicht von Materie erfüllten Hohlräume erscheint als eine nothwendige Folge der lebhaften, als Wärme den Theilchen innewohnenden Bewegungen. Je mehr Wärme, d. i. je mehr Bewegung zugeführt wird, desto heftiger stofsen die Theilchen zusammen, desto mehr werden sie in Folge ihrer Zusammenstöße auseinander getrieben, und desto gröfser werden ihre Zwischenräume. Dadurch kann es geschehen, dafs bei sehr hoher Dampfspannung die Flüssigkeiten mit steigender Tem-

peratur sich noch stärker ausdehnen als die Gase, wie solches Drion *) und Andreeff **) beobachtet haben.

Vorstehende Betrachtung gilt sowohl für die Molekeln der Stoffe wie für die Atome. Es ist aus derselben leicht ersichtlich, warum aus der Dichte der flüssigen Verbindungen sich ein größeres Volumen für manche Atome berechnet, als sich für dieselben aus der Beobachtung der Reibung der Gase ergibt. Im ersteren Falle wird der leere Raum mit gemessen, welcher den Atomen für ihre Bewegungen offen steht, im letzteren nur das Volumen des Gastheilchens selbst (oder seiner Wirkungssphäre), bestimmt aus der Größe des Hindernisses, welches jedes Theilchen für das andere bildet. Es wird hier gerade das Verhältniß des von den Theilchen mit ihrer Masse erfüllten Raumes zu dem leeren Raume bestimmt.

Dafs besonders das Wasserstoffatom in seinen flüssigen Verbindungen ein so viel größeres Volumen beansprucht, als es in gasförmigen Körpern mit seiner Masse erfüllt, erklärt sich aus seiner geringen Masse. Je kleiner diese ist, desto größer muß die Geschwindigkeit sein, damit die lebendige Kraft der Bewegung eine bestimmte Größe erreiche. Die lebendige Kraft der Bewegung aber ist das Maß der Wärme. Wenn auch die Beziehung derselben zur Temperatur nur in den wenigsten Fällen genau bekannt ist, so können wir doch annehmen, dafs bei gleicher Temperatur ein Theilchen von geringer Masse im Allgemeinen eine größere Geschwindigkeit, eine lebhaftere Bewegung haben wird als ein solches von größerer Masse. Da nun das Wasserstoffatom von allen die kleinste Masse besitzt, so kann es nicht verwundern, wenn dasselbe in seinen flüssigen Verbindungen sehr viel größere

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1859, S. 19.

**) Dasselbat S. 20.

Bewegungen macht und sich dadurch ein relativ größeres scheinbares Volum erzeugt, als bei derselben Temperatur irgend ein anderes Atom.

Wir dürfen aber nicht wohl annehmen, daß die Atome der übrigen Elemente in ihren, wenn auch nicht ganz so ausgiebigen, doch immer sehr lebhaften Bewegungen stets mit einander in unmittelbarer Berührung verbleiben. Diefs wäre an und für sich unwahrscheinlich, wird es aber noch mehr, wenn wir die Raumerfüllung fester Körper mit der der Flüssigkeiten vergleichen.

Wie H. Kopp bereits vor längerer Zeit gezeigt hat *), ist es sehr wahrscheinlich, daß die Atome der meisten Metalle in ihren Verbindungen in der Regel denselben Raum erfüllen, wie im isolirten Zustande. Unter dieser Voraussetzung erhält man bekanntlich für das Atomvolumen des Sauerstoffes in den Oxyden meistens nahezu denselben Werth, der in den üblichen Einheiten ausgedrückt, d. h. $H = 1$ gesetzt, zwischen 5 und 6 beträgt; z. B.

$$\begin{array}{r} V(\text{PbO} = 223) = 24,0 \\ V(\text{Pb} = 207) = 18,2 \\ \hline \text{Differenz } V(\text{O} = 16) = 5,8. \end{array}$$

Dieser Werth des Atomvolumens ist kleiner als der kleinere der nach Kopp's Regeln für flüssige Verbindungen geltende; man erhält aber aus manchen Metalloxyden einen noch kleineren, z. B. aus dem Zinnoxyde :

$$\begin{array}{r} V(\text{SnO}_2 = 150) = 21,6 \\ V(\text{Sn} = 118) = 16,2 \\ \hline \text{Differenz } V(\text{O}_2 = 32) = 5,4 \\ V(\text{O} = 16) = 2,7. \end{array}$$

Danach wird es sehr wahrscheinlich, daß allgemein die aus der Raumerfüllung der flüssigen Verbindungen erschlos-

*) H. Kopp, über das spec. Gewicht d. chemischen Verbindungen. Frankfurt a. M. 1841.

senen Atomvolumina sehr viel größer sind als die Räume, welche die Atome mit ihrer Masse wirklich erfüllen, und dafs demnach die aus der Reibung der Gase zu berechnenden Atomvolumina nicht gleich, sondern nur proportional und sehr erheblich kleiner sind als die von den Atomen in ihren flüssigen Verbindungen durch ihre Masse und ihre Bewegungen eingenommenen Räume.

Es ist demnach die von uns Behufs des Vergleiches willkürlich gewählte Einheit, nach welcher wir das Molecularvolumen der schwefligen Säure dem im flüssigen Zustande beobachteten Werthe gleich setzten, jedenfalls zu groß genommen. Dieselbe würde z. B. auf etwa zwei Fünftel ihres Werthes zu reduciren sein, wenn das dem Sauerstoffatome im Zinnoxyde zukommende Volumen das wirkliche Atomvolumen wäre. Hoffentlich wird es in nicht allzuferner Zukunft möglich sein, die Dimensionen der Theilchen in absolutem Mafse anzugeben.

Wenn es nach diesen und ähnlichen Betrachtungen verständlich erscheint, warum die Atome in den flüssigen Körpern scheinbar einen größeren Raum erfüllen als in den festen und in den gasförmigen, so bleibt noch unerklärt, warum manche derselben in einigen Verbindungen, z. B. der Sauerstoff, „im Radical“ einen größeren Raum einnehmen als in anderen. Auch hierfür aber braucht man nach einer einleuchtenden Erklärung nicht weit zu suchen.

Was man früher ein Sauerstoffatom im Radicale einer organischen Säure nannte, ist nach den gegenwärtig herrschenden Anschauungen ein Sauerstoffatom, dessen beide Verwandtschaftseinheiten durch ein und dasselbe Kohlenstoffatom gesättigt werden. Sucht nun jede der vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms das durch dieselbe gebundene Atom an eine bestimmte Stelle des Raumes zu bringen, so ist klar, dafs ein durch zwei solche Verwandtschaften ge-

bundenes Sauerstoffatom durch jede derselben in eine bestimmte Lage gedrängt wird. Oscillirt dasselbe in Folge dessen zwischen diesen beiden Gleichgewichtslagen, so wird es scheinbar einen gröfseren Raum erfüllen, als wenn es nur von einer Verwandtschaft gefesselt würde.

Aehnliche Verhältnisse scheinen in anderen Verbindungen obzuwalten, z. B. im Cyan, in welchem der Stickstoff durch drei Affinitäten des Kohlenstoffatoms gehalten wird. In der schwefligen Säure, dem Stickoxydul u. a. Verbindungen bedingt vielleicht eine ringförmige Anordnung der Atome



ähnliche Oscillationen der Atome um zwei verschiedene Gleichgewichtslagen und in Folge davon ein scheinbar gröfseres Volumen des Sauerstoffatoms. Es ist aber ersichtlich, dafs eine derartige Vergröfserung des Volumens nicht nothwendig in allen Fällen auftreten muss, in welchen zwei Atome durch mehr als eine Affinität mit einander verbunden sind.

Aehnliche Hypothesen bieten sich zahlreich dar; zur Verfolgung derselben aber wird es Zeit sein, wenn mehr experimentelles Material vorliegen wird. Zunächst ist es sehr wünschenswerth, dafs den Graham'schen Beobachtungen ähnliche an einer gröfseren Anzahl von Stoffen bei Temperaturen, bei welchen diese gasförmig sind, und mit Capillarröhren von genau bekannten Dimensionen angestellt werden. Zum Zwecke der Messung der Atomvolumen angestellt, würden dieselben ohne Zweifel noch manches interessante und werthvolle Ergebnifs liefern.

Neustadt-Eberswalde, im Juni 1867.



Untersuchungen über die Dichtigkeit des Ozons;

von *L. L. Soret* *).

Zweiter Theil.

Ich habe früher **) die ersten Versuche mitgetheilt, durch welche ich gefunden habe, daß die Dichtigkeit des Ozons anderthalbmal so groß als die des gewöhnlichen Sauerstoffs ist. Ich habe dieses Resultat noch in der nachfolgenden Weise zu controliren gesucht, nach einem Verfahren, welches darauf gegründet ist, daß die verschiedenen Gase je nach ihrer Dichtigkeit mit ungleicher Geschwindigkeit diffundiren ***).

Denken wir uns zwei über einander befindliche Gefäße, getrennt durch eine Scheidewand, in welcher ein nach Belieben zu öffnendes und zu schließendes Loch, und daß zuerst das untere Gefäß ein Gemische von Sauerstoff und Chlor †) nach einem bekannten Verhältnisse, das obere nur reinen Sauerstoff enthalte. Offenbar wird, so bald die Communication zwischen den beiden Gefäßen hergestellt wird, das Chlor durch die Oeffnung hindurch diffundiren, und nach einer gewissen Zeit wird eine bestimmbare Menge Chlor in das obere Gefäß eingetreten sein. Wiederholt man nun den Versuch in solcher Weise, daß das untere Gefäß ein Gemische von Sauerstoff und Ozon in demselben Verhältnisse enthält, wie vorher das zwischen Sauerstoff und Chlor war, während alle

*) Compt. rend. LXIV, 904.

**) Annalen d. Chem. u. Pharm. CXXXVIII, 45.

***)) Vgl. Graham's Untersuchungen, Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 1.

†) Das Chlor ist hier zur Vergleichung genommen, weil seine Bestimmung sehr genau in derselben Weise wie die des Ozons ausgeführt werden kann.

anderen Umstände dieselben sind, so wird eine gewisse Menge Ozon in das obere Gefäß durch Diffusion eintreten. Wenn diese Menge größer ist, als die des diffundirten Chlors, so wird man daraus schliessen können, daß die Dichtigkeit des Ozons geringer ist, als die des Chlors. Wäre die Zeit, während welcher man die Communication zwischen den beiden Gefäßen bestehen läßt, sehr kurz, so würden sich die Mengen des diffundirten Chlors und des diffundirten Ozons, dem Gesetze nach, genau umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten dieser Gase verhalten. Bei der Ausführung von Versuchen muß man die Diffusion während einer erheblichen Zeit vor sich gehen lassen; aber wenn diese Zeit nicht eine allzulange ist, wird das gefundene Verhältniß nicht viel von dem theoretischen abweichen, es wird sich nur etwas mehr der Einheit nähern.

Die Construction eines Apparates, mit welchem sich diese Versuche anstellen lassen, bietet einige Schwierigkeiten. Man darf das Ozon und das Chlor weder mit Quecksilber noch mit Wasser in Berührung sein lassen; man muß concentrirte Schwefelsäure anwenden, welche keine merkliche Einwirkung auf diese Gase ausübt. Andererseits werden die organischen Substanzen und die Metalle durch das Ozon und das Chlor angegriffen; alle Theile der Gefäße, welche mit diesen Gasen in Berührung kommen, müssen deshalb aus Glas bestehen. Ich will hier nur die wesentlichsten Einrichtungen des von mir angewendeten Apparates beschreiben.

Als Diffusionsgefäße wurden zwei weite Glasröhren (von etwa 45 Millimeter innerem Durchmesser) genommen, deren Enden mittelst Glasplatten geschlossen waren. Beide Gefäße faßten gleich viel, jedes etwa 250 Cubikcentimeter. Die zum Verschlusse dienenden Glasplatten hatten die Form länglicher Vierecke, und sie waren mit einem angemessen weiten Loche an passender Stelle versehen. Lagen die Glasplatten mit dem

nicht durchlöcherten Theil auf den Röhren, so waren die letzteren vollständig verschlossen, während man durch Verschieben der Glasplatten, so dafs das Loch in der Platte über eine Röhre kam, den Verschluss auch zu einem nur theilweisen machen konnte; durch diese Löcher konnte man das Gas eintreten, austreten und diffundiren lassen.*

Dafür, dafs man die Diffusionsgefäße handhaben und verrücken könne, war es nöthig, dafs die Verschlussplatten stets an den Oeffnungen fest auflagen. Dieses gelang vermittelst federnder Vorrichtungen, welche theilweise aus Messing und theilweise aus Platin bestanden und die Verschlussplatten fest angedrückt hielten, ohne an dem Verschieben derselben zu hindern.

Um den Verschluss luftdicht zu machen, wurden die Verschlussplatten mit einem Tropfen Schwefelsäure benetzt; es ergab sich, dafs der auf diese Art hergestellte Verschluss luftdicht war, so lange der Druck im Inneren nicht gewisse Grenzen überschritt, welche bei den Versuchen niemals erreicht wurden.

Wenn das eine der Gefäße mit reinem Sauerstoffgas und das andere mit Sauerstoffgas, welchem eine gewisse Menge Chlor oder Ozon beigemischt war, gefüllt war, wurde das erste Gefäß auf das zweite gestellt. Sie waren dann noch durch die zwei sich berührenden Verschlussplatten geschieden, zwischen welche ein Tropfen Schwefelsäure gebracht worden war. Dann wurde die Communication zwischen den beiden Gefäßen durch angemessenes Verschieben der in Berührung befindlichen Verschlussplatten hergestellt, so dafs das Loch in der einen sich genau über dem Loch über der anderen befand. Nun begann die Diffusion; die Oeffnung, durch welche sie vor sich ging, hatte 5 MM. Durchmesser, und man liefs sie während 45 Minuten dauern; dann

verschloß man die beiden Gefäße durch Verschieben der Verschlussplatten.

Um nach Bunsen's Verfahren die nach Beendigung des Versuches in jedem Gefäße enthaltene Menge Chlor oder Ozon zu bestimmen, mußte man die Gase durch Jodkaliumlösung leiten können. Zu dem Ende bestand die jedes Gefäß an seiner oberen Mündung verschließende Platte aus einer 6 MM. dicken Glasplatte, in die ein conisches Loch gebohrt war, in welches man das gut eingeschliffene conische Ende einer dünnen, leichten und angemessen gekrümmten Gasleitungsröhre einstecken konnte. Wenn nach der Diffusion die Gefäße geschlossen worden waren, brachte man jedes über eine mit Schwefelsäure gefüllte Wanne, so daß das, noch mit der zugehörigen Platte geschlossene, untere Ende 2 bis 3 Centimeter unterhalb der Oberfläche der Schwefelsäure in der Wanne sich befand. Dann wurde die Ableitungsröhre in die obere Verschlussplatte eingesteckt, welche letztere nun so verschoben wurde, daß diese Ableitungsröhre mit ihrem einen Ende mit dem Inneren des Gefäßes communicirte, während ihr anderes Ende in die Jodkaliumlösung tauchte. Dann wurde mittelst eines Glasstabs die untere Verschlussplatte, unter der Schwefelsäure, so verschoben, daß das Gefäß unten geöffnet wurde, und nun wurde ein Luftstrom eingeleitet, welcher das Gas durch die Jodkaliumlösung hindurchtrieb. Die Bestimmung des in dieser Lösung freigewordenen Jods wurde dann nach Bunsen's Verfahren ausgeführt. — Die Summe der in den beiden Gefäßen gefundenen Mengen Chlor oder Ozon gab die Menge dieses Gases, welche in dem unteren Gefäße bei dem Beginn des Versuches enthalten gewesen war; die in dem oberen Gefäße gefundene Menge ist die durch Diffusion in dasselbe eingetretene.

Indem ich in dieser Weise mit Gemischen von Chlor und Sauerstoff operirte, habe ich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten. V bedeutet die Menge Chlor, welche bei Beginn des Versuches dem Sauerstoff in dem unteren Gefäße beigemischt war; v die Menge Chlor, welche innerhalb 45 Minuten durch Diffusion in das obere Gefäß eintrat; sodann gebe ich noch das Verhältniß $\frac{v}{V}$ und unter der Bezeichnung d die Differenz zwischen dem direct gefundenen Werth von v und dem nach dem Mittel der Versuche berechneten.

Diffusion des Chlors.

V	v	$\frac{v}{V}$	d
3,10 ^{cc}	0,74 ^{cc}	0,2387	+ 0,04 ^{cc}
4,27	1,01	0,2365	+ 0,04
6,64	1,48	0,2230	- 0,03
10,34	2,84	0,2263	- 0,01
11,18	2,51	0,2245	- 0,025
17,91	4,05	0,2261	- 0,015
<hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 53,44	<hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 12,18	im Mittel	
		0,2270.	

Die Constanz des Verhältnisses $\frac{v}{V}$ und namentlich die Kleinheit der in der vierten Spalte der vorhergehenden Tabelle enthaltenen Differenzen zeigen, daß die Menge des diffundirten Chlors der Menge des in dem unteren Gefäße bei Beginn des Versuches dem Sauerstoff beigemischten Chlors proportional ist.

Bei Versuchen mit Gemischen von Sauerstoff und Ozon, wie sie direct durch Electrolyse erhalten wurden, ergaben sich die folgenden Resultate *) :

*) Die Volume des Ozons wurden berechnet unter der Annahme, daß das Volum des Ozons das Doppelte ist von dem Volum der

Diffusion des Ozons.

V	v	$\frac{v}{V}$	d
4,68 ^{cc}	1,29 ^{cc}	0,2756	+ 0,02 ^{cc}
9,18	2,45	0,2683	— 0,02
9,49	2,58	0,2660	— 0,04
10,89	3,08	0,2782	+ 0,08
12,71	3,40	0,2675	— 0,04
<hr/> 46,90	<hr/> 12,70	<hr/> im Mittel	
		0,2708.	

Hier wie für das Chlor ist also die diffundirte Menge der bei dem Beginn des Versuchs in dem unteren Gefäfs enthaltenen Menge Ozon proportional. Aber die Diffusion des Ozons geht rascher vor sich als die des Chlors; man muß hieraus schliessen, daß die Dichtigkeit des Ozons geringer als die des Chlors ist.

Für jedes Cubikcentimeter Chlor, welches ursprünglich in dem unteren Gefäße enthalten ist, gehen 0,227 Cubikcentimeter innerhalb 45 Minuten in das obere Gefäfs über; während in derselben Zeit für jedes Cubikcentimeter Ozon in dem unteren Gefäße 0,271 Cubikcentimeter in das obere Gefäfs übergehen. Das Verhältniß zwischen diesen beiden Mengen, $\frac{0,227}{0,271} = 0,8382$, kommt dem umgekehrten Verhältniß der Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten dieser Gase sehr nahe, wenn man annimmt, daß die Dichtigkeit des Ozons das Anderthalbfache von der des gewöhnlichen Sauerstoffs sei; es ist nämlich $\frac{\sqrt{1,658}}{\sqrt{2,44}} = 0,8243$. Das gefundene Ver-

Menge des absorbirten Sauerstoffs (vgl. den ersten Theil dieser Versuche); d. h. unter der Annahme, daß die Dichtigkeit des Ozons = 1,658 sei. Uebrigens bleibt, welche Annahme man auch mache, das Verhältniß $\frac{v}{V}$ dasselbe.

hältniß nähert sich mehr der Einheit als das theoretische, wie dies sein muß. Es ist hieraus zu schliessen, daß die Dichtigkeit des Ozons allerdings = 1,658 ist.

Alle diese Versuche zusammengenommen, und andere Versuche, welche mit Kohlensäure angestellt wurden, bestätigen also die von mir früher aufgestellte Schlussfolgerung: *daß die Dichtigkeit des durch Electrolyse dargestellten Ozons anderthalbmal so groß als die des gewöhnlichen Sauerstoffs ist.*

Untersuchungen über die Borsäureäther;

von *Hugo Schiff*.

• In den Comptes rendus (LXI, 697 und LXII, 397) haben wir, E. Bechi und ich, einige Notizen über Bildung von Borsäureäthern mitgetheilt. Ich habe die aus diesen Bildungsweisen hervorgehenden Darstellungsmethoden in ihren verschiedenen Phasen verfolgt, dieselben zur Darstellung von Doppeläthern angewandt, ferner eine Anzahl anderer Reactionen dieser Aether untersucht, und gebe im Folgenden eine ausführlichere Darstellung der Methoden und der mittelst derselben erlangten Resultate.

Betrachtet man das Bor als dreiwerthiges Radical ($B''' = 11$), und nimmt man an, daß bei der Condensation mehrerer Aequivalente dieses Radicals sich immer zwei Einheiten gegenseitig binden, so werden n condensirte Elemente noch mit einem Wirkungswerth von $(n + 2)$ auftreten. Mit Rücksicht hierauf erhält man die folgende Reihe von Borsäurecondensationen nebst den von diesen abgeleiteten Anhydriden:

Monobor- säure	Dibor- säure	Tribor- säure	Tetrabor- säure	Polyborsäure
$BH^3\Theta^3$	$B^2H^4\Theta^3$	$B^3H^5\Theta^7$	$B^4H^6\Theta^9$	$B^n H^{n+2}\Theta^{2n+1}$
$BH\Theta^3$	$B^2H^2\Theta^4$	$B^3H^2\Theta^6$	$B^4H^4\Theta^8$ *)	$B^n H^n \Theta^{2n}$
	$B^2-\Theta^3$	$B^3H\Theta^6$	$B^4H^2\Theta^7$	$B^n H^{n-2}\Theta^{2n-1}$
					$B^n H^{n-4}\Theta^{2n-2}$
					u. s. w.

Mittelt Substitution von Hydroxyl (ΘH) durch Chlor, Brom u. s. w. können hieraus noch weitere Reihen interessanter Verbindungen abgeleitet werden.

Die drei alkoholischen (normalen) Borsäureäther wurden bekanntlich zuerst im Jahre 1846 von Ebelmen und Bouquet (Ann. d. chim. et phys. [3] XVII, 55) durch Einwirkung des Chlorbors auf die betreffenden Alkohole dargestellt. Ebelmen und Bouquet's Angaben bezüglich des Triäthylborats wurden später durch Bowman (Philos. Magaz. XXIX, 546) vollkommen bestätigt. — Ein leichter

*) Man bemerkt, daß die ersten Anhydride der verschiedenen Borsäuren unter einander polymer sind. Auf ein ähnliches Verhältnis hat man bereits bei einzelnen mehrwerthigen Alkoholen aufmerksam gemacht, und man wird solches bei den Condensationen mehrwerthiger Verbindungen ganz allgemein beobachten, wie dies aus der folgenden einfachen Betrachtung hervorgeht. Irgend welche Condensation einer Verbindung $RH^n \Theta^m$ kann allgemein ausgedrückt werden durch die Formel :

$$(RH^n \Theta^m + x RH^n \Theta^m - x H^2O).$$

Die Formel des ersten Anhydrids wird hiernach allgemein :

$$[(RH^n \Theta^m + x RH^n \Theta^m - x H^2O) - H^2O] = (x + 1) \times (RH^n \Theta^m - H^2O),$$

d. h. $(x + 1)$ mal die Formel des normalen ersten Anhydrids. In einer ähnlichen Beziehung steht ohne Zweifel auch das s. g. unlösliche Weinsäureanhydrid zum s. g. löslichen Anhydrid, der Isotartriidsäure. Die Beziehungen dieser letzteren zur Ditartrylsäure, wie wir solche in einer früheren Abhandlung dargelegt haben, lassen es nicht zweifelhaft erscheinen, daß die Isotartriidsäure mit der Formel $2 \left. \begin{matrix} \Theta^4 H^2 \Theta^3 \\ H^4 \end{matrix} \right\} \Theta^6$ als erstes Anhydrid der Di-

tartrylsäure $2 \left. \begin{matrix} \Theta^4 H^2 \Theta^3 \\ H^6 \end{matrix} \right\} \Theta^7$ anzufassen ist.

zum Ziele führendes Verfahren wurde im Jahre 1856 von H. Rose (Pogg. Ann. XCVIII, 245) angegeben. Es beruht dasselbe auf der trockenen Destillation eines innigen Gemenges von Kaliumäthylsulfat mit wasserfreiem Borax. Nach dieser Methode hat Frankland (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIV, 131) gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung des Zinkäthyls und Zinkmethyls auf Triäthylborat gearbeitet, und er fand dabei Veranlassung, dieses Verfahren wesentlich zu verbessern. Die Darstellung von Borsäureäther mittelst Silberborat und Jodäthyl wurde durch Nason (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 126) versucht, welcher hierbei nur Aethyloxyd erhielt. Wir waren zufällig gegenwärtig, als Nason diesen Versuch anstellte, und wissen, daß die Aetherbildung nur aus dem starken Aethergeruch bei dem Oeffnen der Röhre beurtheilt wurde, daß man aber den gelben trockenen Rückstand nicht weiter beachtet hatte. Wir haben deshalb diesen Versuch nochmals in etwas größerem Mafsstab angestellt, um zu prüfen, ob nicht in dem Rückstand neben Jodsilber irgend ein nicht gesättigter Borsäureäther vorhanden sei. Der Aetherauszug enthielt indessen nichts, was auf die Bildung einer solchen Verbindung schliessen liefse.

Bezüglich anderer Aether der Borsäure besitzen wir eine Untersuchung von Ebelmen aus dem Jahre 1845 (Ann. de chim. et phys. [3] XVI, 218); in dieser Abhandlung bespricht er die Einwirkung der verschiedenen Alkohole auf das Borsäureanhydrid und beschreibt eine Reihe halbfester Borsäureäther, welche er auf das dem Borax entsprechende Hydrat $B^4H^2O^7$ bezieht. Was die Zusammensetzung dieser letzteren Aether betrifft, so behalte ich mir eine kritische Besprechung für später vor, sobald ich das Material für dieselbe dargelegt haben werde.

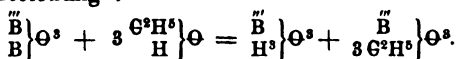
Behufs Entscheidung der Frage, ob die eben erwähnten Aether als nicht gesättigte Verbindungen durch directe

Addition anderer Gruppen in gesättigte Verbindungen übergeführt werden könnten, beabsichtigte ich die Darstellung dieser Aether, erhielt aber hierbei Körper, welche in der Zusammensetzung sowohl bei verschiedenen Darstellungen unter sich, als auch von der von Ebelmen angegebenen Formel wesentlich abwichen, obwohl ich ziemlich genau nach Ebelmen's Angaben arbeitete. Dieser Umstand, so wie andere bisher nicht gehörig gewürdigte Erscheinungen, schienen einer eingehenderen Untersuchung nicht unwerth zu sein, und es wurde dieselbe zum Theil in Gemeinschaft mit E. Bechi ausgeführt.

Bringt man gepulvertes Borsäureanhydrid mit etwa dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols zusammen, so tritt, wie bereits Ebelmen bemerkte, eine nicht unbedeutende Temperaturerhöhung ein. Ueberläßt man das Gemenge einen halben Tag lang sich selbst, so wird der Alkohol fast gänzlich von der sich hydratisirenden Borsäure eingesaugt und man erhält eine schneeweiße schwammige Masse. Befestigt man dann das Gefäß an einen Rückflußapparat und erhitzt zum Sieden, so löst sich ein großer Theil auf und man braucht nur noch wenig Alkohol zuzusetzen, um bei fortgesetztem Kochen alle Borsäure in Lösung zu bringen. Beim Erkalten bedeckt sich der Boden des Gefäßes mit einer aus zusammenhängenden warzenförmigen Aggregaten bestehenden Krystallisation. Dieselbe besitzt durchaus nicht das Aussehen der krystallisirten Borsäure, wies sich aber dennoch bei der Bestimmung des Wassergehalts der mit Alkohol gewaschenen Krystalle als das normale Hydrat $BH^3\Theta^3$ aus. Die Flüssigkeit, welche sich von der Krystallisation leicht abgießen läßt, ist entweder farblos oder doch nur gelblich gefärbt. Unterwirft man sie der Destillation und zieht den Rückstand nach Ebelmen's Angabe mit wasserfreiem Aether aus, so erhält man immer nur wenig glasigen Borsäureäther. Das Destillat hin-

gegen enthält gröfsere Mengen von Borsäureäther und zwar nach Ebelmen's Meinung in der Form des glasigen Aethers, welcher sich mit den Alkoholdämpfen verflüchtigt. Diese Ansicht Ebelmen's mußte indessen sehr bald in Zweifel gezogen werden. Bei dem Versuche nämlich, den glasigen Aether zur weiteren Reinigung in absolutem Alkohol aufzulösen, fand sich, dafs der Alkohol auf den Aether zersetzend wirkt. Nach dieser Erfahrung war also die Annahme, dafs das Destillat eine weingeistige Lösung jenes Aethers sei, nicht mehr statthaft und der Zweifel ward zur Gewifsheit, als es gelang, aus dem zwischen 110 und 130° siedenden Antheil des Destillats eine nicht unbedeutende Menge von Triäthylborat abzuscheiden, so dafs in der directen Einwirkung von absolutem Alkohol auf geschmolzene Borsäure sehr bald eine ergiebige und leicht auszuführende Methode zur Darstellung der drei alkoholischen Borsäureäther erkannt wurde.

Während die Entstehung eines dem Borax analog zusammengesetzten Aethers eine ziemlich verwickelte Bildungs-gleichung erfordern würde, haben wir dagegen für die primäre Reaction zwischen Alkohol und Borsäureanhydrid die einfache Gleichung :



Für die Darstellung gröfserer Mengen von Triäthylborat arbeitet man am Besten mit einem kupfernen Digestor von etwa einem Liter Inhalt. Die Borsäure im gepulverten Zustande anzuwenden ist nicht allein nicht nöthig, sondern vielmehr hinderlich, insofern als das Pulver leicht zusammenbackt und die Einwirkung des Alkohols erschwert. Aus demselben Grunde wende man auch keine kleinen Stücke geschmolzener Borsäure an, man giefsse dieselbe vielmehr derart auf eine Steinplatte aus, dafs man etwa einen Zoll breite lange Bänder erhält, welche man dann aufrecht in den Digestor stellt, so

dafs gehörige Zwischenräume die Circulation des Alkohols möglich machen. Auf ein Liter Alkohol kann man 250 bis 300 Grm. Borsäureanhydrid anwenden. Den Digestor erhitze man im Oelbade 24 Stunden lang auf 110 bis 120° und beachte, dafs die Temperatur 130° nicht übersteige, da sonst leicht eine umgekehrte Reaction den Verlust eines Theils des bereits gebildeten Aethers verursacht. Zur Vermeidung von Zeitverlust setzt man am Besten den Digestor gegen Abend in das Oelbad, heizt bis zum folgenden Abend und läfst dann während der Nacht erkalten. Die Abscheidung der gelösten Borsäure erfolgt nämlich sehr langsam und erfordert bei den angegebenen Verhältnissen etwa 10 Stunden. Der Digestor enthält dann die Borsäure zum grofsen Theil als warzig agglomerirtes Hydrat, öfters am Boden des Gefäfses mit einer syrupösen Masse gemengt. Die aufrecht stehenden Bänder enthalten zum grofsen Theil noch einen Kern von nicht angegriffener Substanz; sie umkleiden sich nämlich mit Borsäurehydrat, welches die Einwirkung verlangsamt und unvollständig macht. Die die Borsäure umgebende gelbe Flüssigkeit giefst man so weit ab, als sich diefs mit Leichtigkeit thun läfst, und verschleifst das Gefäfs sogleich wieder. Man destillirt nun von der abgegossenen Flüssigkeit, welche gegen 80° zu sieden anfängt, die bis gegen 100° übergehenden Antheile ab, giefst dieselbe in den Digestor zurück, füllt mit frischem absolutem Alkohol so weit auf, dafs die Borsäure sich gänzlich unter dem Flüssigkeitsspiegel befindet, und setzt wieder 24 Stunden lang ins Oelbad. Sollte der Digestor nach dieser zweiten Operation noch eine irgend namhafte Menge von Anhydrid oder von syrupösem Bodensatz enthalten, so erhitzt man zum dritten Male 12 Stunden lang mit dem zwischen 80 und 100° übergehenden Destillat von der zweiten Operation, diefsmal ohne oder mit nur geringem Alkoholzusatz. Was von der aus dieser letzten Portion herrührenden Flüs-

sigkeit bis gegen 100° übergeht, wird für eine folgende Operation aufbewahrt. Die von den zwischen 80 und 100° destillirenden Antheilen befreiten Flüssigkeiten läßt man mehrere Stunden ruhig stehen; es krystallisirt dann noch eine ziemliche Menge von Borsäurehydrat aus. Die abgossene Flüssigkeit wird aufs Neue der Destillation unterworfen, bis das sich im Dampf befindliche Thermometer 115° anzeigt. Man läßt nun wieder langsam erkalten und dieses Mal scheidet sich fast die ganze Menge des noch in Lösung befindlichen Borsäurehydrats aus, so dafs eine Behandlung des Endproducts mit Aether erspart wird. Die wieder von der Krystallisation abgossene Flüssigkeit fängt nun bei etwa 110° zu sieden an. Was bis 118° übergeht fügt man dem zwischen 100 und 115° übergegangenen Antheile bei, und destillirt nun bis die Dämpfe unmittelbar über dem Flüssigkeitsspiegel die Temperatur von 140 bis 150° erreicht haben.

Das zwischen 100 und 118° gewonnene Destillat ist eine Mischung von Triäthylborat und Alkohol. Frankland hat zur Trennung beider Flüssigkeiten die Anwendung von geschmolzenem Chlorcalcium vorgeschlagen. Es löst sich dieses Salz indessen nur sehr langsam in dem Gemische auf und es ist daher diese Methode sehr zeitraubend. Ich habe eine andere aufgefunden, welche augenblicklich zum Ziele führt. Giefst man in das Gemische allmählig unter Umschütteln kleine Mengen von concentrirter Schwefelsäure, so theilt sich die Flüssigkeit alsbald in zwei Schichten; man fügt so lange Schwefelsäure zu als die untere Schicht hierdurch noch merklich an Volum zunimmt. Die untere Schicht enthält dann die Schwefelsäure nebst dem Alkohol und sehr wenig Borsäureäther; die obere, nur Spuren von Schwefelsäure enthaltende Schicht ist Borsäureäther, welcher nur noch wenig Alkohol enthält. Man vereinigt diese obere Schicht mit dem früher zwischen 118 und 140° erhaltenen Destillat; bei der

Rectification der vereinigten Flüssigkeiten geht nur wenig unterhalb 115° über; diesen Antheil kann man nochmals mit Schwefelsäure behandeln. Ein beträchtlicher Theil siedet zwischen 115 und 125° ; dieß ist nahezu reiner Borsäureäther. Was oberhalb 125° übergeht, siedet bei einer zweiten Rectification ebenfalls gegen 120° . Die Ursache des Anfangs erhöhten Siedepunkts ist wohl in der in dem Siedegefaß zurückgebliebenen syrupösen, beim Erkalten erstarrenden Substanz zu suchen. Bei wiederholter Destillation siedet der größte Theil zwischen 119 und 122° ; die bei 120° übergehenden Antheile sind vollkommen reines Triäthylborat. Bei allen diesen Destillationen dürfen keine Caoutchoucstopfen angewandt werden, da der Borsäureäther dieselben stark angreift und der Aether außerdem noch einer Verunreinigung durch schwefelhaltige Substanzen ausgesetzt ist.

Das Triäthylborat ist, wie bereits die früheren Autoren angeben, eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche sich mit dem Wasserdunst der Atmosphäre sogleich unter Abscheidung von Borsäure zersetzt und angezündet ohne Vermittelung eines Dochtes mit intensiv grüner Flamme und unter Entweichen von Borsäuredämpfen brennt. Den Siedepunkt fand ich für 760^{mm} Barometerdruck bei 120° (Thermometer ganz im Dampf und Platin in der Flüssigkeit). Ebelmen und Bouquet fanden den Siedepunkt zu 119° , Bowman zu 121° . — Es ist hier indessen zu bemerken, daß bei jedesmaliger Destillation eine geringe Zersetzung eintritt, vielleicht durch die Feuchtigkeit der Luft bewirkt. Es bleibt jedesmal ein geringer Rückstand und der Siedepunkt steigt bei den späteren Antheilen allmähig um wenige Grade. Das specifische Gewicht bestimmte ich mit zwei Präparaten von verschiedener Darstellung zu $0,861$ bei $26^{\circ},5$ und (ohne Rücksicht auf die Glasausdehnung) $0,887$ bei 0° ($0,885$ bei 0° Ebelmen u. Bouquet; $0,871$ bei? Bowman).

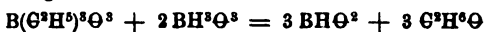
1 Volum bei 0° dehnt sich hiernach bis zu 26^o,5 auf 1,033 Volume aus, eine Ausdehnung, welche derjenigen des essigsauren, propionsauren und salpetersauren Aethyls nahezu gleichkommt. — Die früheren Angaben über Geruch und Geschmack von Ebelmen und Bouquet und von Bowman (eigenthümlicher stechender gewürzhafter Geruch, scharfer bitterer Geschmack) beziehen sich auf Präparate, die von ihrer Darstellung her noch geringe Mengen von gechlorten Substanzen aus der Aethylgruppe enthalten konnten. Das reine Triäthylborat manifestirt in seinem Geschmack nur Alkohol und Borsäure, in seinem Geruch namentlich nur den Alkohol. Es ist dies auch a priori zu vermuthen, denn die Flüssigkeiten der betreffenden Sinnesorgane bewirken augenblickliche Zersetzung in Borsäure und Alkohol. Liefs man durch das zwischen 110 und 120° aufgefangene alkoholhaltige Destillat wenige Blasen Chlorgas steichen, so konnte, nachdem die Flüssigkeit zwei Tage lang ruhig gestanden und sich während dieser Zeit nichts Differentes abgeschieden hatte, bei weiterer Reinigung ein Borsäureäther erhalten werden, welcher, bei einem Siedepunkt von 120°, die früher von Anderen beobachteten physiologischen Eigenschaften besaß. Wurde dieser Aether mit kochender Kalilauge zersetzt, die Flüssigkeit dann mit reiner Salpetersäure übersättigt und nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen Borsäure abfiltrirt, so gab das Filtrat eine deutliche Reaction auf Chlor.

Wir gehen zu den Umsetzungen des Borsäureäthers mit anderen Substanzen über und haben hier zunächst zwei Körper zu berühren, deren Einwirkung der Aether bei der beschriebenen Darstellungsweise mehr oder weniger ausgesetzt ist, nämlich Borsäurehydrat und concentrirte Schwefelsäure. Auf die Möglichkeit einer zersetzenden Wirkung des Borsäurehydrats wurde die Aufmerksamkeit durch zwei Darstellungen gelenkt, bei welchen durch unerwartet stärkeren

Gasdruck die Temperatur des Oelbads sich während der Nacht auf gegen 160° — oder auch wohl darüber hinaus — erhoben hatte. In beiden Fällen wurde weniger Triäthylborat erhalten als dies gewöhnlich bei gleicher Beschickung des Digestors der Fall war, dagegen war der bei der Destillation bis 150° im Destillationsgefäß bleibende syrupöse Rückstand vermehrt und die abgeschiedene hydratisirte Borsäure zeigte nicht die gewöhnlichen warzenförmigen Krystallagglomerationen; dieselbe war vielmehr zum großen Theil in ein fast sandiges Pulver, zum Theil in wie geschmolzen aussehende Tropfen umgewandelt, welche mit krystallinischem Hydrat überdeckt waren. Verschiedenen Stellen entnommene und mit Alkohol gewaschene Partien erlitten bei höherer Temperatur sehr verschiedene Verluste an Wasser; es schwankten dieselben zwischen einem Minimum von 14 pC. und einem Maximum von gegen 46 pC. (in der oberen Schichte). Es ist hiernach gewiß, daß bei der höheren Temperatur Hydrate von niedrigerem Wassergehalt entstanden waren, und ohne Zweifel lag hier ein Gemenge der drei bekannten Hydrate BH^3O^3 , $BH\Theta^2$ und $B^4H^2\Theta^7$ (dem Borax entsprechendes Hydrat) vor, von welchen das letztere 11,4 pC., das erstere 43,5 pC. Wasserverlust verlangen würde *). Ob aber die Entstehung dieser wasserärmeren Hydrate zu der Wiederausbeute an Triäthylborat in einer bestimmten Beziehung stehe, mußte erst der folgende Versuch lehren. Es wurden etwa gleiche Gewichtstheile bei 120° siedenden Triäthylborats und Hydrat BH^3O^3 in eine starke Glasröhre eingeschmolzen und einen Tag auf 160 bis 180° erhitzt. Die Borsäure löste sich zum

*) Ueberall, wo in den folgenden Gleichungen $BH\Theta^2$ figurirt, handelt es sich um ein solches Gemenge von Hydraten. Durch diesen einfachsten Ausdruck vermeiden wir in unnöthiger Weise complicirtere und doch der Wirklichkeit nicht ganz entsprechende Gleichungen.

Theil auf und nach dem Erkalten fand sie sich in einem ähnlichen Zustand, wie bei den oben erwähnten zwei Operationen. Der flüssige Inhalt der Röhre wurde in eine kleine Retorte gebracht und so weit abdestillirt, bis der Retorteninhalt anfang dickflüssig zu werden. Aus diesem Rückstand konnte mittelst Aethers eine kleine Menge des glasigen Borsäureäthers ausgezogen werden. Das Destillat fing bei nochmaliger Rectification bei 80° zu sieden an und es konnte durch Destillation nur wenig reines Triäthylborat wiedergewonnen werden; der grösste Theil bestand aus einem Gemenge dieses Aethers mit Weingeist und auf Zusatz von Schwefelsäure erfolgte die oben erwähnte Trennung. Bei der angewandten hohen Temperatur erfolgt also eine Zersetzung des Triäthylborats durch das Borsäurehydrat nach der Gleichung :



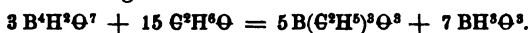
und zum Theil wahrscheinlich nach der anderen :



Zur Vermeidung dieser Umsetzung wurde daher vorgeschrieben, die Temperatur auf 110 bis 120° zu erhalten und 130° nicht zu überschreiten. Nicht allein das Borsäurehydrat, sondern auch das Anhydrid wirkt auf das Triäthylborat ein und auch diese Reaction ist für die Darstellungsweise nicht ohne Interesse; wir halten es indessen für passend, diese Reaction erst später ausführlicher zu besprechen.

Wir dürfen indessen gelegentlich der eben besprochenen Deshydratation des Hydrats BH^3O^3 unter Rückbildung von Alkohol eine umgekehrte Reaction nicht unerwähnt lassen, welche erfolgt, wenn das Hydrat $\text{B}^4\text{H}^2\text{O}^7$ mit einem grösseren Ueberschufs an Alkohol auf 150° erhitzt wird. Ein Theil dieses Hydrats wird dann in BH^3O^3 verwandelt und bei der Destillation der Flüssigkeit kann eine kleine Menge von Tri-

äthylborat erhalten werden; letzteres entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung :

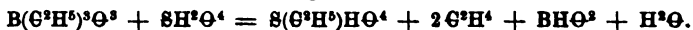


Auch diese Reaction gehört zu den vielen Umsetzungen, welche gleichzeitig und aufeinanderfolgend bei der Einwirkung von Alkohol auf Borsäureanhydrid stattfinden können.

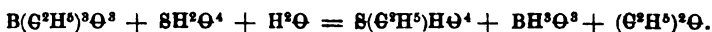
Bei der Trennung von Alkohol und Triäthylborat mittelst Schwefelsäure geht, wie oben bemerkt, nur eine sehr geringe Säuremenge in die Aetherschicht ein und diese Menge übt bei der nachherigen Rectification durchaus keinen schädlichen Einfluss aus. Die untere Schicht enthält eine kleine Menge Borsäureäther, deren Gewinnung man indessen vernachlässigen darf. Versucht man das Gemenge zu destilliren, so erhält man zunächst Alkohol mit geringem Gehalt an Borsäureäther, welchen man bei späteren Operationen statt des reinen Alkohols anwenden mag; sehr bald beginnt indessen die Einwirkung der Schwefelsäure auf die nun concentrirter gewordene Lösung des Aethers. Concentrirte Schwefelsäure löst Borsäureäther leicht und unter schwacher Erwärmung *). Die Lösung stellt nach dem Erkalten ein dickes Oel dar, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längerer Zeit nicht zu verändern scheint. Erst beim Erwärmen wird der Aether zersetzt; die Lösung färbt sich dann allmählig braun, es entwickelt sich Wasserdampf und fast reines Aethylengas, erst später und bei höherer Temperatur tritt auch schweflige Säure auf. Setzt man, noch ehe diese letz-

*) Concentrirte Schwefelsäure löst Borsäureanhydrid beim Erwärmen leicht und reichlich auf. Beim Erkalten setzt sich nichts ab; man erhält einen dicken Syrup, aus welchem sich erst bei allmähligem Anziehen von Wasser aus der Luft krystallinische Hydrate der Borsäure ausscheiden. Das Hydrat BH^3O^3 giebt beim Erwärmen einen ganz ähnlichen Syrup, während das Wasser in Dampfform entweicht.

tere sich entwickelt, Wasser zu, so scheidet sich Borsäure ab; sättigt man nun mit Baryumcarbonat, so enthält das Filtrat eine gewisse Menge von Baryumäthylsulfat. Der Ausdruck für die Umsetzung der Schwefelsäure mit dem Aether findet sich in der Gleichung :



Erhitzt man die Lösung des Aethers in Schwefelsäure auf etwa 140 bis 150° und läßt tropfenweise Wasser zufließen, so scheidet sich ebenfalls Borsäure ab und es entwickelt sich Aethylätherdampf. Auch in diesem Falle enthält die Flüssigkeit zuletzt Aethylschwefelsäure, gebildet nach der Gleichung :



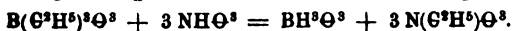
Es war zu erwarten, daß sich statt des Aethers ein zusammengesetzter Aether bilden würde, wenn man zu der Lösung des Triäthylborats in Schwefelsäure statt des Wassers ein Säurehydrat setzte. Diese Erwartung wurde durch das Experiment auch vollkommen bestätigt. Wurde der warmen Lösung Benzoësäure zugesetzt und die Temperatur des Gemenges einige Zeit auf etwa 120° erhalten, so schied sich nach Verdünnung mit Wasser Borsäure ab und an der Oberfläche sammelte sich eine Schicht Benzoëäther. Mit Annahme einer gleichzeitigen Bildung von Aethylschwefelsäure, welche aber hier nicht besonders nachgewiesen wurde, erhalten wir die Umsetzungsgleichung :



Diese Umsetzungsweise wurde noch mit anderen Säuren bestätigt, so mit Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, deren Aether an ihren charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden konnten. Ich habe mich übrigens hiermit nicht eingehender beschäftigt, da ich fand, daß unter wenig veränderten Umständen der Borsäureäther direct ätherificirend wirken kann. — Ehe ich hierzu übergehe, erwähne ich in-

dessen noch einer heftigen Explosion, welche eintrat, als ich der Schwefelsäurelösung des Aethers etwas Kaliumchlorat zusetzte; die Masse erhitze sich bis zur Entzündung und wurde zum großen Theil umhergeschleudert. Man kann diesen Versuch indessen ganz gefahrlos anstellen, wenn man der etwas erwärmten Lösung allmählig einzelne Krystalle von Kaliumchlorat zusetzt. Es bilden sich dann kleine Bläschen, welche an die Oberfläche gerissen werden und dort schwach verpuffen oder zum Theil mit röthlichem Lichte verbrennen. Bei diesem Versuche bildet sich ohne Zweifel eine der so leicht zersetzbaren explosiven Aethylverbindungen der Säuren des Chlors.

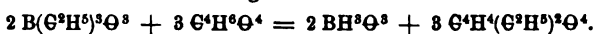
Wir gehen zu den Reactionen über, in welchen der Borsäureäther direct ätherificirend wirkt. Nach den im Vorhergehenden bezüglich der Schwefelsäure mitgetheilten Versuchen lag es nahe, die Einwirkung der Salpetersäure auf das Triäthylborat einer Prüfung zu unterwerfen, und diese bildete dann den Ausgangspunkt für die im Folgenden zu besprechenden Versuche. — Concentrirte Salpetersäure löst den Aether unter schwacher Erwärmung; die Einwirkung beginnt alsbald, es scheidet sich Borsäurehydrat aus, nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei von Borsäurekrystallen, während sich unter Aufblähen der Masse Salpeteräther entwickelt. Die Zersetzung des Triäthylborats ist vollständig und geschieht nach der Gleichung :



Nach einer ganz analogen Gleichung erfolgt auch die Zersetzung des Triäthylborats durch Essigsäure. Erhitzt man den Aether mit einer entsprechenden Menge von Eisessig einige Stunden auf 150°, so erhält man eine gelbliche homogene Flüssigkeit, welche beim Erkalten hydratisirte Borsäure absetzt. Die Flüssigkeit besteht zum größten Theil aus Essigäther. Bei der Destillation bleibt ein geringer Rückstand

von glasigem Borsäureäther, welcher noch auf eine andere, vielleicht secundäre Reaction schließsen läfst.

Bei Versuchen über Aetherbildung von schwierig ätherificirbaren Säuren läfst man häufig das Silbersalz auf Jodäthyl reagiren. Dieses kostspielige Verfahren kann häufig durch die einfachere Reaction der freien Säure auf den nach obigem Verfahren leicht und billig zu erhaltenden Borsäureäther ersetzt werden, namentlich dann, wenn der entstehende Aether durch Wasser oder verdünnte Alkalien nicht zersetzt wird. Als Beispiel von ein- und zweibasischen Säuren führe ich Benzoësäure und Bernsteinsäure an. — Beide Säuren zersetzen das Triäthylborat etwas weniger leicht, als dies bei der Essigsäure der Fall ist. Erhitzt man aber einige Stunden auf 180 bis 200°, so wird die ganze Menge der Säure in Aether verwandelt. Die gelbe Flüssigkeit läfst beim Erkalten Borsäure krystallisiren. Man füllt die Röhre, nachdem deren Inhalt erkaltet ist, mit verdünnter Kalilauge. Diese zersetzt den etwa noch vorhandenen Borsäureäther, löst die Borsäure und einen etwaigen Rest der zu ätherificirenden Säure, und der neue Aether schwimmt oben auf und wird nach dem Waschen mit Wasser und Destilliren über Chlorcalcium unmittelbar rein erhalten. Die Umsetzung mit der Benzoësäure erfolgt analog der obigen Gleichung für die Reaction der Salpetersäure. Die Bernsteinsäure, als zweibasische Säure, reagirt nach der Gleichung :



In ähnlicher Weise erhielt ich auch das Aethyloxalat; dieses bildet sich etwas leichter als das Succinat und man braucht die Temperatur von 150° nicht zu überschreiten. Bei höherer Temperatur erfolgt eine Zersetzung der Oxalsäure unter Bildung gasförmiger Producte und es erfolgt Detonation der Röhre. — Mit trockener gasförmiger Salzsäure oder schwefeliger Säure nahezu gesättigtes Triäthylborat konnte

auf 120 bis 140° erhitzt werden, ohne dass Einwirkung stattfand.

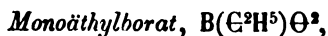
Chlor, Brom und Jod wirken auf das Triäthylborat substituierend. Der Dampf des Aethers mit trockenem Chlorgas gemengt, entzündet sich unter Absatz von Kohle. Das flüssige Triäthylborat absorbiert trockenes Chlorgas auch bei raschem Durchströmen vollständig, indem sich die Flüssigkeit erhitzt und Ströme von Salzsäuregas entweichen. Nach mehrstündigem Durchleiten wird die Masse zuletzt so dick, dass sich die Röhren verstopfen. Die Masse erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen Gallerte, welche mehr als 2 Aeq. Chlor enthält, aber nicht so viel als der Formel $B(C^2H^4Cl)^3\Theta^3$ entspricht. Bei der Zersetzung mittelst Kalilauge scheidet sich zuerst ein chlorhaltiges, campherartig riechendes Oel ab, wahrscheinlich ein gechlortes Aethylen. Die Verbindung musste zur Chlorbestimmung mit weingeistigem Kali in geschlossener Röhre bei höherer Temperatur zerlegt werden. — Brom wirkt langsamer und weit weniger energisch. Beide Flüssigkeiten mischen sich unter geringer Erwärmung. Setzt man das Gemenge dem Sonnenlichte aus, so bilden sich an den Wänden allmählig perlähnliche Tröpfchen, welche sich am Boden zu einem braunen Oel ansammeln, bis endlich sämtlicher Aether in die Verbindung übergeführt ist. Diese Substanz wurde nicht analysirt. — Jod löst sich nur in mäßiger Menge im Triäthylborat zu einer rothen Flüssigkeit auf, welche sich im zerstreuten Licht und bei mittlerer Temperatur nur äußerst langsam verändert. Selbst im Sonnenlichte des höchsten Sommers und bei einer zeitweilig bis gegen 50° C. steigenden Temperatur konnte während einiger Monate nur eine geringe Menge eines dicken, braunen, nicht destillirbaren Oels erhalten werden. Durch Schütteln mit Quecksilber von aufgelöstem Jod befreit, zeigte dieses Oel noch einen Gehalt an chemisch gebundenem Jod.

Die Aethyläquivalente des Borsäureäthers substituiren mit Leichtigkeit die basischen Wasserstoffäquivalente der Säuren, *nicht* aber den typischen Wasserstoff organischer Basen. Bei dem Erhitzen mit Anilin- und Rosanilinsalzen konnte keine Einwirkung constatirt werden. Bei der Einwirkung des vollkommen trockenen Ammoniaks auf alkoholfreien Borsäureäther scheint eine kleine Menge von Aethylamin zu entstehen; jedenfalls bleibt die bei Weitem größte Menge des Aethers unverändert.

Die Einwirkung der Phenylsäure auf den Borsäureäther würde eine passende Gelegenheit bieten, um zur Besprechung der Einwirkung anderer Alkohole überzugehen. Wir behalten uns indessen vor, diese Reaction weiter unten abzuhandeln, und erlauben uns vorerst einen kleinen Rückschritt.

Monoäthylborat.

Wir haben im Früheren das Rohproduct der Einwirkung des Alkohols auf das Borsäureanhydrid einer fractionirten Destillation unterworfen, bis die sich unmittelbar aus der Flüssigkeit entwickelnden Dämpfe eine Temperatur von 140 bis 150° zeigten. Hat man zwischen den einzelnen Fractionen jedesmal die gehörige Zeit gewartet, um die Borsäure auskrystallisiren zu lassen, so wird man nun beim Erkalten eine gelblich bis bernsteingelb gefärbte syrupöse Flüssigkeit erhalten, die nach einiger Zeit gar keine oder doch nur sehr geringe Mengen von Borsäure absetzt. Diese syrupöse Flüssigkeit ist der dem ersten Anhydrid der Borsäure $BH\Theta^2$ entsprechende Aether :



nur noch durch eine sehr geringe Menge gelöster Borsäure verunreinigt. Dieses Rohproduct genügt zu allen weiteren Versuchen mit dem Aether; die zur Analyse bestimmten

Präparate, welche zum Theil nach der eben angegebenen, zum Theil nach einer sogleich zu besprechenden synthetischen Methode bereitet waren, wurden durch Auflösen in wasserfreiem Aether von dem größten Theil der aufgelösten Borsäure getrennt *) :

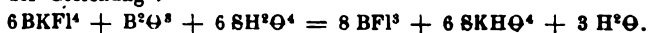
	berechnet		gefunden
B	11	15,3	15,1-16,2 **)
C^2H^5	29	40,3	—
2 O	32	44,4	—
	72	100,0.	

*) Wasserfreier Aether löst nur Spuren von wasserfreier oder gewässertor Borsäure; etwas mehr lösen sie sich aber in der ätherischen Lösung des Monoäthylborats.

**) Der Kohlenstoff des Triäthylborats kann im Verbrennungsrohre vollständig in Kohlensäure übergeführt werden, nicht so der Kohlenstoff des Monoäthylborats und der anderen syrupösen und glasigen Aether der Borsäure. Die Tendenz der Borsäure, sich zu hydratisiren, scheint hier zunächst Wasserstoff und Sauerstoff zur Wasserbildung zu disponiren und eine Abscheidung von Kohlenstoff zu bewirken, welcher später, von geschmolzener Borsäure überdeckt, nicht mehr verbrennt. Ich habe selbst bei Zersetzung im Platintiegel unter Einleiten von Sauerstoff den Kohlenstoff nicht vollständig verbrennen können. Die Elementaranalyse giebt also bei diesen Aethern keinen sicheren Anhaltspunkt, und wir mußten um so mehr an eine genauere Bestimmung des Bors, jenen Stein des Anstosses in der analytischen Chemie, denken. Wir werden weiter unten zu besprechen haben, in wie fern die Bestimmung der Borsäure durch Verbrennen der Verbindung im Platintiegel keine richtigen Resultate giebt. Wir versuchten zunächst die Borsäure als Barymsalz abzuscheiden. Eine gewogene Menge geschmolzener Borsäure wurde in Wasser gelöst, mit überschüssigem gesättigtem Barytwasser versetzt, das Präcipitat ohne auszuwaschen auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen bis zu anfangender Schmelzung erhitzt. Kohlen säure- und Barytgehalt bestimmte man durch zwei besondere Analysen und erhielt als Differenz die Borsäure. 100 Theile Borsäure gaben auf diese Weise 99,2 bis 99,4 Theile. — Es ergab sich indessen später, daß die Gegenwart verschiedener organischer Substanzen zu fehlerhaften Resultaten Veranlassung giebt; so der Alkohol wegen geringerer Löslichkeit des Baryts,

Das Monoäthylborat ist eine geruchlose syrupöse Flüssigkeit, welche bei etwa 120° die Consistenz der rauchenden Schwefelsäure besitzt. Es zieht die Feuchtigkeit der Atmosphäre heftig an und zersetzt sich in Alkohol und Borsäure.

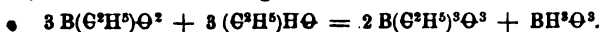
das Glycerin wegen der Löslichkeit des Baryts und des Baryumborats in demselben. Die Löslichkeit im Glycerin ist so bedeutend, daß oft gar kein Niederschlag entsteht, auch dann nicht, wenn man die Verbindung durch Ammoniak zersetzte und dann Chlorbaryum zur Fällung anwandte. — Nach anderen vergeblichen Versuchen wandten wir uns zu der zeitraubenden Methode der Ueberführung in Fluorborkalium, Auswaschen desselben mit einer Lösung von Kaliumacetat und Elimination dieses letzteren durch Weingeist, wie dies früher von Stromeyer (Ann. Chem. Pharm. C, 82) angegeben wurde. Diese Methode giebt bei einiger Uebung recht gute Resultate, häufig etwas zu viel. — Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß der Flußspath zur Entwicklung der Flußsäure *frei von Kieselsäure* sein muß. Bei dieser Methode erhält man zwei Nebenproducte in großer Menge, nämlich Fluorborkalium und unreine Lösung von Kaliumacetat. Letztere enthält geringe Mengen von Kaliumsulfat und größere von Fluorkalium. Zur Reinigung fällt man mit einer concentrirten Lösung von Calciumacetat. Das abfiltrirte reine Fluorcalcium dient bei weiteren Analysen zur Entwicklung der Flußsäure. Das Filtrat wird bei Siedehitze mit kieselensäurefreiem Kaliumcarbonat versetzt, die Lösung von dem krystallinisch gewordenen Calciumcarbonat abgossen, mit Essigsäure übersättigt, und dann so weit eingedampft, daß sie nach dem Erkalten ein specifisches Gewicht von 1,09 (12° B.) zeigt; dies entspricht etwa einem Gehalt von 20 pC. Kaliumacetat, und diese Lösung dient, unachtet des geringen Gehalts an Kaliumsulfat, von Neuem zum Auswaschen des Fluorborkaliums. Das andere Nebenproduct, das Fluorborkalium, ist ein treffliches Material zu einer leichten und gleichförmigen Entwicklung von *Fluorbor*, unter Anwendung von Glasgefäßen. Ein Gemenge des Salzes mit 15 bis 20 pC. geschmolzener und gepulverter Borsäure, mit concentrirter Schwefelsäure, entwickelt bei geringer Erwärmung den ganzen Fluorgehalt als Fluorbor. Die Umsetzung vollendet sich nach der Gleichung :



Nach dem vorstehenden Verfahren sind die Analysen der nicht gesättigten Borsäureäther zum größten Theil von E. Bechi ausgeführt worden.

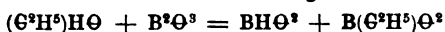
Bringt man den Aether mit flüssigem Wasser zusammen, so geht diese Zersetzung unter starker Erwärmung vor sich. Auf der Zunge bewirkt der Aether ebenfalls nur das von dieser Zersetzung herrührende sehr intensive Wärmegefühl. — Auf einem Draht in die Flamme gebracht, verbrennt er mit grünem Lichte, unter Zurücklassung von kohlehaltiger geschmolzener Borsäure. Der Aether kann nicht unzersetzt destillirt werden.

Zur Darstellung eines reineren Präparats muß, wie oben bemerkt, wasserfreier Aether angewandt werden. Versucht man die Reinigung unter Anwendung absoluten Alkohols, so beobachtet man eine sogleich eintretende Umsetzung mit demselben unter ziemlich starker Erwärmung, und die Umsetzungsproducte sind lediglich Borsäurehydrat und Triäthylborat, nach der Gleichung :



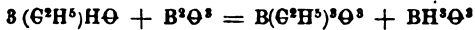
Ich führe diese interessante Reaction hier zuerst an, weil sie geeignet ist, einiges Licht auf die Bildungsweise des Aethers zu werfen und letztere uns eine neue Darstellungsweise kennen lehrt.

Die Menge von Monoäthylborat, welche bei der Einwirkung des Alkohols auf die Borsäure entsteht, ist nicht unbedeutend, und man könnte wohl geneigt sein, die primäre Reaction in der einfacheren Gleichung :

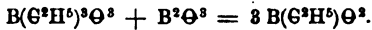


zu sehen, in welchem Falle das Triäthylborat erst in Folge einer secundären Reaction des Alkohols auf primär gebildetes Monoäthylborat entstehen würde. Wenn dem so wäre, so müßte sich aber neben dem Hydrat BH^3O^3 eine namhafte Menge eines wasserärmeren Hydrates vorfinden, und dieß ist nicht vorhanden, sobald man die Reaction bei etwa 120° vor sich gehen läßt. Der gleiche Grund spricht auch gegen die

Annahme zweier, gleichzeitig auftretender verschiedener Reactionen. Es bleibt uns also nur die primäre Reaction :

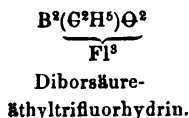
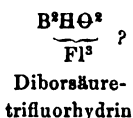


und das Monoäthylborat muß secundär entstanden sein, indem auf ein Molecul Triäthylborat ein weiteres Molecul Borsäureanhydrid einwirkte nach der Gleichung :



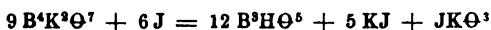
In der That, erhitzt man Triäthylborat mit geschmolzener Borsäure, so erfolgt vollständige Umwandlung in syrupöses Monoäthylborat. Ist Borsäure im Ueberschufs vorhanden, so löst sich eine kleine Menge hiervon im Aether auf; wendet man aber beide Substanzen im Verhältnifs der Mischungsgewichte an, so ist man im Stande, das Monoäthylborat rein und fast ungefärbt darzustellen.

Ich habe auferdem die Ueberführung des Mono- in Triäthylborat noch dadurch versucht, dafs ich ersteres mit Aethyloxyd im zugeschmolzenen Rohre einer höheren Temperatur aussetzte; es erfolgte indessen keine Verbindung. Mit Jodäthyl hatte ich gehofft, durch directe Addition ein Jodhydrin $\text{B}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}^2$ zu erhalten, aber auch dieser Versuch blieb resultatlos. Derartige Hydrine scheinen sich indessen durch Einwirkung der Haloïdverbindungen des Bors auf die Borsäureäther darstellen zu lassen. Triäthylborat nimmt das Fluorbor reichlich und unter Erwärmung auf und es bildet sich eine aromatisch riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich zwei verschiedene Fluorhydrine enthält. Auch das Monoäthylborat nimmt reichlich Fluor auf und wird dabei dünnflüssiger. Hier scheint sich durch directe Addition ein der Diborsäure entsprechendes Aethyltrifluorhydrin zu bilden :



Der Umstand, daß diese Substanzen sehr leicht zer-
setzbar sind und namentlich bei höherer Temperatur das Glas
sehr rasch angreifen, liefs mich auf eine eingehendere Un-
tersuchung derselben verzichten; ich gedenke indessen diese
Reactionen später unter Anwendung von Chlorbor weiter
zu verfolgen *).

*) Wir haben versucht, ähnliche anorganische Verbindungen zu er-
zeugen und fanden dabei, daß die borsauen Alkalien sich auf
nassem Wege nicht mit den Chlor- oder Jodalkalien verbinden
lassen. Die borsauen Alkalien lösen allerdings gröfsere Mengen
von Jod mit Leichtigkeit auf, so daß fast augenblicklich Ent-
färbung eintritt, aber beim Eindampfen erhält man zuerst Poly-
borate, später Jodalkalien, und in der Flüssigkeit läfst sich durch
schweflige Säure und Stärkekleister die Gegenwart von Jodsäure
darthun. Die Reaction ist also wohl :



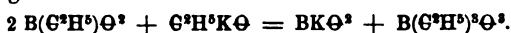
und sie findet wohl ihre Grenzen bei der Umwandlung des Borats
in Hexaborat.

Geschmolzenes Fluorkalium löst mit Leichtigkeit Borsäure im
Verhältnifs 2 KFl : B²O³ auf und bildet damit eine homogene,
zum Theil porcellanartige, zum Theil strahlige Masse. Fügt man
mehr Borsäure zu, so wird die Masse glasig und nicht mehr
homogen. Die nach ersterem Verhältnifs entstehende Masse
schmilzt leichter als ihre beiden Componenten; kochender Alkohol
greift sie auch nach mehreren Stunden nur wenig an, während
die Componenten sich darin leicht lösen; sie ist wenig hygro-
scopisch, vollständig und ohne Absatz von Borsäure in Wasser
löslich, kurz sie zeigt eher die Charactere einer Verbindung als
eines Gemenges und könnte wohl als ein Kaliumfluorhydrin der

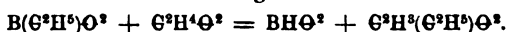
Diborsäure $\frac{\text{B}^2\text{K}^2\text{O}^3}{\text{Fl}^2}$ betrachtet werden. — Mit Kaliumcarbonat

zusammengeschmolzen treibt sie die Kohlensäure aus einem Mo-
lecul des Salzes aus und man erhält eine strahlig-krystallinische
opake Masse, welche ebenfalls mehr die Charactere eines Borats

Nach dem Vorhergehenden scheint also nur die directe Verbindung mit den Borderivaten, nicht aber mit den Aethylderivaten zu gelingen. Diefs bestätigt auch das Verhalten zu Kaliumalkoholat bei höherer Temperatur. Es gelang hierbei nicht, ein Kaliumäthylborat darzustellen. Es entsteht Kaliumborat und Triäthylborat, vielleicht nach folgender Gleichung :



Das Monoäthylborat zersetzt sich mit den Säurehydraten viel schwieriger als das Triäthylborat. Die Zersetzung verlangt eine Temperatur von 180 bis 200° und es bilden sich neben den entsprechenden Aethern wasserarme Borsäurehydrate, so z. B. für die Essigsäure nach der Gleichung :

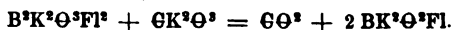


Eine weitere interessante Reaction des Monoäthylborats behandeln wir in dem folgenden Abschnitt.

Aethyltriborat.

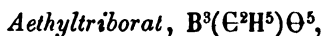
Es ist weiter oben bemerkt worden, dafs das Monoäthylborat sich nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, destilliren lasse. Läfst man bei der Destillation des Rohproducts der Einwirkung des Alkohols auf die Borsäure, nach Ebelmen's Angabe, die Temperatur allmählig auf 200° steigen, so bemerkt man, dafs die Destillation zwischen 130 und 140° sich verlangsamt und gegen 150° fast ganz aufhört. Das Thermometer erhebt sich nun rasch auf 180 bis 190° und bei

an sich trägt. Man könnte sie als $\frac{\text{BK}^2\Theta^2}{\text{Fl}}$ betrachten, entstanden nach der Gleichung :



Durch Wasser werden diese Substanzen zersetzt und es wäre deren Eigenthümlichkeit erst noch auf andere Weise zu bestätigen.

dieser Temperatur beginnt auf's Neue eine reichliche Menge eines farblosen Destillats überzugehen. Wir wissen aus dem Vorhergehenden, daß das zwischen 120 und 150° Uebergehende fast reines Triäthylborat ist; die von etwa 190° an übergehende Flüssigkeit destillirt bei der Rectification vollständig zwischen 120 und 130° und erwies sich ebenfalls als nahezu reines Triäthylborat. Wir waren hierdurch veranlaßt, ein auf synthetischem Wege erhaltenes Monoäthylborat der trockenen Destillation zu unterwerfen, und auch dieses entliefs gegen 190° fast reines Triäthylborat. Erhält man die Temperatur längere Zeit auf etwa 200°, so vollendet sich die Reaction nicht; diefs findet erst gegen 270 bis 280° statt, bei welcher Temperatur die Masse unter Aufschäumen die letzten Portionen von Triäthylborat entläßt und dann beim Erkalten zu einer rissigen glasigen Masse geseht. Die obere Schicht ist gewöhnlich etwas weich, weil sie das noch im oberen Theil der Retorte befindliche und zurückgeflossene Triäthylborat enthält; andererseits enthalten die Randschichten, welche stärkerer Hitze ausgesetzt waren, freie Borsäure; außerdem schließt die Masse kleinere Glassplitter ein, da man gewöhnlich das Gefäß zerschlagen und in einzelnen Stücken loslösen muß. Man behandelt daher die in kleine Stücke zerschlagene Masse mit wasserfreiem Aether, welcher sie sehr langsam auflöst, filtrirt von der ungelösten Borsäure und den Glassplittern ab, dampft in einem Kochfläschchen ab und erhitzt schließlichs bis gegen 200°, um Aether und Triäthylborat zu entfernen. Die rückständige Masse ist

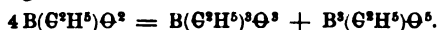


eine geringe Menge freier Borsäure enthaltend, da diese in der ätherischen Lösung des Borats sich etwas mehr löst, als in reinem Aether.

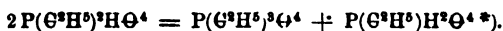
	Berechnet		Gefunden	
	8 B	88	23,25	23,5
6 H ⁵	29	20,40	—	—
5 O	80	56,35	—	—
	142	100,00		

Das in Stücke zerschlagene Aethyltriborat gleicht im Aeußeren dem arabischen Gummi. An der Luft zieht es deren Wasserdampf rasch an und bedeckt sich mit einer weissen Schicht von Borsäure, welche dann den weiteren Fortschritt der Zersetzung sehr verzögert. Mit flüssigem Wasser geht die Zersetzung unter Temperaturerhöhung vor sich. In die Flamme gehalten verbrennt das Präparat mit grüner Flamme, unter Zurücklassung von kohlehaltiger Borsäure. Uebrigens kann dieser Aether einer Temperatur von 300° ausgesetzt werden, ohne eine bedeutende Zersetzung zu erleiden.

Das Aethyltriborat verdankt seine Entstehung einer Zersetzung des Monoäthylborats, welches geradeauf zerfällt nach der Gleichung :

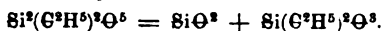


Versuche, bei welchen ich die Zersetzung unter Beachtung der Gewichtsverhältnisse vornahm, gaben wegen der secundären Reactionen mehr oder weniger abweichende Resultate. — Wir kennen eine ganz analoge Zersetzung bei der Diäthylphosphorsäure, welche sich in ihren Salzen ebenfalls gegen 200° in Triäthylphosphat und Aethylphosphorsäure spaltet :



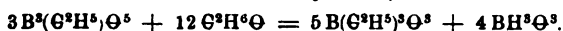
*) In Ann. Chem. u. Pharm. CXXXIV, 347 hat Limpricht eine einfache Darstellungsmethode des Phosphorsäureäthers beschrieben, beruhend auf der Umsetzung des Phosphorylchlorids mit Natriumalkoholat. Ich hatte früher (daselbst CI, 306) mitgetheilt, daß auch bei directer Einwirkung des Oxychlorids auf absoluten Alkohol Phosphorsäureäther entstehe. Da die Eigen-

und ähnlich ist ferner die Spaltung des Aethylsilicats in Kieselsäure und Diäthylsilicat :



Es ist mir nicht gelungen, das Aethyltriborat durch Vereinigung des Monoäthylborats mit einem weiteren Molecül Borsäureanhydrid darzustellen; andererseits gelang es auch nicht, das Triborat direct mit Aethyloxyd oder Jodäthyl zu verbinden.

Der absolute Alkohol wirkt auf das Triborat in ähnlicher Weise zersetzend, wie auf das Monoborat, aber die Reaction ist weniger energisch und vollendet sich erst bei höherer Temperatur. Läßt man Triborat mit absolutem Alkohol in einem Rückflusapparate einige Stunden kochen, so krystallisiert beim Erkalten Borsäurehydrat und bei der Destillation erhält man neben Alkohol Triäthylborat, nach der Gleichung :



Die Borsäureäther von Ebelmen.

Wir haben im Früheren eine kritische Besprechung der auf das Hydrat $\text{B}^4\text{H}^2\text{O}^7$ zu beziehenden Borsäureäther von

schaften dieses Products von Limpricht's reinem Präparat abwichen, so habe ich den Versuch nochmals wiederholt und gefunden, daß die rasche Säuerung, welche bei meinem Präparat auf Zusatz von Wasser eintrat, auf einem Gehalt an Diäthylphosphorsäure beruhte. Es entsteht dieselbe jedesmal, wenn man das Oxychlorid in größeren Mengen dem Alkohol zufügt und wenn man die Operation nicht bei guter Abkühlung vornimmt. Der Gehalt an Diäthylphosphorsäure giebt sich nicht in der concentrirten, wohl aber in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit, durch die Reaction auf Lackmus, zu erkennen. Nach der Destillation erhält man eine Flüssigkeit, welche sich mit Wasser erst nach einiger Zeit säuert; der Destillationsrückstand ist meist Phosphorsäure. Oben erwähnte Umsetzungsweise der Diäthylphosphorsäure scheint also nicht allein bei den Salzen, sondern auch bei der freien Säure stattzufinden.

Ebelmen verschoben, um zuerst das Material für diese Kritik zu sammeln. Nun da wir das Material zusammengestellt haben, ist die Kritik fast unnöthig geworden. Wir brauchen nämlich nur daran zu erinnern, dafs Ebelmen zur Darstellung seines Aethers nur bis 200° erhitzt, und daran, dafs nach dem Vorhergehenden die Zersetzung des Monoäthylborats bei etwa 190° beginnt und sich bei 270 bis 280° vollendet, und man wird sogleich erkennen, dafs Ebelmen eine Substanz untersucht hatte, welche sich mitten in einer Reaction befand und demnach ein Mischproduct gewesen sein mufs. Es geht diefs auch aus Ebelmen's Analysen und sonstigen Angaben deutlich hervor. Was Ebelmen's Analysen betrifft, so wurde die Borsäure in der Art bestimmt, dafs er die Verbindung durch Ammoniak zersetzte, eindampfte und das rückständige Borsäureanhydrid wog. Nach Ebelmen's eigener Angabe bewirkt hierbei die Verflüchtigung der Borsäure beim Abdampfen einen Verlust von 2 bis 3,5 pC. Nach Versuchen, welche Bechi und ich mit geschmolzener Borsäure und mit reinem Triäthylborat angestellt haben, sind diese Zahlen als Minimum zu betrachten; der Verlust kann bis gegen 5 pC. betragen und ist bei dem Aether (wohl wegen des verdampfenden Alkohols) gröfser, als bei Anwendung von reiner Borsäure. — Die Bestimmung des Kohlenstoffs ist mit einem Verlust verbunden, da, wie bereits oben bemerkt wurde, die geschmolzene Borsäure Kohle einschliesst und vor der Verbrennung schützt. Der Wasserstoff könnte eher zu hoch gefunden werden, da die Substanz sehr rasch Wasser anzieht; es ist hier aber andererseits zu beachten, dafs bei der Umsetzung mit dem angezogenen Wasser ein Freiwerden von Alkohol verbunden ist, welcher sich in geringer Menge verflüchtigen und hierdurch eine Compensation veranlassen könnte. Das Uebrige ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, bei welcher wir das Bor

als Borsäureanhydrid aufführen, weil Ebelmen's Analysen sich direct auf dieses beziehen.

			a.	b.		
	$B^4Et^3O^7$	Ebelmen	$BEtO^3$	B^3EtO^5	$\frac{1}{4}(a+3b)$	$\frac{1}{6}(a+4b)$
Borsäure	65,4	66,8	48,6	74,0	67,7	68,9
Kohlenstoff	22,4	19,8	33,3	16,9	21,0	20,2
Wasserstoff	4,7	4,4	7,0	3,5	4,3	4,2
Sauerst. Rest	7,5	9,0	11,1	5,6	7,0	6,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Dafs die von Ebelmen analysirten Präparate nicht die Verbindung $B^4(E^2H^5)^3O^7$ gewesen sein können, ergibt sich zunächst aus dem Gehalt an Borsäure. Ebelmen fand 64 pC. zu viel, trotzdem die Analyse einen Verlust von 4 bis 5 pC. bedingt und seine 66,8 pC. wohl in Wirklichkeit einem Präparat mit 69 bis 70 pC. Borsäure entsprechen. Wir bemerken hierzu, dafs Ebelmen's Präparat mittelst Aether gereinigt war und die Menge beigemengter Borsäure also nur eine sehr geringe gewesen sein kann. Der Wasserstoff ist für seine Formel zu niedrig, besonders wenn man beachtet, dafs die Natur der Verbindung ihn eher höher bedingen sollte und dafs außerdem der Wasserstoff gewöhnlich etwas zu hoch gefunden wird. Das von Ebelmen analysirte Präparat bestand wohl zum gröfseren Theil aus Aethyltriborat, welchem aber, da die Temperatur auf 200° erhalten wurde, noch unzersetztes Monoäthylborat beigemischt war. In obiger Zusammenstellung findet sich neben der Procentzusammensetzung der beiden letzteren Aether noch diejenige eines Gemenges von einem Aequivalent Monoäthylborat mit drei und mit vier Aequivalenten Aethyltriborat. Diese Gemenge scheinen am Ehesten die Zusammensetzung des von Ebelmen analysirten Präparats auszudrücken. Auf die bedeutende Differenz im Sauerstoffrest kann natürlich kein Gewicht gelegt werden, da auf diesen Posten sich alle Fehler

der Analyse häufen. Auch die von Ebelmen seinem Präparat zugeschriebenen Eigenschaften deuten auf ein Mischproduct hin. Das Monoäthylborat ist ein dickflüssiges Oel, das Aethyltriborat ist ein Glas, welches unter dem Hammer zerspringt*); Ebelmen's Präparat dagegen war „un verre „déjà un peu mou à la température ordinaire et qu'on peut „étirer en fils très-fins vers 40 degrés“. Eine derartige Substanz erhielten wir in der That, als wir in zwei Versuchen die Temperatur bei der Zersetzung des Monoäthylborats auf etwa 210° erhielten. Diese Präparate gaben 21,1 und 22 pC. Bor, entsprechend 67,1 und 70 pC. Borsäureanhydrid. Man sieht hieraus, dafs unsere Analysen diejenigen von Ebelmen nahezu bestätigen, und wenn dem von ihm analysirten Körper die Formel $B^4(C^2H^5)^2O^7$ nicht zugeschrieben werden kann und es auch uns nicht gelungen ist, Verbindungen, welche dieser Formel entsprechen, darzustellen: so ist damit noch keineswegs erwiesen, dafs solche Verbindungen nicht existiren und dafs sie sich nicht in ganz ähnlicher Weise bilden, wie die anderen nicht gesättigten Borsäureäther. — Das hier bezüglich der Aethylverbindung Dargelegte gilt auch für die entsprechende Methylverbindung, welche wir in dem folgenden Abschnitt kennen lernen werden**).

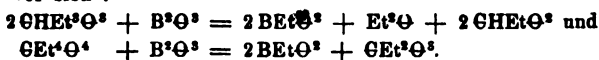
*) Wozu wir noch bemerken, dafs wir mit dieser Substanz bei der höchsten Sommertemperatur (1865) von 36°,5 C. im Schatten arbeiteten, während Ebelmen's Angaben sich wohl auf eine Temperatur von unter 20° C. beziehen.

***) Es ist hier noch an zwei Bildungsweisen der Borsäureäther zu erinnern, bei welchen der Autor, sich auf Ebelmen's Arbeiten stützend, die Bildung von Aether $B^4Et^2O^7$ annimmt. Bassett bespricht, gelegentlich seiner Mittheilungen über Triäthylformiat (Jahresber. für Chemie u. s. w. 1863, S. 484) und über Teträthylcarbonat (daselbst 1864, S. 476), die Umsetzung beider mit Borsäureanhydrid. Bei der Destillation bis 200° bildet das Formiat Aethyloxyd und Aethylformiat, das Carbonat nur Aethylcarbonat, während in der Retorte ein syrupöser Borsäureäther

Methylderivate der Borsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindungen sollte man nur vollkommen reinen Methylalkohol anwenden. Wir haben Holzgeist angewandt, welcher nur durch mehrmalige fractionirte Destillation und einmalige Behandlung mit Chlorcalcium gereinigt worden war, und haben später mit Wegschaffung fremder Beimengungen und mit Analysen unreiner Producte mehr Zeit verloren, als dieß auch bei der zeitraubendsten Reinigungsmethode des Holzgeistes der Fall gewesen wäre. Die Einwirkung des Holzgeistes auf die geschmolzene Borsäure wurde in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie wir dieß oben bei Darstellung der Aethylderivate beschrieben haben. Die Temperatur des Oelbades wurde auf etwa 100° erhalten. Der Digestor enthielt nach der Reaction eine braune trübe Flüssigkeit und am Boden eine theerartige Masse. Man destillirte von derselben so lange ab, bis das Thermometer 100° zeigte. Das klare Destillat bräunte sich bei Zusatz von Schwefelsäure und es konnte hieraus kein auch nur annähernd reiner Aether abgeschieden werden. Es wurde daher der Destillationsrückstand mit dem Bodensatz im Digestor vereinigt und zur Ueberführung des Monomethylborats in Trimethylborat einige Stunden mit frischem Methylalkohol auf 100° erhitzt und von der Flüssigkeit dann aufs Neue abdestillirt, bis das Destillat anfang, sich dunkelgelb zu färben.

zurückbleibt, von welchem Bassett wahrscheinlich, wie früher Ebelmen, annimmt, er werde theilweise mit den anderen überdestillirenden Flüssigkeiten übergerissen. Die Reactionen gehen aber wahrscheinlich nach folgenden einfachen Gleichungen vor sich :



Da die Erhitzung bis 200° getrieben wurde, so ist evident, daß der etwa im Destillat befindliche Borsäureäther von zeretztem Monoäthylborat herrührt.

Dieses Destillat wurde zusammen mit dem zuerst erhaltenen mit $\frac{1}{10}$ Gewicht an geschmolzener Borsäure 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die aufs Neue rothbraun gefärbte Flüssigkeit gab nach Destillation und Behandlung einer Probe mit Schwefelsäure immer noch keinen reinen Borsäureäther. Es wurde daher die Behandlung mit geschmolzener Borsäure noch zweimal vorgenommen, um möglichst alles Trimethylborat in Monomethylborat umzuwandeln, und das so erhaltene gefärbte Präparat wurde endlich durch nochmals gereinigten Methylalkohol wieder in Trimethylborat übergeführt und dieses durch Schwefelsäure und wiederholte Destillation weiter gereinigt. Diese Reinigung wird durch den Umstand erschwert, daß das Trimethylborat gegen 65° siedet (72° Ebelmen und Bouquet) und also nahezu denselben Siedepunkt hat, wie der Methylalkohol und einige seiner gewöhnlichen Verunreinigungen. In der That gab der Aether mit concentrirter Schwefelsäure eine röthliche Lösung und bei der Analyse nur 10,2 pC. Bor, während die Formel $B(CH^3)^3O^3$ 10,6 pC. verlangen würde. Das specifische Gewicht wurde zu 0,915 bei 20° und 0,940 bei 0° bestimmt; Ebelmen und Bouquet fanden dasselbe zu 0,955 bei 0° . Die chemischen Reactionen dieses Aethers sind ganz dieselben wie beim Triäthylborat. Die Flamme des brennenden Trimethylborats unterscheidet sich von derjenigen der entsprechenden Aethylverbindung dadurch, daß bei letzterer die Flamme noch einen ungefärbten Kern zeigt, während erstere eine intensiver gefärbte, vollkommen grüne Flamme bildet. Ebelmen hatte dies bereits beobachtet und daraufhin vorgeschlagen, bei der Prüfung auf geringe Mengen von Borsäure Holzgeist statt des Weingeistes anzuwenden, einen Vorschlag, welchen wir auch unsererseits den Mineralanalytikern angelegentlichst empfehlen können. Ebelmen glaubt, daß die grössere Intensität der Färbung dadurch zu erklären sei, daß der Holzgeist schon

an und für sich eine farblosere Flamme bilde, als der Wein-
geist. Ohne Zweifel ist auch dieser Factor zu berücksich-
tigen, aber die Ursache des Phänomens liegt doch wohl eher
darin, daß die Methylverbindung weit flüchtiger und weit
borsäurereicher ist, als die Aethylverbindung, so daß in der-
selben Zeiteinheit von ersterer relativ und absolut mehr Bor-
säure zur Verbrennung gelangt, als von letzterer.

Die oben erwähnten, vielfach wiederholten Operationen
fallen weg, wenn man zur Darstellung des Aethers voll-
kommen reinen Methylalkohol anwendet, und in diesem Falle
wird man auch direct aus dem Destillationsrückstand ein
nahezu reines Monomethylborat gewinnen können. Es ist
dies in unserem Falle natürlich nicht gelungen; die Rück-
stände zeigten (das gefundene Bor als Monomethylborat be-
rechnet) bis zu $\frac{1}{3}$ fremdartiger Beimengungen. Wir haben
daher alle bei den verschiedenen Behandlungen gesammelten
Rückstände durch Erhitzen mit Holzgeist in Trimethylborat
verwandelt, und aus diesem durch Addition von Borsäure,
Reinigung durch wasserfreien Aether und schließliches Er-
hitzen bis auf 80° ein reineres Monomethylborat dargestellt.
Da die Beimengungen zum großen Theil unterhalb 80° flüch-
tig sind, so erhält man auf diese Weise auch aus nicht ganz
reinem Trimethylborat ein Präparat, dessen Borgehalt der
Formel $B(\text{CH}_3)_2\text{O}$ sehr nahe entspricht.

	Berechnet		Gefunden	
B	11	18,9	17,8	18,1
CH_3	15	26,0	—	—
2O	32	55,1	—	—
	<hr/>			
	58	100,0.		

Man sieht, daß immer noch kleine Beimengungen zu-
gegen waren, und die Präparate waren in der That mehr
gefärbt, als die des Monoäthylborats. Von letzterem Aether
unterscheidet sich die Methylverbindung außerdem durch

größere Dickflüssigkeit; das chemische Verhalten ist dagegen bei beiden ganz dasselbe. Einer höheren Temperatur ausgesetzt beginnt die Zersetzung gegen 160°, es destillirt Trimethylborat, welches einen großen Theil der Verunreinigungen des Monomethylborats enthält, und bei etwa 250° bleibt eine zähe Masse, welche beim Erkalten zu einem harten gefärbten Glase erstarrt. Mittelst Aether gereinigt stellt dieselbe

Methyltriborat, $B^3(CH^3)\Theta^5$

in ziemlich reinem Zustande dar.

	Berechnet		Gefunden
3 B	38	25,8	26,4
GH ³	15	11,7	—
5 Θ	80	62,5	—
	<hr/>	<hr/>	
	128	100,0.	

Das chemische und physikalische Verhalten dieser Verbindung ist wieder ganz dasjenige des Aethylderivats. Wie dieses färbt es, in die Flamme gehalten, letztere grün, bildet Trimethylborat, wenn man es mit Methylalkohol erhitzt, und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich unter Rückbildung der Componenten.

Was die früher von Ebelmen analysirte und auf einen Aether $B^4(CH^3)^2\Theta^7$ bezogene Substanz betrifft, so kann auf dieselbe die gleiche Argumentation angewandt werden, wie auf das Aethylderivat. Ebelmen bestimmte in zwei Präparaten den Borsäuregehalt und fand etwa 70 pC.; es entspricht dies nahezu einem Gemenge von gleichen Aequivalenten Monomethylborat und Methyltriborat; dieses würde 71 pC. Borsäure verlangen. — Auf methylhaltige Doppeläther der Borsäure kommen wir zurück, nachdem wir im Folgenden zuerst die Amylborate besprochen haben werden.

Amylderivate der Borsäure.

Zur Darstellung der Amyläther diene der nach öfterer fractionirter Destillation zwischen 130 und 134° siedende Antheil des rohen Fuselöls; der gereinigte Alkohol hatte bei 18° eine Dichte von 0,819. — Auf vier Theile Amylalkohol nimmt man einen Theil Borsäureanhydrid und erhält die Temperatur des Oelbades zwölf Stunden lang auf 160 bis 180°. — Von der nur schwach gelb gefärbten Flüssigkeit destillirt man bis zu 200° ab, benutzt das bis dahin Uebergegangene zu einer zweiten Operation, und setzt, nachdem die gelöste Borsäure auskrystallisirt ist, die Destillation fort, bis die Flüssigkeit eine Temperatur von 280° besitzt. Was bei der Rectification unter 245° übergeht, wird zur Trennung von Amylalkohol und Triamylborat mit wenig concentrirter Schwefelsäure versetzt und die obere Schicht zusammen mit dem über 245° siedenden Rest der ursprünglichen Flüssigkeit so lange fractionirt destillirt, bis man daraus eine zwischen 250° und 258° siedende Flüssigkeit abgesondert hat. Nur wenn man über einige hundert Gramme des Aethers gebietet, beobachtet man, dafs der Siedepunkt sich längere Zeit zwischen 253 und 255° erhält, und es geht dann bei dieser Temperatur eine gröfsere Menge über. Bei kleineren Mengen erhält sich der Siedepunkt nicht constant, weil sich der Aether während des Siedens etwas zersetzt. In der That bleibt bei jedesmaliger Destillation ein sich bräunender Rückstand. Man kann das Triamylborat auch durch Zersetzung des Triäthylborats mittelst Amylalkohol bei 160 bis 180° erhalten, aber die Reinigung ist in diesem Falle viel schwieriger, da die Flüssigkeit noch andere Aether enthält, deren Trennung nur mittelst sehr häufiger fractionirter Destillation einigermaßen gelingt. Wir setzen den Siedepunkt des Triamylborats zu 254° bei 760^{mm} (uncorrigirt); Ebelmen und Bouquet setzen denselben allerdings viel höher, näm-

lich zu 270 bis 275°, aber sie geben selbst an, daß sie nur eine geringe Menge des Aethers besaßen, welcher ohne Zweifel fremdartige Beimengungen enthielt.

Die nachfolgenden Analysen beziehen sich auf das Destillat 253 bis 255° (a.), auf das zwischen 255 und 262° Uebergangene (b.), und auf ein aus Triäthylborat und Amylalkohol dargestelltes Präparat (c.).

	Berechnet		a.	b.	c.
B	11	4,1	4,10	4,25	4,15
3 C ⁵ H ¹¹	218	78,8	78,10	77,80	78,50 *)
3 O	48	17,6	—	—	—
	272	100,0.			

*) Bei den Amylderivaten der Borsaure wurde der bei der Zersetzung sich abscheidende Amylalkohol direct bestimmt. In einer getheilten Röhre, an welcher noch 0,02 CC. genau abgelesen werden konnten, wurden etwa 5 Grm. Aether genau abgewogen und dann das doppelte bis dreifache Volum einer Kalilauge zugefügt, welche 8 pC. käuflichen Hydrats enthielt. Die Ablesung des ausgeschiedenen Amylalkohols wurde bei etwa 20° vorgenommen, für welche Temperatur die Dichte des angewandten Alkohols bestimmt worden war. Von dem direct abgelesenen Volum müssen, nach besonders in dieser Hinsicht vorgenommenen Bestimmungen, 3 pC. in Abzug gebracht werden. Der gemessene und auf Gewicht reducirte Amylalkohol wurde dann auf Amyl (C⁵H¹¹) umgerechnet. Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, daß die 3 pC. durchaus nicht die Löslichkeit des Wassers in Amylalkohol ausdrücken, da andererseits auch die verdünnte Kalilauge eine sehr geringe Menge Amylalkohol auflöst. Schüttelt man eine gemessene Menge Amylalkohols mit destillirtem Wasser, so wird das Volum des ersteren um etwa 6 pC. vermehrt. Andererseits löst aber auch reines Wasser mehr Alkohol, als kalihaltiges; auf Zusatz von geringen Mengen von Kali scheidet sich in der That etwas Alkohol aus. Bei mehr als 10 pC. Kaligehalt nimmt das Lösungsvermögen des Amylalkohols für die Kalilauge rasch und bedeutend zu, und die Trennung der zwei Schichten erfolgt mit zunehmendem Kaligehalt immer schwieriger. Der oben erwähnte Kaligehalt von 8 bis 10 pC. erlaubt eine ziemlich rasche Schichtentrennung und bewirkt nahezu das Minimum der Volumzunahme des Amylalkohols.

Die specifischen Gewichte wurden bestimmt

für Präparat a. 0,840 bei 28°; 0,872 bei 0°

für Präparat b. 0,855 bei 28°;

für Präparat c. 0,852 bei 24°; 0,872 bei 0°.

Die Ausdehnung des Triamylborats zwischen 0° und 30° ist also nahezu die gleiche, wie bei den Amylthern der Benzoësäure und Valeriansäure und bei dem Amylalkohol selbst. — Die chemischen Reactionen des Triamylborats sind ganz diejenigen der drei-alkoholischen Borate des Aethyls und Methyls. Bezüglich der Brennbarkeit unterscheidet es sich aber von letzteren beiden Aethern dadurch, dafs es nur mittelst eines Doctes brennt und eine leuchtende Flamme giebt, welche nur im unteren Theil in der Nähe des Doctes grün gefärbt ist.

Nachdem mit dem Product der Einwirkung des Amylalkohols auf das Borsäureanhydrid nach den vorstehenden Angaben verfahren worden, kann man den Rückstand zur Entfernung der letzten Antheile von Triamylborat noch bis auf 290° erhitzen. Er färbt sich dabei dunkelgelb und nach dem Erkalten erhält man ein dickes Oel, etwa von der Consistenz der concentrirten Schwefelsäure. Diefs ist nahezu reines

Monoamylborat, $B(C^5H^{11})O^2$.

	Berechnet		Gefunden
B	11	9,6	9,5
C^5H^{11}	71	62,8	63,3
2 O	32	28,1	—
	114	100,0.	

Specifisches Gewicht : 0,949 bei 20° und 0,971 bei 0°. Obwohl dieser Aether viel flüssiger ist, als die betreffende Aethyl- und Methylverbindung, so ist er doch unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt flüchtig; wahrscheinlich destillirt er aber im stark luftverdünnten Raum. Er destillirt

ferner mit den Dämpfen des Triamylborats, und die zwischen 260 und 280° übergehenden Portionen enthalten eine nicht unbedeutende Menge von Monoamylborat, so daß sich das specifische Gewicht dieses Antheils bei 25° bis auf 0,86 erhebt. — Das Monoamylborat ist, selbst bei Anwendung eines Dochtes, nur wenig verbrennlich; die Flamme zeigt nur an der Basis eine schwache grüne Zone.

Der Aether kann auch direct durch Erwärmen von Triamylborat mit Borsäureanhydrid erhalten werden, sowie andererseits die Einwirkung des Amylalkohols unter Erwärmung und nach der Gleichung :



die Rückbildung von Triamylborat veranlaßt. Im Allgemeinen sind die Reactionen dieser Verbindung denjenigen der anderen monoalkoholischen Borate ganz analog. Monoamylborat kann bis 300° erhitzt werden, ohne sich wesentlich zu verändern. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt Zersetzung, welche bei dem Siedepunkt des Quecksilbers noch nicht beendet ist. Es destillirt Triamylborat mit ziemlichen Mengen von Monoamylborat, und es bleibt zuletzt eine glasige Masse, welche Borsäure, Kohle und andere Verunreinigungen enthält. Ohne Zweifel ist in dieser Masse Amyltriborat $\text{B}^3(\text{C}^5\text{H}^{11})\text{O}^3$ enthalten; wir haben uns indessen mit seiner Reindarstellung nicht weiter beschäftigt.

Die Analyse, welche Ebelmen von seiner Amylverbindung mittheilt, stimmt zwar besser mit seiner Formel $\text{B}^4\text{Am}^2\text{O}^7$ überein, als dieß bei den entsprechenden Aethyl- und Methylderivaten der Fall ist; hingegen weichen seine übrigen Angaben derart von unseren Beobachtungen ab, daß wir darauf verzichten müssen, beide durch eine genügende Erklärung in Uebereinstimmung zu bringen. Er erhitzt zwei Theile Amylalkohol mit einem Theil Anhydrid, destillirt dann bis 180°, extrahirt mit Aether und destillirt den Rückstand

des Aetherauszugs bis 250 bis 270°. Hierbei wird allerdings der größte Theil des Triamylborats entfernt, aber der Rückstand hat nach unseren Beobachtungen nie die glasige Beschaffenheit, von welcher Ebelmen spricht. Wir erhielten in diesem Falle immer ein flüssiges Gemenge von Mono- und Triamylborat, welches bei 300° eine Veränderung erleidet, während nach Ebelmen der durch Erhitzen bis 270° erhaltene Rückstand sich bei 300° nicht weiter verändern soll. Es liegt hier also ein offener Widerspruch vor.

Doppeläther der Borsäure.

Wenige Linien weiter oben haben wir nochmals die Gleichung gegeben, nach welcher die monoalkoholischen Borate unter dem Einfluß der entsprechenden Alkohole sich in drei-alkoholische Borate umwandeln. Unterwirft man das monoalkoholische Borat der Einwirkung eines Alkohols, verschieden von demjenigen, welcher zur Darstellung des Borats gedient hatte, so müssen mittelst einer analogen Umsetzung entweder zwei drei-alkoholische Aether, jeder mit drei gleichen Alkoholradicalen, entstehen *) :



oder es müssen sich Doppeläther bilden :



Es zeigte sich, daß die Reaction vorzugsweise nach letzterer Gleichung erfolgt, daß aber erstere dabei nicht ausgeschlossen ist.

200 Gramme Monoäthylborat wurden in einem Kolben mit 300 Grammen Amylalkohol übergossen. Es tritt sogleich starke Erwärmung ein und die Reaction beginnt unter Abscheidung von Borsäure. Zur Vervollständigung liefs man

*) Der Kürze halber setzen wir $\text{Me} = \text{C}^3\text{H}^5$, $\text{Et} = \text{C}^2\text{H}^5$ und $\text{Am} = \text{C}^5\text{H}^{11}$.

das Gemenge zehn Stunden lang an einem Rückflusapparate sieden, gofs nach 12stündiger Ruhe von der auskrystallisirten Borsäure ab und unterwarf die gelbe Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Bei der ersten Destillation ging nur wenig unterhalb 200° über, mehr als ein Drittel der Flüssigkeit zwischen 200° und 240°, der Rest bis 280°. Neben etwas Borsäure fand sich dann noch etwas Monoamylborat in der Retorte; das Monoäthylborat war vollständig zersetzt. Obwohl wir über nahezu ein Pfund Flüssigkeit geboten, so führte doch nur eine sehr häufig wiederholte fractionirte Destillation zu Producten von constantem Siedepunkt; der größte Theil verlor sich dabei in Mischproducten. Aus den ersten Portionen erhielt man Aethylalkohol und Triäthylborat, die letzten Portionen gaben reichliche Mengen von Triamylborat.

Die im Rückstand befindliche kleine Menge von Monoamylborat könnte, zusammen mit der geringen Menge von Aethylalkohol, einer Reaction



zugeschrieben werden, wenn man nicht vorzieht, die Bildung beider aus secundären Umsetzungen herzuleiten *).

*) Veranlassung, dieses letztere vorzuziehen, wäre etwa die Ansicht, daß die Producte der Umsetzung sogleich wieder unter gegenseitiger Zersetzung auf einander reagiren müßten; aber vollständig findet letztere Reaction nur dann statt, wenn keine anderen Körper zugegen sind. In der That findet sich in dem Product der Einwirkung der Alkohole auf die Borsäure noch freier Alkohol neben monoalkoholischen Boraten, und wir haben uns durch den Versuch überzeugt, daß diese Borate so weit mit drei-alkoholischen Boraten vermischt werden können, daß die Alkohole nicht mehr weiter einwirken. Andererseits gelingt es nur sehr allmähig, mit drei-alkoholischem Borat gemengte Alkohole mit Borsäure zu verbinden, selbst dann, wenn letztere im Ueberschuß vorhanden ist; einen Beweis hiervon hatten wir bereits bei der Darstellung des Trimethylborats. Unter allen diesen Verhältnissen stellt sich also gewissermaßen ein Gleichgewicht her, und es kann dieses in der That gestört werden, wenn man Alkohol oder monoalkoholischen Aether im Ueberschuß zufügt.

Aus der angegebenen Menge Flüssigkeit konnten nur etwa 50 Gramm mit dem constanten Siedepunkt 210 bis 215° abgesondert werden. Es ist dieß das

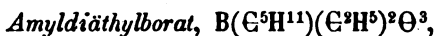


	Berechnet		Gefunden
B	11	4,8	4,9
C ² H ⁵	29	12,6	—
2 C ⁵ H ¹¹	142	61,7	61,8
3 O	48	20,9	—
	230	100,0.	

Specificisches Gewicht 0,852 bei 28°; 0,876 bei 0°.

Dieser Aether ist wie das Triamylborat nur mittelst Docht entzündlich; die grüne Färbung der Flamme tritt etwas mehr hervor, als bei letzterem Aether.

Der andere Doppeläther liefs sich noch weniger leicht abscheiden, als der vorhergehende, so dafs wir uns zuletzt bei etwa 30 Gramm mit einem zwischen 170 und 180° constanten Siedepunkt begnügen mußten. Diese Flüssigkeit enthält, neben einer geringen Verunreinigung mit dem eben beschriebenen Aether, das



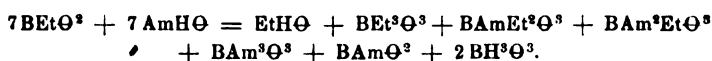
dessen Siedepunkt bei etwa 173 bis 175° zu liegen scheint.

	Berechnet		Gefunden
B	11	5,9	6,05
2 C ² H ⁵	58	80,8	—
C ⁵ H ¹¹	71	87,8	40,5
3 O	48	25,5	—
	188	100,0.	

Specificisches Gewicht 0,858 bei 26°.

Der Aether ist ohne Docht entzündlich, aber nicht so leicht wie das Triäthylborat, und brennt mit grünesäumter Flamme. In den übrigen Reactionen verhalten sich diese beiden Doppeläther wie die übrigen drei-alkoholischen Borate.

Erhitzt man sie mit überschüssigem Amylalkohol auf 160 bis 180°, so werden sie unter Ausscheidung von Aethylalkohol größtentheils in Triamylborat verwandelt. Diese Reaction erklärt auch die verhältnißmäßig größere Menge von Triamylborat im Product der Einwirkung des Amylalkohols auf das Monoäthylborat. Will man sämmtliche bei dieser Umsetzung auftretenden Producte unter einer einzigen Gleichung zusammenfassen, so kann dies mittelst der folgenden geschehen :



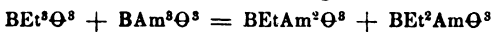
Bei der Einwirkung des Amylalkohols auf Amyldiäthylborat entsteht neben Triamylborat ohne Zweifel auch Aethyldiamylborat. Da wir nicht genügend Material besaßen, um dies direct nachweisen zu können, so haben wir vorgezogen, Amylalkohol bei höherer Temperatur auf Triäthylborat wirken zu lassen. Es dienten zu diesem Versuche 250 CC. Triäthylborat und eben so viel Amylalkohol. Die Temperatur wurde 80 bis 90 Stunden auf 160 bis 180° erhalten und hatte sich zweimal auf nur kurze Zeit bis 230° erhoben. Es war keine Borsäure auskrystallisirt und auch in dem Rückstande der Destillation war dieselbe nicht vorhanden. Die Flüssigkeit fing bei etwa 80° zu sieden an, aber bei der ersten Destillation ging bis gegen 180° nur ein Gemenge von Alkohol, Triäthylborat und Amylalkohol über; letzterer war nur in geringer Menge vorhanden. Aus dem bis 250° übergehenden Antheil konnten durch weitere, sehr oft wiederholte fractionirte Destillationen die beiden Doppeläther erhalten werden. Das Amyldiäthylborat wieder nur in geringer Menge und nicht ganz rein. Das über 250° übergehende enthielt noch Aethyldiamylborat und namentlich Triamylborat. Es blieb bei 290° nur ein geringer Rückstand, welcher ein

Gemenge von Monoäthyl- und Monoamylborat zu sein schien. Wir geben für diese Umsetzung die schematische Gleichung :

$$3\text{BEt}^2\Theta^3 + 6\text{AmH}\Theta = \text{BAmEt}^2\Theta^3 + \text{BAm}^2\text{Et}\Theta^3 + \text{BAm}^3\Theta^3 + 6\text{EtH}\Theta.$$

Wir suchen mit dieser Gleichung hier, sowie auch in anderen bereits erwähnten und noch zu erwähnenden Fällen, nur einen idealen Ausdruck zu geben. In der Wirklichkeit hängen die Mengenverhältnisse der sich bildenden Producte von der Temperatur und namentlich von der relativen Menge von Amylalkohol ab. Es geht dieß aus einem Versuch hervor, welchen wir probeweise nur im Kleinen anstellten und bei welchem wir 100 CC. Amylalkohol auf nur 30 CC. Triäthylborat zwei Tage lang bei etwa 220° einwirken ließen und wobei als Hauptproduct Triamylborat erhalten wurde. Von einer Trennung der übrigen Producte konnte nicht die Rede sein.

Auch Triäthylborat und Triamylborat tauschen bei höherer Temperatur ihre Alkoholradikale theilweise aus, und es stellt sich wahrscheinlich auch in diesem Falle allmählig ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Bestandtheilen des Gemenges her, so daß die Gleichung :

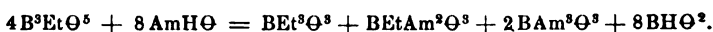


wiederum nur ein idealer Ausdruck ist. Es wurden bei dem Versuche 200 Grm. von jedem Aether 100 Stunden lang auf etwa 200° erhitzt. Bei der mehrmals wiederholten fractionirten Destillation haben wir nur Triamylborat und Aethyldiamylborat ziemlich rein erhalten. Wir setzten die Destillation nicht weiter fort, weil es uns nur darum zu thun war, eine ungefähre Einsicht in den Umsetzungsproceß zu erlangen. Wir erhielten die folgenden Destillationsantheile :

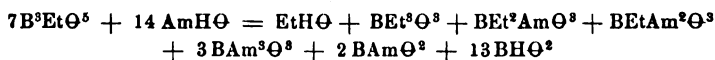
- Bis 155°. Triäthylborat neben etwas Aethyl- und Amylalkohol.
- 160 bis 190°. Unreines Amyldiäthylborat; D = 0,857 bei 29°.
- 215 bis 230°. Ziemlich reines Aethyldiamylborat; D = 0,855 bei 29°.
- 240 bis 250°. Unreines Triamylborat.
- Ueber 250°. Fast reines Triamylborat; D = 0,853 bei 29°.
- Ueber 280°. Syrupöser Rückstand.

Wir bemerken ausdrücklich, daß die Angaben über die annähernde Reinheit sich weniger auf die angegebenen specifischen Gewichte, als vielmehr auf die jedesmal vorgenommene quantitative Bestimmung des bei der Zersetzung auftretenden Amylalkohols stützt.

Endlich haben wir noch nachgewiesen, daß auch die monoalkoholischen Triborate Doppeläther bilden können, wenn man sie mit anderen Alkoholen erhitzt. Bei Anwendung von 50 Gramm Aethyltriborat und eben so viel Amylalkohol, welche zwei Tage auf etwa 200° erhitzt wurden, erhielten wir, neben einem reichlichen Gemenge verschiedener Borsäurehydrate, Triäthylborat, Aethyldiamylborat und namentlich Triamylborat annähernd rein; die Hauptreaction scheint also zu sein :



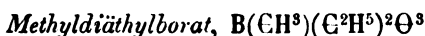
Es tritt aber auch Alkohol auf, der Rückstand enthält Monoamylborat und wahrscheinlich bildet sich auch Amyldiäthylborat, so daß die Gleichung :



wenigstens qualitativ der Wirklichkeit sich mehr annähert.

Bei den vielen fractionirten Destillationen, welche mit den eben dargelegten Untersuchungen verbunden waren, erhielten wir große Mengen von Mischproducten, welche zu zerlegen es uns zuletzt an Geduld mangelte. Dieselben wurden deshalb vereinigt und in mehreren Operationen unter Zusatz von überschüssigem Amylalkohol auf 180° bis 200° erhitzt. Wir erhielten in dieser Weise noch eine ziemliche Menge Triamylborat und noch etwas Aethyldiamylborat. Diese machten indessen nur etwa ein Zehntel des Gemisches aus; der Rest wurde zuletzt zur Wiedergewinnung der Borsäure und des Amylalkohols mittelst heißen Wassers zersetzt.

Die vorstehenden Versuche hätten genügt, um die Existenz von Doppeläthern der Borsäure darzuthun, und um die, auch auf andere Aether und Alkohole anwendbaren Darstellungsmethoden kennen zu lehren; da wir indessen bei der oben beschriebenen Darstellung der Methylborate eine ziemliche Menge sehr unreinen Monomethylborats sammelten, so haben wir einen Theil davon bei 100° durch absoluten Alkohol zer-
setzt und schieden aus dem Product der Einwirkung das



Bor berechnet 8,34.

Gefunden 8,37 pC.

Man sammelt zu diesem Zwecke zunächst die zwischen 90 und 110° übergehenden Theile und fractionirt diese mehrmals, wo man dann eine zwischen 100 und 105° siedende, ziemliche flüchtige Substanz erhält. Das specifische Gewicht ist bei 20° = 0,883, bei 0° = 0,904. Der Aether ist sehr leicht entzündlich und brennt mit intensiv grüner Flamme. Ohne Zweifel hatte sich auch Aethyldimethylborat gebildet, aber in zu geringer Menge, als dafs man es im Zustande der Reinheit hätte abscheiden können.

Cetyläther der Borsäure.

Wir hielten es der Mühe werth, zu untersuchen, wie der in der Reihe der Alkohole $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\Theta$ so viel höher stehende Cetylalkohol sich gegen Borsäure verhalte, und fanden in der Art der Einwirkung eine bedeutende Differenz insofern, als aus den in der Reihe niedriger stehenden Alkoholen Wasser nur in der Form von Borsäurehydrat eliminiert wird, während sich aus dem Cetylalkohol direct flüssiges Wasser abscheidet. Es hängt dieses ohne Zweifel von der Temperatur ab, bei welcher die Einwirkung erfolgt. Die Borsäure wirkt nämlich auf die bis jetzt behandelten Alkohole bei einer 100° entweder nicht erreichenden, oder nicht weit

überschreitenden Temperatur ein, während der Cetylalkohol bei 100° durchaus nicht angegriffen wird. Die Reaction erfolgt sehr allmählig erst bei der Temperatur, bei welcher ein kleiner Theil des Cetylalkohols unverändert destillirt. Man wendet die geschmolzene Borsäure in erbsengroßen Stückchen an und erhitzt einen Ueberschuß davon mit dem Cetylalkohol in einer kurzhalsigen Kochflasche unter häufigem Umschütteln so lange, als man noch Wasserausscheidung beobachtet. Der Alkohol ist dann vollkommen in Cetylborat umgewandelt. Man gießt von der überschüssigen Borsäure ab, löst nach dem Erkalten in wasserfreiem Aether, gießt die Lösung von der kleinen Menge ausgeschiedener Borsäure ab und destillirt den Aether im Wasserbade ab. Es scheidet sich hierbei gewöhnlich eine weitere kleine Menge Borsäure aus; man gießt die geschmolzene Masse ab und läßt langsam erkalten. Auf diese Weise erhält man das

Monocetylborat, $B(C^{16}H^{33})O^2$,

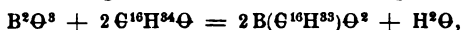
in Form einer weissen oder schwach gelblichen, dem Cetylalkohol ähnlichen, aber weniger krystallinischen Masse. — Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden 15 Gramm durch verdünnte Kalilauge bei 50 bis 60° zersetzt, die oben sich abscheidende Schicht von Cetylalkohol nach dem Erstarren abgewaschen, getrocknet und gewogen, und in der alkalischen Flüssigkeit das Bor wie üblich als Fluorborkalium bestimmt.

	Berechnet		Gefunden
B	11	4,1	4,1
$C^{16}H^{33}$	225	84,0	83,4
2 O	32	11,9	—
	268	100,0.	

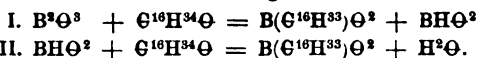
Das Cetylborat scheidet sich bei allmähligem Verdunsten seiner ätherischen Lösung in gehäuften baumförmigen Vege-

tationen aus; die geschmolzene Substanz kann in trockener Luft unverändert aufbewahrt werden, in feuchter Luft überzieht sie sich allmählig mit einer weissen Schicht, die dann den Rest vor Zersetzung schützt; auch kaltes Wasser wirkt nur sehr langsam zersetzend; warmes Wasser bewirkt schnelle Scheidung in Borsäure und Cetylalkohol. Der Aether schmilzt constant bei 58° ; der Schmelzpunkt des Cetylalkohols wird also durch den Eintritt der Borsäure nur um etwa 10° erhöht. Obwohl die Verbindung ganz das Aussehen eines Fettes hat, so unterscheidet sie sich in den Eigenschaften von den eigentlichen Fetten; sie ist zum Beispiel auch mittelst eines Doctes nur wenig entzündlich, wohl wegen der sich in den Docht absetzenden Borsäure; auch ist der Aether nur sehr wenig in Benzin löslich.

Das Resultat der Umsetzung zwischen Borsäure und Cetylalkohol ist ausgedrückt in der Gleichung :



aber es scheint diefs nicht der Ausdruck für den Bildungsprocefs zu sein. Es scheiden sich nämlich im Anfang der Reaction Flocken von hydratisirter Borsäure aus, welche zum Theil später und bei etwas erhöhter Temperatur wieder verschwinden, zum Theil beim Ausziehen mit Aether zurückbleiben. Hier ist es wahrscheinlicher, dafs die Bildung des Cetylborats in zwei Phasen erfolgt, und zwar

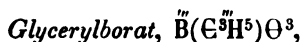


Andere Cetylderivate der Borsäure konnten nicht erhalten werden. Wallrath wird bei höherer Temperatur durch Borsäureanhydrid nicht zersetzt.

Glycerinderivat der Borsäure.

Die Bildung eines fettähnlichen Borsäureäthers mittelst des Cetylalkohols mußte dazu führen, das Verhalten der Bor-

säure gegen die eigentliche Fettbasis, das Glycerin, zu untersuchen. Auch in diesem Falle beobachtet man eine directe Elimination flüssigen Wassers, mit dem Unterschiede, dafs hier Nichts darauf hindeutet, eine primäre Bildung eines Borsäurehydrats anzunehmen. Bringt man wasserfreies, auf etwa 200° erhitztes Glycerin mit grob gepulvertem Borsäureanhydrid zusammen, so entweichen sogleich Ströme von Wasserdampf, die Borsäure löst sich allmähig auf, ohne dafs, wie bei dem Cetylalkohol, Trübung oder Ausscheidung von Flocken erfolgte. Setzt man die Erhitzung bei steigender Temperatur fort, bis keine weitere Wasserausscheidung mehr stattfindet, so haben dann zwei Molecule Glycerin nur sehr wenig mehr als ein Molecul Anhydrid aufgenommen und damit



gebildet, wie dies aus der gefundenen Bormenge hervorgeht.

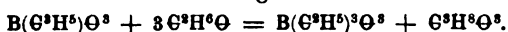
	Berechnet		Gefunden
B	11	11,0	10,9-11,2
C ³ H ⁵	41	41,0	—
3 O	48	48,0	—
	<hr/>	<hr/>	
	100	100,0.	

Diese Verbindung ist das Resultat der Umsetzung :



Die von der überschüssigen, nicht angegriffenen Borsäure abgossene Masse erstarrt beim Erkalten zu einer gelben oder bräunlichen, hornartigen, durchscheinenden Substanz, welche sehr hygroscopisch ist und sich in Aether, Benzin und Chloroform nicht auflöst; sie löst sich dagegen unverändert in wasserfreiem Weingeist und ist hierdurch als gesättigter Borsäureäther characterisirt, da, wie wir wissen, die nicht gesättigten Aether der Borsäure sich mit den Alkoholen umsetzen. Dunstet man den Alkohol bei 50 bis 60° ab, so bleibt die unveränderte Substanz; es konnte die Lös-

lichkeit in Alkohol nicht dazu benutzt werden, um die kleine Menge überschüssig aufgelöster Borsäure wegzuschaffen; erhitzte man mit absolutem Alkohol in geschlossener Röhre auf 100 bis 120°, so zersetzte sich eine kleine Menge des Glycerylborats nach der Gleichung :



Die Gegenwart der geringen Menge frei gewordenen Glycerins scheint indessen der weiteren zersetzenden Einwirkung des Alkohols das Gleichgewicht zu halten. — Das Glycerylborat kann sich in einer geringen Menge kalten Wassers zu einem sehr dickflüssigen, säuerlich schmeckenden Syrup auflösen, ohne dafs Ausscheidung von Borsäure erfolgt; erwärmt man diesen Syrup, so erstarrt er durch abgeschiedenes Borsäurehydrat und der süsse Geschmack des Glycerins tritt nunmehr deutlich hervor. — Die Verbindung zeigt keinen festen Schmelzpunkt; als ein wirkliches Glas erweicht sie allmähig und ist selbst bei 170° noch sehr dickflüssig. In eine Flamme gebracht verbrennt sie mit grünem Lichte, unter Zurücklassung von viel Kohle enthaltender Borsäure. Trockenes Ammoniakgas wirkt auf die alkoholische Lösung selbst beim Erwärmen nicht ein, wenn die Substanzen vollkommen wasserfrei sind; ist diefs nicht der Fall, so bildet sich eine gallertige Masse, welche Ammoniumborat enthält. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Glycerylborat bereits bei 100° unter Schwärzung. — Der Aether konnte durch Einwirkung von Borsäureanhydrid auf Stearin nicht erhalten werden; es findet keine Reaction statt.

Nach Schützenberger (Compt. rend. LIII, p. 538) verbinden sich die Anhydride von Borsäure und Essigsäure im Verhältnifs $B^2O^3 : C^4H^6O^3$ zu einer glasartigen Masse, welche sich mit Wasser in die Hydrate beider Säuren zersetzt und wohl als Acetylborat, $B(C^2H^3O)O^2$, zu betrachten ist. Verhielte sich, wie diefs wahrscheinlich ist, das Anhydrid

der Propionsäure wie das der Essigsäure, so würde man hierbei eine dem Glycerylborat metamere Verbindung erhalten*) :

Typus $H^4\Theta^3$. — Propionylborat $\overset{''}{B}(G^3H^5\Theta)\Theta^3$.

Typus $H^6\Theta^3$. — Glycerylborat $\overset{''}{B}(G^3H^5)\Theta^3$.

Wir können die Notiz beifügen, daß Eisessig selbst bei 150° nicht durch Borsäureanhydrid zersetzt wird.

Phenyläther der Borsäure.

Bei den vorhergehenden zwei Alkoholen wurde die Bildung von nur je einer Borsäureverbindung beobachtet; von dem Phenol, welches ebenfalls unter der Einwirkung der Borsäure direct Wasser abgibt, lernen wir wiederum mehrere Borsäureäther kennen. Erhitzt man geschmolzene Borsäure in kleinen Stücken mit wasserfreiem Phenol bis zum Siedepunkte des letzteren, so löst sich ersteres allmähig auf, es entweicht Wasserdampf, die Flüssigkeit wird immer zäher und der Siedepunkt steigt beständig. Wendet man auf zwei Theile Borsäure drei Theile Phenol an und läßt nach halbstündigem Sieden erkalten, so erhält man eine zähe Flüssigkeit, Borsäurehydrate und noch unverändertes Phenol enthaltend. Aus dieser Masse kann man durch Ausziehen mit Aether und Abdestilliren dieses letzteren sowohl, als auch des noch unangegriffenen Phenols unreines

*) Arsenige Säure verhält sich in dieser Beziehung der Borsäure ganz analog. Wir haben vor mehreren Jahren (Annalen d. Chem. u. Pharm. CXVIII, S. 86) mitgetheilt, daß arsenige Säure das wasserfreie Glycerin unter Wasserabscheidung zersetzt und ein Glycerylarsenit $As(G^3H^5)\Theta^3$ bildet. Nach Schützenberger verbindet sich arsenige Säure mit Essigsäureanhydrid zu Acetylarsenit $As(G^2H^3\Theta)\Theta^3$. Mit Propionsäureanhydrid wäre also die Bildung eines mit dem Glycerylarsenit metameren Propionylarsenits $As(G^3H^5\Theta)\Theta^3$ zu erwarten.

Monophenylborat, $B(C^6H^5)O^2$,

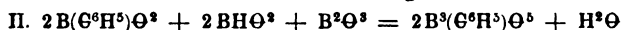
als dicke Flüssigkeit abscheiden; dasselbe entsteht nach der Gleichung :



Erhält man indessen das Phenol mit der Borsäure mehrere Stunden im Sieden (bei aufgesetztem Kühlrohr), so wird eine weitere Menge Anhydrid gelöst; auch das Borsäurehydrat wird unter Wasserausscheidung von dem Phenol aufgenommen, und es entsteht zuletzt eine auch bei hoher Temperatur ziemlich dickflüssige Masse. Man gießt dieselbe in eine andere Kochflasche ab, erhitzt zur Entfernung des noch vorhandenen Phenols, bis die Flüssigkeit anfängt sich aufzublähnen, und läßt dann langsam erkalten. Man erhält auf diese Weise

Phenyltriborat, $B^3(C^6H^5)O^5$,

verunreinigt durch noch etwa 6 pC. Borsäure. Das Phenyltriborat entsteht aus dem Anfangs gebildeten Monophenylborat in einer zweiten Phase der Einwirkung :



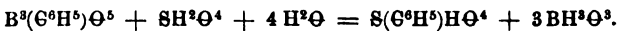
und ersehen wir hieraus einen Unterschied zwischen dem Monophenylborat und den früher beschriebenen entsprechenden Boraten der Alkohole $C^nH^{2n+2}O$; die Borate dieser letzteren können nämlich *nicht* direct mit Borsäure zu den betreffenden Triboraten verbunden werden.

Das mittelst wasserfreien Aethers von der beigemengten Borsäure befreite Phenyltriborat stellt eine fast geruchlose, orangefarbene, glasige Masse dar, welche ganz das Aussehen des Bernsteins besitzt.

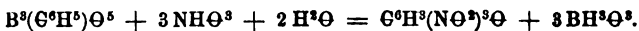
	Berechnet		Gefunden	
3 B	33	17,4	17,1	17,7
C^6H^5	77	40,5	—	—
5 O	80	42,1	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	190	100,0.		

Die Verbindung bedeckt sich an der Luft sehr bald mit einer weissen Haut, welche die darunter liegenden Theile vor Zersetzung schützt. Diese erfolgt selbst unter kaltem Wasser nur langsam, rasch aber in heissem Wasser oder verdünnten Alkalien. Auffallender Weise wird die Verbindung durch concentrirte weingeistige Kalilösung fast nicht angegriffen. Fast unlöslich in Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Bei höherer Temperatur erfolgt gegen 80° ein Anfang von Erweichung und dann allmäliger Uebergang in den flüssigen Zustand.

Die Lösung in absolutem Alkohol giebt mit Eisenchlorid nicht die violette Reaction der Phenylverbindungen; die Farbe erscheint erst nach Zusatz von viel Wasser*). Das Triborat löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit schmutzighrother Farbe zu einer syrupösen Flüssigkeit auf; Zusatz von Wasser bewirkt Ausscheidung von Borsäurehydrat, und die nach dem Erkalten abfiltrirte Lösung mit Kalk gesättigt liefert Calciumphenylsulfat. Diese Umsetzung erfolgt nach der Gleichung :



Mit Salpetersäure erfolgt beim Erwärmen Bildung von Pikrinsäure und von Borsäure nach der Gleichung :



Monophenylborat, B(C⁶H⁵)O².

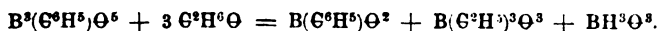
Wir haben bereits weiter oben angegeben, dass dieser Aether in erster Reaction bei der Einwirkung des Phenols auf das Borsäureanhydrid entsteht; da jedoch ein Theil des gebildeten Monoborats sich durch Aufnahme von Borsäure

*) Uebrigens giebt auch das Phenol in weingeistiger Lösung keine violette Färbung mit Eisenchlorid.

in Triborat umwandelt und auch dieses letztere sich in Aether löst, so gelingt es nicht, auf diesem directen Weg ein reines Präparat zu erzielen. Zur Umwandlung des Triborats in Monoborat versuchte man zunächst die Einwirkung einer concentrirten weingeistigen Lösung von Natriumalkoholat; es wirkte dieses jedoch bei 100° kaum ein. Bei 160 bis 180° erfolgt nur sehr schwierig eine theilweise Zersetzung, es entsteht Triäthylborat und eine kleine Menge einer aromatisch riechenden Flüssigkeit, wahrscheinlich Aethylphenat, aber nach dem Ausziehen mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung war der größte Theil des Triborats noch unverändert. Ein günstigeres Resultat lieferte die Einwirkung des Alkohols allein, welche ebenfalls erst bei etwa 150° statt hat. Die gelbe Flüssigkeit setzt beim Erkalten Borsäure ab. Bei der Destillation geht Triäthylborat über; zur völligen Entfernung desselben läßt man die Temperatur der Masse bis auf 180° steigen und extrahirt dann mit Aether. Dieser hinterläßt eine bei 20° terpentinartige Substanz von schwachem Phenolgeruch, welche wahrscheinlich noch eine sehr kleine Menge eines phenylreicheren Borats enthält.

	Berechnet		a.	b.
B	11,	9,2	8,9-9,1	10,2-10,9
C ⁶ H ⁵	77	64,1	—	—
2 O	32	26,7	—	—
	120	100,0.		

Die Präparate a waren auf die eben angegebene Weise dargestellt, die Präparate b waren Producte der directen Einwirkung des Phenols auf die Borsäure. Die Zersetzung des Triborats durch den Alkohol erfolgt nach der Gleichung :



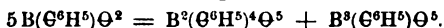
Zu den folgenden Versuchen diente direct mittelst Phenol erhaltenes Monophenylborat.

Tetraphenyldiborat.

Man kann das Monophenylborat bis auf 250° erhitzen, ohne daß es Zersetzung erleidet; dieselbe beginnt erst gegen 350° und ist der Umsetzungsweise der früher behandelten monoalkoholischen Borate gewissermaßen analog. Wie bei diesen, so entsteht auch hier ein Triborat, aber das andere Product ist kein trialkoholisches Borat, sondern ein dialkoholisches, ein gesättigter Aether der Diborsäure, (2 BH³Θ³—H²Θ), und zwar



entstehend nach der Gleichung



Die Destillation ist erst weit oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers beendet; das rückständige Triborat ist durch secundäre Zersetzungsproducte verunreinigt und meist von brauner Farbe. Die in der Vorlage befindliche schmutzige gelbe ölige Flüssigkeit wird einer zweiten Destillation unterworfen und alles oberhalb 300° Uebergehende für sich aufgefangen*).

*) Das bis 300° Uebergehende enthält durch secundäre Zersetzung entstandenes Phenol, übergerissenes Phenylborat und noch eine andere Substanz. Zersetzt man das Borat durch Schütteln mit Wasser, trocknet die abgeschiedene Oelschicht durch Chlorcalcium und unterwirft sie der Destillation, so erhält man oberhalb 200° eine sehr angenehm nach Geranium riechende Flüssigkeit. Dieselbe tritt ferner auf, wenn man das Phenyltriborat durch kalte verdünnte Kalilauge zersetzt. In beiden Fällen entsteht diese Substanz nur in sehr geringer Menge, so daß ich sie nicht vollständig vom Phenol trennen konnte. Aus den Analysen von zwei unreinen Producten ergibt sich indessen, daß diese Substanz jedenfalls reicher an Kohlenstoff ist, als das Phenol. Bedenkt man ferner, daß Cannizzaro durch Einwirkung der Borsäure auf Benzylalkohol den Benzyläther erhielt, so ist es mehr, als wahrscheinlich, daß diese Substanz Phenyläther (C⁶H⁵)²Θ ist, welcher seine Entstehung einer secundären Reaction

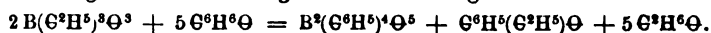


Wir haben im Früheren gesehen, daß das Triäthylborat durch Säuren zersetzt wird, indem sich die Aethyläther dieser Säuren bilden; andererseits haben wir gefunden, daß weniger flüchtige Alkohole mit dem Triäthylborat einen Austausch der Alkoholradicale eingehen, so daß zuerst Doppeläther und schliesslich normale Aether der weniger flüchtigen Alkohole entstehen. Das Phenol, welches zum Theil die Natur eines Alkohols, zum Theil diejenige einer Säure besitzt, zeigt bei seiner Einwirkung auf das Triäthylborat in der That die beiden Arten von Reactionen. Erhitzt man eine Mischung beider Substanzen in geschlossener Röhre bis zum Siedepunkt des Phenols und erhält eine Temperatur von 160 bis 180° etwa 12 Stunden lang, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten keine Borsäure ausscheidet. Bei der Destillation geht zunächst ein Gemenge von Alkohol und Triäthylborat, später ein Gemenge von Aethylphenyläther*) und

verdankt. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen das Monophenylborat sich vorzugsweise nach dieser Gleichung zersetzt. — Bei der Einwirkung der Borsäure auf den Benzylalkohol hat Cannizzaro die sich in erster Reaction bildenden Verbindungen nicht weiter beachtet. Es wäre nützlich, diese Reactionen einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen; die betreffenden Resultate könnten dann ohne Zweifel auf das Phenol übertragen werden.

- *) Aus den bei verschiedenen Operationen gesammelten Destillaten wurde der zwischen 150 und 180° übergehende Antheil abgeschieden, eine geringe Menge Triäthylborat durch Wasser zerstört, durch Chlorcalcium getrocknet und nach mehrmaliger fractionirter Destillation alles zwischen 160 und 175° Uebergehende besonders aufgefangen. Man erhält in dieser Weise eine aromatisch, zimmtähnlich riechende Flüssigkeit, welche völlig wasserfrei bei 0° nicht krystallisirt, aber keinen constanten Siedepunkt zeigt. Die Analysen lassen vermuthen, daß immer noch etwas Phenol beigemischt war; die Siedepunkte der beiden Substanzen liegen übrigens so nahe (Phenäthol 172 bis 175°, Phenol 188°), daß bei kleinen Mengen eine vollkommene Trennung durch fractionirte Destillation schwierig oder gar nicht zu er-

von Phenol über, letzteres selbst dann, wenn man auch einen ziemlichen Ueberschufs von Triäthylborat anwendet. Erhitzt man zur Austreibung aller Nebenproducte bis gegen 300°, so bleibt Tetraphenyldiborat in der Retorte zurück. Die Einwirkung findet nach folgender Gleichung statt :



Bezüglich der Eigenschaften und der Zusammensetzung ist der nach beiden Weisen erhaltene Aether vollkommen identisch.

	Berechnet		a.	b.
2 B	22	5,86	5,36	5,38
4 C ⁶ H ⁵	308	75,12	—	—
5 O	80	19,52	—	—
	410	100,00.		

a. Substanz aus Monophenylborat.

b. Substanz aus Phenol und Triäthylborat.

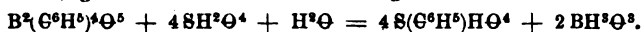
Das frisch destillierte Präparat ist eine gelbgrüne dichroitische Flüssigkeit, von schwachem Phenolgeruch; bei längerem Aufbewahren nimmt sie Orangefarbe an. Das spezifische Gewicht wurde bei 20° = 1,106, bei 0° = 1,124 gefunden; die Consistenz bei diesen Temperaturen ist etwa diejenige des alten Ricinusöles. Der Siedepunkt für gewöhnlichen Luftdruck konnte mittelst des Quecksilberthermometers nicht bestimmt werden. Bei jeder neuen Destillation wird eine kleine Menge zersetzt und es bleibt ein Rückstand von

reichen sein dürfte. Wie aus Folgendem hervorgeht, mag der Phenolgehalt noch etwa 11 pC. betragen haben.

	a. Phenol C ⁶ H ⁶ O	b. Phenäthol C ⁸ H ¹⁰ O	gefunden	$\frac{1}{9}(a + 8b)$
C	76,6	78,7	78,32	78,4
H	6,4	8,2	8,05	8,0
O	17,0	13,1	—	13,6
	100,0	100,0		100,0.

Diese Analyse bezieht sich auf das Destillat 160 bis 170°. Der Siedepunkt des Phenäthols scheint niedriger zu liegen, als dies die bisherigen Angaben besagen.

Phenyltriborat. Der Aether wird durch Wasser sogleich zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter geringer Erwärmung mit braunrother Farbe; erwärmt man gelinde und setzt dann Wasser zu, so scheidet sich krystallisirte Borsäure aus und die Flüssigkeit enthält Phenylschwefelsäure, gebildet nach der Gleichung :



Phenylhaltige Doppeläther der Borsäure konnten nicht erhalten werden.

Anilid der Borsäure.

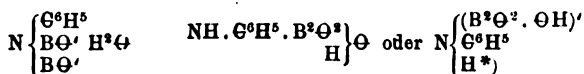
Das Anilin kann mit Borsäurehydrat nicht verbunden werden und auch von dem Anhydrid kann das Anilin abdestillirt werden, ohne dafs irgend welche Einwirkung stattfindet. Triäthylborat wird durch Anilin auch bei hoher Temperatur nicht zersetzt, aber mit den monoalkoholischen Boraten findet zum Theil schon bei mittlerer Temperatur eine Umsetzung statt. Vermischt man Monoäthylborat oder Monomethylborat mit wasserfreiem Anilin, so bildet sich sogleich unter schwacher Erwärmung eine harzige Substanz, welche bei Zusatz von wasserfreiem Aether weifs und pulverig wird. Wendet man verdünnte ätherische Lösungen der Borate und des Anilins an, so entsteht bei deren Vermischung eine weifse, flockige, krystallinische Substanz der Art, dafs oft das Ganze zu einem Brei geseht. Man läfst denselben auf einem Filter abtropfen, wäscht mit Aether aus, bis die Waschflüssigkeit weder Anilin noch Borsäureäther mehr enthält, prefst zwischen Löschpapier aus und trocknet im Vacuum. Es bildet sich in dieser Weise eine weifse Substanz, fast geruchlos, leicht wie Magnesia; mit Wasser zersetzt sie sich sogleich in Borsäure und Anilin. Der abfiltrirte Aether enthält das entsprechende drei-alkoholische Borat und die erhaltene Substanz ist identisch, mag man Monoäthylborat oder

die entsprechende Methylverbindung anwenden; sie enthält gleiche Molecule Borsäureanhydrid und Anilin und wir bezeichnen sie vorläufig als :

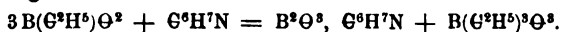
Boranilid, B^2O^3 , C^6H^7N .

	Berechnet		aus Aethylborat	aus Methylborat
B^2O^3	70	48,0	42,6-43,7	42,3
C^6H^7N	93	57,0	—	—
	163	100,0		

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen im Platintiegel in Anilin und kohlehaltige Borsäure. Man bestimmte auf diese Weise den Borsäuregehalt direct, nachdem man sich überzeugt hatte, dafs Borsäureanhydrid, mit Anilin befeuchtet und ausgeglüht, keinen wesentlichen Gewichtsverlust erleidet. Bei den obigen Zahlen ist der Kohlegehalt der Borsäure bereits in Abzug gebracht. Man kann diese Verbindung, entsprechend den Formeln :



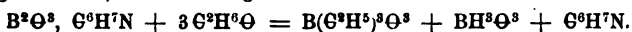
entweder als „Boranilhydrat“, oder als „Boranilsäure“ betrachten, wobei indessen zu bemerken ist, dafs das Boranilid weder mit Säuren, noch mit Basen verbunden werden konnte. Die Verbindung bildet sich sehr wahrscheinlich nach der Gleichung :



Die Substanz wird bei längerem Aufbewahren in trockener Luft nicht verändert, wenn sie vollkommen ausgewaschen war. Ist diefs nicht der Fall, so bildet sich oft eine leicht zu pulvernde amorphe Masse, ähnlich dem arabischen Gummi. — Das Boranilid ist sehr leicht in Alkohol löslich; bei allmählichem Ver-

*) Die Gruppe $(B^2O^3 \cdot OH)$ ist von der Diborsäure $B^2H^4O^5$ abzuleiten, deren Anhydrid $B^2O^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ durch Verlust von Hydroxyl OH zur monovalenten Gruppe $(B^2O^3 \cdot OH)$ umgewandelt wird.

dunsten dieser Lösung bleibt eine gummiartige feste Masse. Erhitzt man die alkoholische Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 120°, so scheidet sich etwas Borsäure aus und die Flüssigkeit enthält dann Triäthylborat. Diese Umsetzung erfolgt nach der Gleichung :

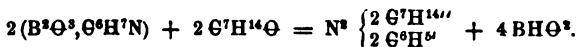


Concentrirte Schwefelsäure giebt eine braunrothe syrupoöse Lösung, welche sich bei geringer Temperaturerhöhung schwärzt, aber keine brennbaren Gase entwickelt. Die syrupoöse Masse, welche man erhält, wenn man Monoäthylborat und Anilin ohne Zusatz von Aether mischt, scheint eine Lösung des Anilids in dem bei der Umsetzung entstehenden Triäthylborat zu sein; man kann ganz die gleiche Masse erhalten, wenn man Boranilid mit einigen Tropfen Triäthylborat befeuchtet und das Gemenge schwach erwärmt. Uebrigens kann die gummiartige Masse auch durch einen geringen Ueberschufs von Anilin entstehen. — Die alkoholische Lösung des Boranilids mit einer weingeistigen Lösung von Oxalsäure vermischt, giebt nach kurzer Zeit Krystalle von Anilinoxalat, frei von Borsäure. Auch in den durch Platinchlorid hervorgerufenen krystallinischen Niederschlag geht die Borsäure nicht ein; es ist reines Anilinchloroplatinat.

Monoamylborat reagirt auf das Anilin erst bei etwas erhöhter Temperatur, und die Ausbeute ist, entsprechend dem kleineren Borsäuregehalt, weit geringer. — Monophenylborat und Anilin zersetzen sich nicht, ohne Zweifel, weil sich hier die mehralkoholischen Aether nur sehr schwierig bilden. Die Tendenz zur Bildung der drei-alkoholischen Borate ist ohne Zweifel ein wichtiger Factor bei der Bildung des Boranilids aus den ein-alkoholischen Boraten.

Erhitzt man das Boranilid mit Aldehyden, so setzen sich letztere mit dem Anilin unter Bildung von Diamiden ganz in derselben Weise um, wie wir dies in einer früheren Ab-

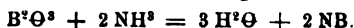
handlung für die freie Base dargethan haben (Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, S. 343 und CXL, S. 92). Das bei dieser Reaction frei werdende Wasser hydratisirt die Borsäure. Die Reaction ist beispielsweise für das Oenanthol :



Wird das Boranilid im Luftbade auf 110° erhitzt, so entweicht Wasser und es entsteht eine dem arabischen Gummi ähnliche gelbliche Masse, welche vielleicht ein Anilid N $\left\{ \begin{array}{l} C^6H^5 \\ B^2O \\ B^2O \end{array} \right.$

enthält; es ist mir indessen nicht gelungen, eine solche Verbindung rein zu erhalten. Ein Theil des entweichenden Wassers zersetzt nämlich einen Theil des Anilids in sich verflüchtigendes Anilin und in Borsäure, welche zurückbleibt. Aus diesem Grunde gab das Product der Reaction weit mehr Borsäure, als der Formel des obigen Anilids entspricht.

Die Einwirkung des Monoäthylborats auf Ammoniak (in wasserfreiem Aether gelöst) ist der Reaction mit Anilin nicht analog. Das Product enthält auf ein Aequivalent NH³ mindestens 2B²O³ oder auch mehr. Die weisse flockig-krySTALLINISCHE Masse entläßt das Ammoniak schon unter dem Schmelzpunkt der Borsäure. Erhitzt man jedoch rasch in einer auf der einen Seite geschlossenen und andererseits in eine lange Spitze ausgezogenen Röhre, so entweicht nebst Ammoniak etwas Wasser und bei der Behandlung des Röhreninhalts mit kochendem Wasser bleibt eine kleine Menge einer grauweißen Substanz, welche sich als Borstickstoff auswies, wohl entstanden nach der Gleichung :



Wir haben übrigens in einem gemeinschaftlich mit E. Bechi angestellten Versuch gefunden, dafs beim Glühen von Borsäureanhydrid in trockenem Ammoniakgas ebenfalls etwas Borstickstoff entsteht. Die Ausbeute ist eine geringe, weil

die Einwirkung nur an der Oberfläche der geschmolzenen Masse stattfindet.

Die vermeintliche Verbindung von Chlorbor mit Aether.

Vor einigen Jahren hat J. Nicklès, gelegentlich seiner Untersuchungen über Verbindungen von Chlormetallen mit Aether, die Beobachtung mitgeteilt, dafs eine Lösung von Borsäureanhydrid in wasserfreiem Alkohol reichlich Salzsäuregas absorbire und damit eine ölige, rauchende, durch Wasser in Borsäure, Salzsäure und Alkohol zerfallende Flüssigkeit bilde, welche er mit der Zusammensetzung $3 B^2O^3$, $6 HCl$, $10 C^2H^6O$ als eine eigenthümliche chemische Verbindung betrachtet. Bei der Destillation derselben gehe bei 85° eine wasserhaltige Verbindung von Chlorbor mit Aether über, welche die Zusammensetzung $2 BCl^3$, $5 C^4H^{10}O + 9 H^2O$ habe und auch durch Erhitzen von Borsäureanhydrid, Aether und Salzsäuregas erhalten werden könne. Aus der Flüssigkeit, welche bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Borsäureanhydrid entstehe, könne ferner eine bei 115° siedende Verbindung von Brombor mit Aether und Wasser von der Formel $2 BBr^3$, $13 C^4H^{10}O + 16 H^2O$ erhalten werden. Alle diese Flüssigkeiten hauchen Borsäure absetzende Dämpfe aus (Compt. rend. t. LX, p. 800).

Ich habe bereits weiter oben mitgeteilt, dafs Salzsäuregas selbst bei höherer Temperatur ohne erhebliche Einwirkung auf Triäthylborat ist. Da nun eine alkoholische Lösung von Borsäureanhydrid nach dem früher Dargelegten als eine Borsäurehydrat enthaltende alkoholische Lösung von Borsäureäthern zu betrachten ist, so glaubte ich nach Nicklès' Mittheilungen annehmen zu dürfen, dafs das bei Einleitung von Salzsäuregas entstehende Aethylchlorür in alkoholischer Lösung auf einen von diesen Borsäureäthern einwirke und etwa ein Aethylchlorhydrin der Borsäure ent-

stehen lasse. Das Verhältniß von Bor, Chlor und Aethyl in der ersten der Nicklès'schen Verbindungen entspricht nämlich nahezu demjenigen im Diäthylchlorhydrin der Borsäure, und die zweite hätte dann wohl ein noch Chloräthyl und Weingeist enthaltendes Aethyldichlorhydrin sein können. Die Aussicht, diese Verbindungen zu erhalten, veranlafte mich, die Versuche von Nicklès zu wiederholen, und diese Wiederholung führte zu Resultaten, welche von den von Nicklès erhaltenen wesentlich abweichen.

Ich habe Salzsäuregas in eine frisch bereitete Lösung von Borsäureanhydrid in absolutem Alkohol eingeleitet und habe andererseits den Versuch auch in der Weise angestellt, dafs ich das Gas durchstreichen liefs, während das Anhydrid sich unter Erwärmung im Alkohol auflöste. Hatte man verhältnißmäfsig wenig Borsäure angewandt, so erhielt man in beiden Fällen eine gelbliche rauchende Flüssigkeit, welche sich beim Erkalten nicht weiter veränderte. Bei Anwendung gröfserer Mengen von Borsäure und namentlich wenn man davon so viel anwandte, dafs noch ein Theil ungelöst blieb, erhielt man eine beim Erkalten sich in zwei Schichten spaltende Flüssigkeit. Die obere wasserhelle dünnflüssige Schicht enthält nur sehr wenig Salzsäure, so dafs sie an der Luft nicht raucht. Sie erwies sich als eine alkoholische Lösung von Tri- und Mono-Aethylborat. Alkohol und Triäthylborat wurden abdestillirt und die oben beschriebene Trennung mittelst concentrirter Schwefelsäure vorgenommen; durch nochmalige Destillation wurde daraus das Triäthylborat im Zustande der Reinheit dargestellt. Die untere gelbliche ölige, an der Luft rauchende Schicht wurde mit Salzsäuregas gesättigt, worauf sich beim Erkalten eine weitere Schicht von Borsäureäther abschied. Bei nunmehriger Destillation der unteren Schicht entweicht zunächst eine grofse Menge Chloräthyl, sodann folgt Salzsäure und Weingeist, welchem

letzterem sich später Triäthylborat beimengt, welches sich bei vollständigem Erkalten des Destillats theilweise abscheidet. Bei Gegenwart einer gröfseren Menge von Chloräthyl löst sich nämlich der Borsäureäther in gröfserer Menge, und es mufs sich daher ein weiterer Antheil abscheiden, sobald das Chloräthyl entweicht. Der Rückstand der Destillation ist Borsäure und ein wenig Monoäthylborat. Bei der Destillation der unteren Schicht geht der gröfste Theil zwischen 85 und 95° über; derselbe ist aber *keine Verbindung von Chlorbor mit Aether*, wie Nicklès glaubt, sondern *ein Gemenge von Weingeist, Borsäureäthern, Chloräthyl, Salzsäure und etwas Wasser*; letzteres rührt von der Einwirkung der Salzsäure auf den Alkohol her. Die von Nicklès beobachteten, Borsäure absetzenden Dämpfe rühren lediglich von dem leicht verdunstenden Borsäureäther her. Der Irrthum von Nicklès ist zu entschuldigen, wenn man bedenkt, dafs zugleich mit diesen Dämpfen Salzsäure entweicht und dafs man von einer Bildung von Triäthylborat bei einfacher Einwirkung von Borsäureanhydrid auf Alkohol bis jetzt keine Ahnung hatte.

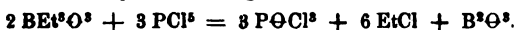
Nach dem Vorhergehenden hätte man also anzunehmen, dafs das Salzsäuregas, ebenso wie die concentrirte Schwefelsäure, die Trennung von Alkohol und Borsäureäther bewirken könne. Dafs dem so sei, wurde durch den directen Versuch bestätigt. Alkohol und Triäthylborat mischen sich in jedem Verhältnifs und es findet auch bei Abkühlung keine Trennung statt. Wurde in eine Mischung von absolutem Alkohol mit dem gleichen Volum reinen Triäthylborats Salzsäuregas geleitet, so erfolgte alsbald Ausscheidung des Aethers. Beim Erkalten der mit Gas nahezu gesättigten Flüssigkeit erhält man zwei Schichten, welche sich vollkommen eben so verhalten, wie die bei dem früheren Experiment erhaltenen. — Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässrige Salzsäure kann ebenfalls so weit mit absolutem Alkohol

verdünnt werden, dafs sich dann Triäthylborat ohne Zersetzung zu erleiden auflöst. Das so entstehende Gemenge hat ganz die Eigenschaften der nach dem Verfahren von Nicklès erhaltenen Flüssigkeit.

Ein Umstand, welcher Nicklès in seiner Ansicht von der Natur jenes Gemenges bestätigen mußte, war derjenige, dafs er glaubte, bei gegenseitiger Einwirkung von Aethyloxyd, Salzsäuregas und Borsäureanhydrid die gleiche Flüssigkeit erhalten zu haben. Nicklès giebt allerdings an, dafs sein Aether wasserfrei gewesen sei, aber ich glaube sehr bezweifeln zu dürfen, dafs er auch frei von Alkohol war. Nach meinen Versuchen wirken vollkommen getrocknete Salzsäure, alkoholfreier Aether und Borsäureanhydrid nicht erheblich aufeinander ein, und das gegentheilige Resultat von Nicklès scheint mir auf einem Alkoholgehalt des Aethers zu beruhen. Gegen Nicklès' Ansicht spricht endlich noch die Thatsache, dafs das Chlorbor sich mit Alkohol sogleich in Salzsäure und Borsäureäther zersetzt.

An die vorstehenden Versuche, welche Behufs Darstellung von Aethylchlorhydrinen der Borsäure angestellt wurden, reihe ich einige andere, welche denselben Zweck verfolgten, aber eben so wenig zum gewünschten Resultate führten. Bringt man Phosphorchlorid mit Triäthylborat oder Triamylborat zusammen, so findet bereits bei gewöhnlicher Temperatur Einwirkung statt, ohne dafs Salzsäure entweicht. Sucht man die Producte dieser Reaction durch Destillation zu trennen, so findet eine weitere Einwirkung statt, und nach dem Abdestilliren des flüssigen Productes erhält man einen weissen Rückstand von Borsäureanhydrid, öfters mit monoalkoholischem Borsäureäther gemengt. Bei Anwendung von Triäthylborat besteht das Destillat aus Phosphoroxychlorid, bei Anwendung von Triamylborat ist dem Oxychlorid noch Amylchlorür beige-mengt. Das Endresultat der Einwirkung des Phosphorchlorids

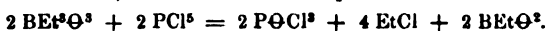
auf die drei-alkoholischen Borsäureäther ist ganz derjenigen auf das Borsäurehydrat analog :



Letztere Reaction ist bekanntlich von Gerhardt zur Darstellung des Phosphoroxchlorids vorgeschlagen worden. Wendet man bei der Zersetzung des Aethers eine unzureichende Menge von Phosphorchlorid an, so erhält man im Rückstand der nachherigen Destillation eine ziemliche Menge von Monoäthylborat. Ich habe mich außerdem überzeugt, daß letzteres das Phosphorchlorid in der Kälte auflöst, ohne dadurch zersetzt zu werden; erst beim Erwärmen findet Einwirkung statt.

Die zwei Phasen, in welchen die vollständige Zersetzung der drei-alkoholischen Aether erfolgt, können hienach in folgender Weise aufgefaßt werden :

Erste Phase, bei mittlerer Temperatur :

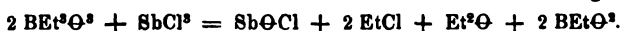


Zweite Phase, beim Erwärmen :

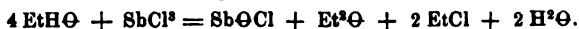


Auch das minder energisch wirkende Antimontrichlorür liefert kein Aethylchlorhydrin, da die Einwirkung erst bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher eine derartige Verbindung nicht mehr bestehen kann. Krystallisirtes Antimonchlorür nimmt unter Triäthylborat etwas von letzterem auf und bildet damit ein schweres gelbes Oel, welches sich unter dem übrigen Aether als besondere Schicht ablagert. Beim Erwärmen auf etwa 100° findet Mischung beider Schichten statt und beim Erkalten erfolgt aufs Neue vollständige Trennung. Erhitzt man aber die Lösung einen Tag lang im geschlossenen Rohr auf 150 bis 160°, so geseht das Ganze beim Erkalten zu einem Brei von Antimonoxychlorür, und bei der Destillation des Filtrats erhält man zunächst Chlor-

äthyl und Aethyloxyd; über 100° destillirt unangegriffenes Triäthylborat über und es bleibt ein Rückstand von Monoäthylborat, gemengt mit dem nicht zersetzten Antimonchlorür. Diese Reaction findet ihren Ausdruck in der Gleichung :



Diese Reaction ist analog derjenigen des Antimonchlorürs auf den Alkohol. Ersteres löst sich in letzterem leicht auf, die Lösung wird bei 100° nicht verändert, aber bei 150° erfolgt Zersetzung in Oxychlorür, Chloräthyl und Aethyloxyd, wohl nach der Gleichung :



Acetylchlorür und Benzoylchlorür reagiren allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Triäthylborat ein. Bezüglich der Darstellung von Aethylchlorhydrinen der Borsäure verbleibt mir also noch das eingehendere Studium dieser Reaction, so wie der bereits früher erwähnten Einwirkung des Chlorbors auf das Triäthylborat.

Schliesslich noch die Notiz, dass das Aceton selbst bei 150° nicht durch Borsäureanhydrid zersetzt wird.

Florenz, im Mai 1867.

Ueber die Aether der Säuren des Arsens; von J. M. Crafts*).

Alles, was man von den Verbindungen der Säuren des Arsens mit den Alkoholradicalen weiss, beschränkt sich auf eine sehr kurze Angabe von d'Arcet**) bezüglich einer

*) Compt. rend. LXIV, 700.

**) Journal de chimie médicale, Janvier 1836 (Ann. Chem. u. Pharm. XIX, 202). Es scheint, dass nur das Barytsalz dieser Säure analysirt wurde, und aus dieser Analyse hat man die Formel BaO , $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$, As_2O_5 abgeleitet (O = 100, Ba = 856,9, C = 38,25, As = 470,35, H = 6,25), was dem Barytsalz einer Diäthylsäure entspricht. (Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 770. D. Red.

Säure, welche er *Arsenikweinsäure* nannte und welche sich bei Behandlung des Alkohols mit Arsensäure bilde; es ist auffallend, dafs man niemals diese Lücke in unserer Kenntnifs von den Eigenschaften zwei so wichtiger und so gut untersuchter Säuren, wie es die Arsensäure und die arsenige Säure sind, auszufüllen suchte.

Ich bin dazu, die Darstellung dieser Verbindungen zu versuchen, im Verfolge einer durch Friedel und mich*) gemachten Beobachtung gekommen, welche uns ein Mittel abzugeben schien, nicht nur die Aether der Arsensäure und der arsenigen Säure, sondern auch die jeder anderen Säure darzustellen, welche die Kieselsäure aus ihren Verbindungen zu verdrängen vermag. Wir hatten nämlich beobachtet, dafs die wasserfreie Borsäure bei dem Erhitzen derselben mit Kieselsäureäther die Kieselsäure verdrängt und die Stelle derselben einnimmt, so dafs man die theoretisch sich berechnende Menge ganz reinen Borsäureäthers erhält; und wir glaubten, dafs dasselbe Verfahren dazu dienen könne, andere Aether zu erhalten.

Die Säure, welche am Meisten für die Erzielung eines guten Resultates versprach, war die Arsensäure, und der erste Versuch wurde mit derselben angestellt, indem nicht das normale kieselsaure Aethyl, sondern die Rückstände von der Bereitung desselben angewendet wurden, nämlich Aether, welche oberhalb 170° siedeten und einen gröfseren Gehalt an Kieselsäure besafsen, als der normale Aether. Dieselbe Reaction wurde mit anderen Säuren und namentlich mit der arsenigen Säure versucht, aber nur mit der letzteren verlief sie so, wie wir es als voraussichtlich stattfindend betrachteten.

Wird gut getrocknete Arsensäure mit Kieselsäureäther in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so erfolgt unterhalb

*) Annales de chim. et de phys. [4] IX, 5 (1866).

220° keine Einwirkung. Steigert man die Temperatur viel höher, so bilden sich Gase, welche die Röhre explodiren lassen. Läßt man die Temperatur sich zwischen 220 und 230° halten, so vollendet sich die Reaction innerhalb 6 Stunden und die Röhre ist mit gallertartiger Kieselsäure erfüllt. Bei Eröffnung der Röhre bemerkt man die Entwicklung einer beträchtlichen Menge eines Gases, welches die Eigenschaften des Aethylens besitzt. Wenn man den Inhalt der Röhre in einem Kolben erhitzt, so geht zuerst viel gewöhnlicher Aether über, und dann bei 150 bis 200° eine Flüssigkeit, deren Ueberdestilliren von der Entwicklung eines Gases begleitet ist. Der Destillationsrückstand besteht aus arseniger Säure nebst etwas Arsensäure und beigemischter Kieselsäure. Das flüssige Destillationsproduct enthält auch nur sehr wenig Arsensäure, aber es giebt mit Wasser eine reichliche Ausscheidung von arseniger Säure. Obgleich die Flüssigkeit hauptsächlich aus Arsenigsäureäther zu bestehen scheint, ist es doch nicht leicht, irgend ein reines Product aus ihr zu isoliren, und ich habe mich darauf beschränkt, zu constatiren, dafs fast die ganze Menge der Arsensäure unter diesen Umständen reducirt wird.

Da sich nach der eben besprochenen Reaction Arsen-säureäther nicht erhalten liefs, habe ich versucht, denselben durch gegenseitige Einwirkung von arsensaurem Silber und Aethyljodür darzustellen, und ich habe gefunden, dafs diese letztere Reaction ganz glatt vor sich geht, und dafs man jenen Aether leicht ganz rein und fast in der sich theoretisch berechnenden Menge erhält, wenn man die Vorsicht beachtet, keinen Ueberschufs von Aethyljodür anzuwenden und die Temperatur nicht über 120° zu steigern. Wenn ein Ueberschufs von Aethyljodür vorhanden ist, so tritt bei einer Temperatur, welche nur wenig oberhalb der zur Bildung des

Arsensäureäthers nöthigen liegt, Zersetzung ein; Jod wird frei und Arsenjodür bildet sich.

Zur Darstellung des Arsensäureäthers erhitzt man einen kleinen Ueberschufs von arsensaurem Silber mit Aethyljodür, welches mit seinem zweifachen Volum rectificirten gewöhnlichen Aethers gemischt ist, 20 Stunden lang auf 110° . Man scheidet den entstandenen Arsensäureäther von dem Jodsilber durch Ausziehen mittelst Aether, und nachdem man den Aether vollständig, durch Erhitzen auf 100° in einem Strome von Kohlensäure, verjagt hat, destillirt man unter einem schwächeren Drucke als der der Atmosphäre ist. Unter einem Drucke von 60^{mm} Quecksilberhöhe destillirt die ganze Menge des Productes bei 148 bis 153° ohne Zersetzung. Dieselbe Flüssigkeit geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck bei 235 bis 238° über, aber gegen das Ende der Destillation findet immer Zersetzung eines kleinen Theiles des Productes statt und in dem Kolben bleibt ein Rückstand von Arsensäure.

Nach den Analysen kommt dem Arsensäureäther die Formel $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_4$ zu. Sein specifisches Gewicht ist $1,3264$ bei 0° und $1,3161$ bei $8,8^{\circ}$. Er mischt sich mit Wasser nach allen Verhältnissen zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich gegen Reagentien wie eine Lösung von Arsensäure verhält.

Ich weiß noch nicht, ob sich unter diesen Umständen eine Arsenweinsäure bildet.

Arsenigsäureäther. — Die arsenige Säure wirkt auf den Kieselsäureäther bei 220° ein, indem sie Kieselsäure ausscheidet und an die Stelle derselben tritt; man erhält fast die sich theoretisch berechnende Menge Arsenigsäureäther, welchen man von der Kieselsäure durch Destillation scheiden kann. Dieser Aether ist das normale arsenigsaure Aethyl $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_3$. Er siedet ohne Zersetzung bei 166 bis 168° .

Seine Dampfdichte wurde bestimmt bei $209,5^{\circ}$ zu 7,615, bei 213° zu 7,608, bei 233° zu 7,197, bei 267° zu 7,389. Die Theorie verlangt, für eine Condensation auf 2 Volume, 7,267. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist bei $0^{\circ} = 1,224$. Mit Wasser zersetzt sich dieser Aether augenblicklich unter Ausscheidung von arseniger Säure.

Der Arsenigsäureäther bildet sich auch bei der Einwirkung von arsenigsaurem Silber auf Aethyljodür, und es ist bemerkenswerth, daß man durch die Einwirkung des Aethyljodürs auf das gelbe arsenigsaure Silber, welches 2 At. Basis enthält, den normalen Aether mit 3 At. Aethyl erhält.

Die Verbindung des Arsenchlorürs mit Alkohol giebt bei Behandlung mit Natriumalkoholat nicht den Arsenigsäureäther; und man erhält diesen Aether auch weder durch Erhitzen der arsenigen Säure mit Alkohol noch durch Erhitzen derselben mit einem Gemische von gewöhnlichem Aether und Essigäther.

Unter den anderen Säuren, deren Aether noch unbekannt sind, versprochen die Wolframsäure und die antimonige Säure am Leichtesten auf den Kieselsäureäther einzuwirken; aber beide ergaben ein negatives Resultat. Die Wolframsäure wirkt bei 15 stündigem Erhitzen mit Kieselsäureäther auf 200° nur theilweise ein. Die Wolframsäure wird unter Bildung von blauem Oxyd reducirt, und es bilden sich zugleich Aldehyd und ein gasförmiger Körper. Das Destillat enthält keine Spur Wolframsäureäther. Die antimonige Säure wirkt auf den Kieselsäureäther nicht ein, wenn man sie 20 Stunden lang mit demselben auf 300° erhitzt. Bei 340° entwickeln sich gasförmige Producte, welche die Röhre explodiren lassen.

Ich beabsichtige, noch andere Aether der Arsensäure und der arsenigen Säure darzustellen, und die Untersuchung der bereits erhaltenen weiter fortzusetzen.

Ueber die Constitution des Tannenholzes;
 von *Dr. Julius Erdmann*.

In meiner Arbeit über die Concretionen in den Birnen (Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 1), welche ich im Auszuge der Naturforscherversammlung zu Hannover im Jahre 1865 mitgetheilt, habe ich dargethan, dafs die sogenannte inkrustirende Materie Payen's, welche bis dahin als ein Körper von unbestimmter Zusammensetzung, eigentlich als Unreinigkeit der Zellen betrachtet wurde, als eine *bestimmte chemische Verbindung* anzusehen sei, indem sie, mit Salzsäure behandelt, Traubenzucker und einen Spaltungsrückstand liefert. Ich habe schon damals darauf hingewiesen, dafs es die nächste Aufgabe der Chemie sei, die sogenannte inkrustirende Materie in einer Reihe Pflanzen zu untersuchen und ihre Verbindungs- und Spaltungsverhältnisse zu studiren.

Es schien mir zweckmäfsig, zunächst, als Gegensatz zu den steinharten Zellen der Concretionen, ein weiches Holz der Untersuchung zu unterwerfen, weil ich hier mit Sicherheit darauf rechnen konnte, auf andere Spaltungsverhältnisse zu stofsen, und ich wählte dazu das Holz von „*Pinus abies*“.

Das zur Untersuchung verwandte Tannenholz wurde zunächst fein geraspelt, dann anhaltend mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht, mit heifsem Wasser, Alkohol und Aether nach einander ausgezogen und bei 100° C. getrocknet.

Das so zubereitete Holz wurde der Elementaranalyse unterworfen, und zwar im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt, und die im Platinschiff zurückbleibende geringe Menge Asche in Abrechnung gebracht.

Nach dem Resultate mehrerer Analysen berechnet sich die Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$, deren Begründung ich mir im weiteren Verlauf der Arbeit vorbehalte, und bezeichne ich diese Verbindung als „Glycoligose“.

I. 0,1900 Grm. Substanz gaben 0,3345 Kohlensäure u. 0,1107 Wasser.

II. 0,1885 Grm. gaben 0,3362 Kohlensäure u. 0,1065 Wasser.

	Theorie		Gefunden	
			I.	II.
C ₃₀	360	48,52	48,01	48,64
H ₄₆	46	6,20	6,47	6,27
O ₂₁	336	45,28	45,52	45,09
	742	100,00	100,00	100,00

Das gereinigte Tannenholz besitzt eine gelbweisse Farbe. Es ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Durch Kupferoxydammoniak werden nur Spuren von Cellulose gelöst. Die Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak ist als ein Argument zu betrachten, dafs die primitive Cellulose ebenfalls im Tannenholz wie in den Concretionen mit einem anderen Körper chemisch verbunden ist, da freie und reine Zellensubstanz durch Kupferoxydammoniak gelöst wird.

Kocht man das Tannenholz mit Salzsäure, so tritt eine Spaltung ein, indem einerseits Traubenzucker entsteht und andererseits ein unlöslicher Spaltungsrückstand zurückbleibt. Die quantitativen Spaltungen wurden genau so ausgeführt, wie es in der Arbeit über die Birnenconcretionen angegeben, und wurde sehr fein geraspelt, staubfreies Tannenholz zum Versuch verwandt. Es hinterblieben bei der Behandlung mit Salzsäure 60 bis 65 pC. Rückstand.

Das mit Salzsäure behandelte Tannenholz besitzt eine röthlich-gelbe Farbe, welche offenbar von den bei der Spaltung auftretenden Nebenproducten herrührt. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Durch Kupferoxydammoniak werden geringe Mengen Cellulose gelöst; die Hauptmenge ist darin unlöslich. Die Lösung der Cellulose erfolgt wahrscheinlich unter partieller Zersetzung der Verbindung; denn das bei der Behandlung mit Kupferoxydammoniak und nachher mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Ammoniakwasser gereinigte Holz ist bedeutend dunkler gefärbt.

Aus dem Mittel mehrerer Analysen berechnet sich für den Spaltungsrückstand der Glycolignose (von verschiedenen Spaltungen) die Formel $C_{18}H_{26}O_{11}$, und gebe ich dieser Verbindung den Namen „Lignose“. Gefunden wurden im Mittel : 51,77 pC. Kohlenstoff und 6,53 pC. Wasserstoff, während die Rechnung 51,67 pC. Kohlenstoff und 6,22 pC. Wasserstoff verlangt.

Nach der Berechnung müssen 100 Theile Glycolignose 56,3 pC. Lignose hinterlassen, während, wie schon oben erwähnt, die Mengen der Lignose von 60 bis 65 pC. schwankten; deshalb wurde zu den Analysen Substanz von solchen Spaltungen genommen, die mir als die gelungensten erschienen. Die bei der Behandlung mit Salzsäure entstandene Lignose hinterläßt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose.

Zur Bestätigung der Molecularformel : $C_{30}H_{46}O_{21}$ war es erforderlich, die Cellulose in der Glycolignose quantitativ zu bestimmen.

Nach der Methode, welche ich zur Bestimmung der Cellulose in der Glycodrupose befolgte, wo mit einer verdünnten Salpetersäure eine viertelstündige Oxydation vorgenommen und eben bei der Schnelligkeit der Operation die zurückbleibende Cellulose nur unerheblich angegriffen wurde, erhielt ich bei der Glycolignose keine besonders genauen Resultate; es muß dieses in der lockeren Structur des Holzes liegen, indem die bei der Oxydation entstehenden Producte stärker tingiren, als bei den steinharten Concretionen, und deshalb war die bei der Behandlung mit Salpetersäure zurückbleibende und nachher gereinigte Holzfaser noch intensiv gelb gefärbt.

100 Theile Glycolignose lieferten mit Salpetersäure behandelt 46,6 bis 48,4 pC. Cellulose, während nach der Rechnung 43,67 pC. Cellulose restiren mußten.

Obgleich das vorstehende Resultat, wie schon erörtert, keinen Anspruch auf Genauigkeit machen kann, so ist es doch

als annähernd richtig zu bezeichnen und läßt mit Wahrscheinlichkeit auf die Richtigkeit der Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ schließen.

Da die mit der Cellulose verbundenen Substanzen von der Salpetersäure bedeutend leichter angegriffen werden, als die Holzfaser selbst, habe ich den Versuch gemacht, mit einer *äußerst* verdünnten Säure zu operiren, in der Voraussetzung, daß die *sehr* verdünnte Säure nur die mit der Holzfaser verbundenen Stoffe entfernen möchte und die Cellulose möglichst unverletzt ließe.

Ein Volumen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht wurde mit 16 Volumen Wasser verdünnt und die bei 100° getrocknete, *staubfreie*, feingeraspelte Glycolignose *genau* eine halbe Stunde lang mit einer genügenden Menge der so verdünnten Säure gekocht. Das beim Kochen verdunstende Wasser muß von Zeit zu Zeit ersetzt werden, um die Salpetersäure in derselben Concentration zu erhalten. Der Oxydationsrückstand wurde zuerst mit heißem Wasser, dann mit sehr verdünnter kochender Ammoniakflüssigkeit, abermals mit Wasser und schließlich mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Diese Operation muß so lange wiederholt werden, bis der Rückstand durch die Oxydation mit der verdünnten Salpetersäure nur noch *äußerst wenig* abnimmt.

100 Theile Glycolignose hinterließen

nach der ersten Oxydation	93,86 pC.	Rückstand
„ „ zweiten „	67,49 „	„
„ „ dritten „	60,96 „	„
„ „ vierten „	58,02 „	„
„ „ fünften „	52,02 „	„
„ „ sechsten „	49,21 „	„
„ „ siebenten „	47,12 „	„
„ „ achten „	45,49 „	„
„ „ neunten „	43,60 „	„
„ „ zehnten „	42,60 „	„
Berechnet	43,67 pC.	Holzfaser.

Es ist aus den vorstehenden Daten zu ersehen, daß nach einer zehnmaligen Oxydation das Gewicht der rückständigen Cellulose noch sehr annähernd mit der Berechnung stimmt. Indessen ist zu bemerken, daß der Rückstand bei nochmaliger Wiederholung des Oxydationsversuches sich noch um etwa vier bis sechs Milligramme verringert, und geht daraus hervor, daß jetzt die Cellulose nach Entfernung der mit ihr verbundenen Substanz etwas angegriffen wird, was bei Anwesenheit derselben nur sehr unbedeutend sein konnte. Wäre die Cellulose stärker angegriffen, so würde das Gewicht des Rückstandes nach fünfständigem Kochen mit Salpetersäure entschieden weit geringer sein, als die Rechnung verlangt.

Vielleicht wird es in der Folge gelingen, noch eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher die mit der Cellulose zu Glycolignose verbundenen Körper vollständig entfernt werden, ohne die Cellulose zu verletzen. Vorläufig müssen die Resultate dieser Versuche genügen, namentlich in Anbetracht der großen Schwierigkeit der zu lösenden Aufgabe.

Um über den Atomcomplex näheren Aufschluß zu erhalten, welcher nach dem Austreten der zuckerbildenden Gruppe noch mit der Cellulose in Verbindung bleibt, hielt ich es für zweckmäßig, die Glycolignose mit schmelzendem Kali zu behandeln, in der Hoffnung, ein Zersetzungsproduct zu erhalten, welches als Stützpunkt für die Theorie der Constitution des Tannenholzes dienen konnte.

Zwei Theile Kali wurden in wenig Wasser gelöst und ein Theil Glycolignose zugefügt, dann eingedampft und bis fast zum Aufhören der Gasentwicklung geschmolzen. Ein längeres Erhitzen und eine zu hohe Temperatur ist zu vermeiden. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, übersättigt mit Salzsäure und filtrirt. Das Filtrat muß so lange mit Aether ausgeschüttelt werden, bis eine

neue Portion Aether nur noch wenig Substanz löst. Der ätherische Auszug hinterläßt nach dem Abdestilliren des Aethers einen gelbbraunen Syrup, der stark nach Essigsäure riecht.

Zunächst verjagt man einen großen Theil der Essigsäure auf dem Dampfbade und läßt erkalten. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle aus, die man von der Mutterlauge trennt und mit etwas Wasser auswascht.

Der sich ausscheidende Körper, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin, zeigt in seinen Reactionen große Uebereinstimmung mit dem Brenzcatechin und der Protocatechusäure, und steht jedenfalls in naher Beziehung zum Brenzcatechin.

Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde bei etwa 60 bis 70° C. concentrirt und aus einer Retorte im Oelbade unter fortwährendem Durchleiten eines Kohlensäurestromes destillirt. Bevor die Substanz in der Retorte trocken wurde, gingen mit den Wasserdämpfen Brenzcatechin und Essigsäure über.

Sobald der Retorteninhalt wasserfrei erschien, erhitze ich das Oelbad von 150 bis 200° C. Im Halse der Retorte setzten sich bald schön ausgebildete Krystalle von Bernsteinsäure an und es ging ein ölförmiges Destillat über, worin neben Bernsteinsäure wieder Brenzcatechin vorhanden war.

Es scheint, als ob das Brenzcatechin, welches mit der Bernsteinsäure übergang, zum Theil aus Brenzcatechin nahestehenden Körpern unter Kohlensäureentwicklung entstanden ist; denn die geschmolzene Masse in der Retorte blähte sich unter Gasentwicklung stark auf. Demnach hätten wir präformirtes Brenzcatechin in Lösung gehabt, welches mit den Wasserdämpfen übergang, und außerdem Substanzen, welche in höherer Temperatur Brenzcatechin lieferten.

Das Brenzcatechin kann man von der Bernsteinsäure durch Destillation trennen, indem das erstere mit den Wasserdämpfen übergeht, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist. Die Bernsteinsäure wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt und war in der Mutterlauge derselben immer noch Brenzcatechin zu finden. Die letzten Spuren Brenzcatechin lassen sich von der Bernsteinsäure durch Auswaschen der Krystalle mit Aether entfernen. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Säure wurde bei 180° C. gefunden, in Uebereinstimmung mit den Angaben der Lehrbücher.

Das Auftreten der Bernsteinsäure bei der Behandlung der Glycolignose mit schmelzendem Kali ist in der Weise zu erklären, dafs die Bernsteinsäure aus der zuckerbildenden Gruppe des Holzes entsteht; denn es ist von Hlasiwetz schon früher beobachtet, dafs Zucker mit schmelzendem Kali behandelt Bernsteinsäure liefert.

Im Verhältnifs zu der in Arbeit genommenen Glycolignose resultiren nur sehr geringe Mengen Brenzcatechin, was bei der tief eingreifenden Zersetzung des schmelzenden Kali's und bei der Neigung des Brenzcatechins, sich mit Alkalien zu verändern, nicht zu verwundern ist.

Die Lignose mit Kali geschmolzen lieferte ebenfalls Brenzcatechin-Körper. Ferner behandelte ich die Glycodruse mit schmelzendem Kali und erhielt dasselbe Resultat, indem wiederum Brenzcatechin-Körper entstanden.

Bei der Behandlung *völlig reiner* Cellulose mit schmelzendem Kali, wie man sie durch wiederholtes Auskochen des Tannenholzes mit Salpetersäure erhält, entstehen keine Brenzcatechin-Körper. In Beziehung auf die Reinigung der Cellulose ist zu erwähnen, dafs nach dem jedesmaligen Kochen mit Salpetersäure der Rückstand mit verdünntem Ammoniak und heifsem Wasser ausgewaschen werden mufs. Die Cellulose prüft man am Besten auf ihre Reinheit, indem man sie

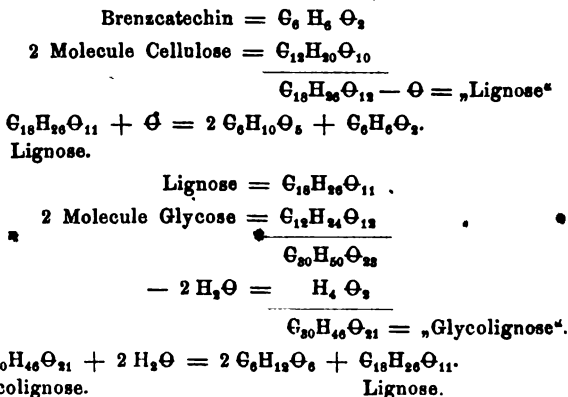
anhaltend mit Salpetersäure kocht, wobei die Säure *vollständig* ungefärbt bleiben muß.

Aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit ist über die Constitution des Tannenholzes, der Concretionen und mit größter Wahrscheinlichkeit aller in Kupferoxydammoniak unlöslicher Holzfaserverbindungen folgender Schlufs zu ziehen.

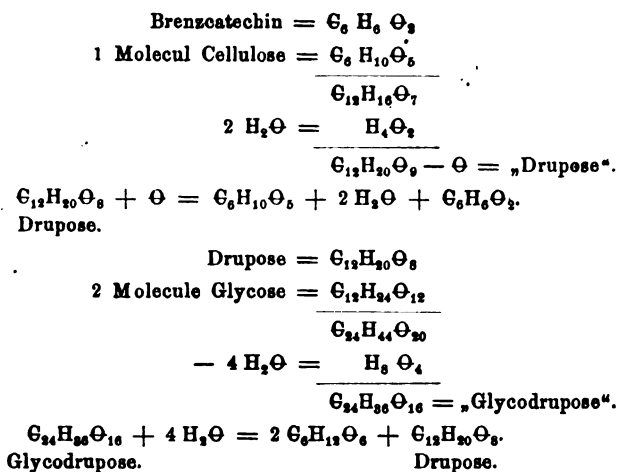
Wir haben in den Celluloseverbindungen zunächst eine *zuckerbildende Gruppe*, welche durch die Spaltung mit Salzsäure austritt; ferner eine *aromatische Gruppe*, welche mit der Cellulose nach der Behandlung mit Salzsäure noch verbunden ist, und schließlic die Gruppe der *primitiven Cellulose*.

Bei der Annahme dieser drei Gruppen im Holzkörper können wir uns die Entstehung der Destillationsproducte des Holzes hinreichend erklären; ich will nur auf die Entstehung der Verbindungen hinweisen, die der *aromatischen Gruppe* angehören, wie Benzol und seine Homologe und Phenylalkohol.

Die Constitution des Tannenholzes ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich :



Die Zusammensetzung der Glycodrupose gestaltet sich demnach wie folgt :



Durch die Kenntnifs von der Zusammensetzung der Glycolignose und Glycodrupose gelangen wir zur Lösung einer höchst wichtigen Frage, welche vor etwa einem Decennium von der medicinischen Facultät zu Göttingen gestellt wurde: „Woraus entsteht die Hippursäure, welche im Harn der Herbivoren enthalten ist?“

Diese Frage wurde von Weismann dahin beantwortet, dafs der Ursprung der Hippursäure in der sogenannten inkrustirenden Substanz der Pflanzennahrung zu suchen sei. In neuerer Zeit ist diese Untersuchung durch Meifsnier und Shepard wieder aufgenommen, und haben sie das unzweifelhafte Resultat erhalten, dafs der Ursprung der Hippursäure in der Cuticularsubstanz der Pflanzen zu finden, also in einer Substanz, welche wie die Glycolignose die Cellulose in Verbindung enthält.

Da nun die Constitution der Cuticularsubstanz nicht bekannt war, so war es auch nicht möglich, das gewonnene Resultat weiter zu benutzen.

Es scheint mir jetzt unzweifelhaft, dafs die Hippursäure ihren Ursprung aus der aromatischen Gruppe der Cuticular-

substanz nimmt und sich diese Gruppe im Organismus zunächst in Benzoësäure verwandelt, welche sich dann weiter mit dem stickstoffhaltigen Paarling zu Hippursäure vereinigt.

Zum Nachweis der aromatischen Gruppe in den Halmen der Gramineen wurde die Rohfaser von Heu und Stroh, nachdem sie vorher mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether anhaltend ausgezogen, mit schmelzendem Kali behandelt, und wurde das Entstehen der Brenzcatechin-Körper sowohl beim Heu als auch beim Stroh nachgewiesen.

Während ich dieses schreibe, erhalte ich von Dr. F. A. Flückiger aus Bern eine Abhandlung über die Chinarinden. Flückiger hat die Baströhren der Chinarinde mit Salzsäure gekocht und als Spaltungsproduct Traubenzucker erhalten; ferner bestimmte er den Cellulosegehalt in den Baströhren zu 52,5 pC. durch einmalige Oxydation mit Salpetersäure. Ich muß es vorläufig noch unentschieden lassen, ob die Baströhren aus „Glycolignose“ oder aus einer Verbindung: „Glycolignose + Cellulose“ bestehen. Obgleich die Glycolignose nur 43,67 pC. Cellulose enthält, also nahezu 9 pC. weniger als Flückiger gefunden, so glaube ich dennoch, daß die Baströhren aus Glycolignose bestehen und die Entfernung der zu oxydirenden Substanzen keine vollständige war. Bei der Bestimmung der Holzfaser in der Glycolignose wurde nach einmaliger Oxydation ebenfalls keine *völlig* reine Cellulose erhalten.

Es ist jedenfalls rathsam, die zurückbleibende Cellulose mit Salpetersäure, wie oben angegeben, auf ihre Reinheit zu prüfen.

Hannover, im April 1867.

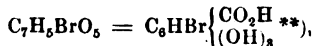
Ueber die bromhaltigen Derivate der Gallussäure;

von *E. Grimaux* *).

Setzt man Brom in kleinen Portionen zu Gallussäure, unter Zerreiben der Masse nach jedem Zusatz um die Mischung zu begünstigen, so beobachtet man lebhaftere Einwirkung; das Gemische entfärbt sich rasch, während zugleich reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure sich entwickeln. Je nach der angewendeten Menge Brom erhält man die einfach- oder die zweifach-gebromte Gallussäure.

Zur Darstellung der einfach-gebromten Gallussäure nimmt man 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Gallussäure (ungefähr gleiche Gewichte). Das Einwirkungsproduct wird in seinem 5- bis 6 fachen Gewichte siedenden Wassers gelöst und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdampfung in trockener Luft, über Schwefelsäure, überlassen. Nach 1 bis 2 Tagen scheiden sich kleine hexagonale Tafeln von einfach-gebromter Gallussäure aus; später krystallisiren aus der Lösung farblose glänzende Blätter von zweifach-gebromter Gallussäure.

Die einfach-gebromte Gallussäure,



krystallisirt bei dem freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in kleinen, glänzenden, durchsichtigen, gelben hexagonalen Tafeln, welche bei 100° weifs und undurchsichtig werden. Aus der siedenden concentrirten Lösung scheidet sie sich in feinen farblosen Nadeln aus. Sie ist leicht löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Sie verändert sich erst oberhalb 200°;

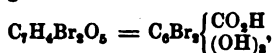
*) Compt. rend. LXIV, 976.

**) C = 12; O = 16; H = 1.

sie schmilzt, färbt sich, und zersetzt sich dann unter Ausstofsung von Bromwasserstoffsäuredämpfen und unter Hinterlassung eines Rückstandes von Kohle. Sie oxydirt sich leicht an der Luft bei Gegenwart von Alkaliën. Mit Kalkwasser und mit Barytwasser giebt sie eine rosenrothe, dann grünliche, dann orangegelbe Färbung; mit Ammoniak und mit Kali wird sie orangegelb; mit Eisenchlorid wird sie schwarz. — Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bei 100° getrocknet ergab sie bei der Analyse die folgenden Zahlen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88,47	88,74
Wasserstoff	2,25	2,00
Brom	—	82,18
Sauerstoff	—	82,18
		<hr/> 100,00.

Die zweifach-gebromte Gallussäure,



erhält man zugleich mit der vorstehend besprochenen Säure; aber man stellt sie leichter in der Art dar, dafs man die Gallussäure mit einem Ueberschuss von Brom zusammenreibt. Nach der Constitutionsformel der Gallussäure kann es kein dreifach-gebromtes Derivat derselben geben; auch erhält man nur die zweifach-gebromte Säure, in welchem Ueberschusse man auch das Brom anwenden möge. — Man reibt die Gallussäure mit ihrem 2- bis 3fachen Gewicht an Brom zusammen, und behandelt das Einwirkungsproduct mit seinem 3fachen Gewicht an kochendem Wasser; die Lösung giebt bei dem Erkalten die zweifach-gebromte Gallussäure in reinem Zustande. — Dieser Körper krystallisirt in langen Nadeln oder in prismatischen Blättern, welche zerbrechlich, glänzend, farblos, manchmal etwas gelblich gefärbt sind. Bei 100° getrocknet färbt er sich etwas; er hält 1 Mol. Wasser zurück,

welches er auch bei 120° noch nicht verliert. Er wird dann undurchsichtig und gefärbt. Bei 140° beginnt er zu schmelzen und sich zu zersetzen. Auch giebt das zwischen 135 und 140° getrocknete Product den Kohlenstoffgehalt bei der Analyse etwas zu groß, in Folge beginnender Zersetzung. Oberhalb 200° entwickelt sich eine große Menge Bromwasserstoffsäure und es bleibt ein Rückstand von Kohle. — Die Analysen ergaben I u. II für ein bei 100°, III für ein bei 120° getrocknetes Präparat eine der Formel $C_7H_4Br_2O_5, H_2O$ entsprechende Zusammensetzung :

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
Kohlenstoff	23,85	23,77	23,90	24,27
Wasserstoff	1,99	1,80	1,82	1,73
Brom	—	—	—	46,24
Sauerstoff	—	—	—	27,76
				100,00.

Die Zusammensetzung des bei 135° getrockneten Präparates entsprach der Formel $C_7H_4Br_2O_5$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	26,19	25,61
Wasserstoff	1,84	1,22
Brom	—	48,79
Sauerstoff	—	24,38
		100,00.

Die zweifach-gebromte Gallussäure ist löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser; sie löst sich in Aether und in Alkohol. Sie färbt sich bei Anwesenheit von Alkalien an der Luft sehr rasch. — Einige Tropfen Kalk- oder Barytwasser färben sie lebhaft rosenroth; dann wird auf Zusatz einer neuen Menge des Reagens die Lösung hellgrün. Diese Lösung färbt sich an der Luft rasch dunkeler und nimmt eine sehr reiche rothe Farbe an. — Setzt man die ätherische Lösung der Säure zu Barytwasser, so wird

das Gemische schön indigoblau; die Färbung geht auf Zusatz von Wasser in Roth über. — Ammoniak, Kali und Natron färben die Säure orange gelb; die Färbung wird in verdünnten Lösungen rosenroth. — Auf Zusatz von Eisenchlorid zeigt sich schwarzblaue Färbung.

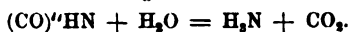
Ueber das Kohlenoxysulfid; von *Carl Than* *).

Diese neue gasartige Verbindung, von deren Eigenschaften ich hier eine vorläufige Anzeige mache, besteht aus einem Atom Kohlenstoff, aus einem Atom Sauerstoff und aus einem Atom Schwefel. Die Zusammensetzung wird daher durch die Formel COS ausgedrückt. Dem chemischen Character nach kann sie als das Sulfid des zweiwerthigen Radicals Kohlenoxyd betrachtet werden, daher nannte ich dieselbe Kohlenoxysulfid. Auf Grund der vierwerthigen Natur des Kohlenstoffatoms vermuthete ich schon vor langer Zeit die Existenz dieser Verbindung, um so mehr, da das fragliche Gas der chemischen Zusammensetzung nach das Mittel zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff darstellt, die schon lange bekannt sind. Sie kann als Kohlensäure angesehen werden, in welcher ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

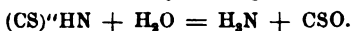
Die erste Methode, nach welcher ich das Gas nach vielen vergeblichen Versuchen darstellen konnte, bestand darin, daß ich Kohlenoxyd mit überschüssigem Schwefeldampf durch eine schwach glühende Porcellanröhre leitete. Bei diesem Verfahren bildet sich zwar durch directe Vereinigung der beiden Körper nach der Gleichung $\text{CO} + \text{S} = \text{COS}$ eine nicht

*) Vorgetragen in der Sitzung der math.-naturw. Classe der ungarischen Academie zu Pest am 8. Juli 1867.

unerhebliche Menge der neuen Verbindung, allein immer mit viel Kohlenoxyd gemengt, von welchem sie nicht getrennt werden konnte. In dem Verlaufe dieser Untersuchung stellte es sich heraus, dafs die neue Verbindung beim anhaltenden Glühen umgekehrt in Kohlenoxyd und Schwefel zerlegt wird. Aus dieser Eigenschaft ist es erklärlich, weshalb das Gas nach diesem Verfahren in reinem Zustande nicht erhalten werden kann. Die Methode, nach welcher mir endlich gelang, das Gas in reinem Zustande darzustellen, beruht auf folgenden theoretischen Betrachtungen. Es ist bekannt, dafs Cyansäurehydrat durch die Aufnahme der Elemente des Wassers bei Gegenwart verdünnter Säuren in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt wird. Diese Metamorphose kann am einfachsten aufgefaßt werden, wenn man das Cyansäurehydrat als Imid der Kohlensäure $(CO)''HN$ betrachtet. In diesem Falle kann man sich denken, dafs bei der Zersetzung in der Cyansäure Kohlenoxyd durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt wird und umgekehrt, wodurch Ammoniak und Kohlensäure gebildet werden, nach der Gleichung



Ist diese Auffassung richtig, so müfste in analoger Weise aus Sulfocyanwasserstoff bei der Einwirkung verdünnter Säuren Ammoniak und Kohlenoxysulfid gebildet werden :



Der Versuch hat diese Voraussetzung glänzend bestätigt, indem bei der Einwirkung von nicht zu sehr verdünnter Schwefelsäure auf Schwefelcyankalium wirklich die fragliche Verbindung entsteht. Bei diesem Vorgang wird aber namentlich beim Erwärmen, wie bereits bekannt, ein bedeutender Theil des Schwefelcyanwasserstoffs in Ueberschwefelcyanwasserstoff zerlegt. Ob man diese Zersetzung durch geeignete Bedingungen verhindern, oder ob man aus Ueberschwefelcyanwasserstoff das fragliche Gas ebenfalls abscheiden könne, werde ich durch spätere Versuche zu entscheiden suchen.

Zur Darstellung des Gases trägt man in ein erkaltetes Gemisch aus 5 Vol. concentr. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser so viel gepulvertes Schwefelcyankalium ein, daß die Masse flüssig bleibt. Die Entwicklung des Gases stellt sich von selbst ein; sollte diese zu stürmisch sein, so kühlt man den Kolben mit kaltem Wasser ab; sollte dagegen später die Entwicklung nachlassen, so braucht man nur den Kolben mit einer Gaslampe auf einige Augenblicke zu berühren und zeitweise tüchtig zu schütteln. Auf diese Art läßt sich ein constanter und ruhiger Gasstrom erhalten. Da das Gas außerdem eine Spur von Blausäure (wahrscheinlich auch Ameisensäure), Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff enthält, muß man es durch drei U förmige Röhren leiten, von welchen die erste mit feuchtem Quecksilberoxyd eingeriebene Baumwolle, die zweite in möglichst kleine Splitter zerschnittenes Caoutchouc, die dritte Chlorcalcium enthält. Das Quecksilberoxyd absorbiert die Säuren, das nicht vulkanisirte Caoutchouc den Schwefelkohlenstoff so vollständig, daß ich letzteres zu diesem Zwecke in allen ähnlichen Fällen bestens empfehlen kann. Das so gereinigte Gas wird über Quecksilber gesammelt. Ist das Gas und das Quecksilber trocken, so üben sie auch nach mehreren Tagen keinen Einfluß auf einander aus. Das feuchte Gas bewirkt aber, daß nach einigen Stunden die Oberfläche des Quecksilbers mit einer dünnen Schichte von Schwefelquecksilber bedeckt wird.

Das so dargestellte Gas hat einen der Kohlensäure nicht unähnlichen Geruch, der zugleich aromatisch an Harze und gewissermaßen an Schwefelwasserstoff erinnert, aber nicht unangenehm ist. Am Meisten erinnert dieser Geruch an den der kohlen säurereichen Schwefelwasser, welchen man z. B. an der neuentdeckten Harkányer und der Paráder Quelle wahrnimmt. Dieser aromatische Geruch ist aber nur an der Quelle unmittelbar nach der Schöpfung des Wassers bemerkbar, und

ist mit dem üblen Geruch, welchen die genannten Wasser einige Stunden nach dem Schöpfen entwickeln, nicht zu verwechseln. Dieser letztere Geruch ist nämlich entschieden der des Schwefelwasserstoffs. Wasser absorbirt vom Gase etwa das gleiche Volumen und nimmt dadurch den eigenthümlichen Geruch an. Der Geschmack der gesättigten Lösung ist entschieden süß; unmittelbar darauf stellt sich aber ein prickelnder eigenthümlicher Schwefelgeschmack ein, der zugleich an Schwefelwasserstoff und schweflige Säure erinhert. Nach einigen Stunden nimmt die wässerige Lösung in Folge der Einwirkung des Wassers starken Schwefelwasserstoffgeruch an, gerade so wie das Harkányer und Paráder Wasser.

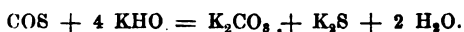
Die Dichte des Gases ist doppelt so groß (2,1046) als die der Luft, und es kann deshalb aus einem Gefäße in ein anderes wie eine Flüssigkeit übergeschüttet werden. Neutraler Lackmusauszug wird von dem Gas sehr schwach, so zu sagen nur veilchenroth gefärbt. Es hat eine schwächere saure Reaction als Kohlensäure.

Angezündet verbrennt das Gas mit schön blauer, nicht stark leuchtender Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Die Entzündlichkeit ist ungemein groß, indem es nicht bloß durch Flammen, sondern auch durch einen noch kaum glimmenden Holzspahn augenblicklich entzündet wird. Neigt man das Gefäß nach der Anzündung mit der Oeffnung abwärts, so fließt das Gas aus und verbrennt vollständig. Ist die Oeffnung des Gefäßes nach Oben gerichtet und taucht man dann eine brennende Wachskerze in das Gas, so entzündet sich dasselbe, während die Kerze ausgelöscht wird; diese wird beim Herausziehen durch die brennende Gas-schichte abermals angezündet, wie bei dem analogen Versuch mit Wasserstoff. Der unvollständigen Verbrennung wegen scheidet sich bei diesem Versuch ein Theil des Schwefels als gelber Anflug an die Gefäßwände ab. Läßt man das

getrocknete Gas aus einer Röhre ausströmen und zündet an, so brennt es continuirlich fort. Hält man über die so erzeugte Flamme ein trockenes Becherglas, so bildet sich nicht die geringste Spur eines Wasserbeschlages.

Mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff gemischt entsteht ein Knallgas, das angezündet mit scharfem Knall und bläulich-weißser blendender Flamme explodirt. Mit sieben Volumen Luft brennt das Gas ruhig ohne Explosion ab.

• Kaliumhydrat, sowie alkalische Metallhydrate überhaupt absorbiren das Gas etwas langsamer, aber eben so vollständig, wie die Kohlensäure. Die Lösung ist ganz geruchlos und entwickelt mit verdünnten Säuren viel Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, wonach es wahrscheinlich erscheint, das das Gas bei jener Absorption nach folgender Gleichung zerlegt wird :



Die Kalilösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen reichlichen schwarzen Niederschlag. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Spur von Chlor oder Cyan. Dasselbe Resultat stellte sich bei der Prüfung der alkalischen Lösung auf Cyan mit Eisenoxyduloxydlösung heraus. Concentrirte Sodalösung absorbirt das Gas ebenfalls, aber viel langsamer. In Baryt- und Kalkwasser erzeugt das Gas sogleich einen Niederschlag von Kohlensäuresalzen, während in der Flüssigkeit alkalische Schwefelmetalle gelöst bleiben. Basisch-essigsäures Blei giebt Anfangs einen weißen Niederschlag, der sehr bald graubraun wird. Neutrale oder saure Lösungen der Blei-, Silber- und Kupfersalze werden von dem Gas gar nicht verändert.

Chlorgas, sowie rauchende Salpetersäure üben bei gewöhnlicher Temperatur auf das Gas keine Einwirkung aus. Mit 2 bis 3 Volumen Stickoxyd gemischt giebt das Gas kein explosives Gemenge. Leitet man das trockene Gas durch

eine Kugelhöhre, in welcher man Quecksilber erhitzt, so bemerkt man, daß bis zum Siedepunkte des Quecksilbers keine Veränderung vor sich geht. Wenn man aber das Quecksilber längere Zeit im Gase kocht, so bildet sich ein sehr unbedeutender Anflug von Schwefelquecksilber. Bei gleicher Behandlung von Natrium bildet sich an der Oberfläche schon bei gewöhnlicher Temperatur eine weißse Kruste, die beim Erhitzen leicht schmilzt und dunkel wird. Zum schwachen Rothglühen erhitzt, entzündet sich das Natrium und brennt dann explosionsartig mit blendendem Lichte zu einer schwarzen, leicht schmelzbaren Masse. Diese Masse besteht aus Kohle, Schwefelnatrium und kohlen-saurem Natrium. Sie enthält aber keine Spur von Cyannatrium, woraus folgt, daß das Gas nicht stickstoffhaltig ist. Fein zertheiltes Kupfer, Silber und Eisen zerlegen beim Erhitzen das Gas ebenfalls in der Weise, daß kein freier Schwefel abgeschieden wird.

Merkwürdig ist die Einwirkung des Gases auf Diäthyl-Quecksilber $Hg(C_2H_5)_2$, wenn man letzteres in einem Kolben schwach erhitzt und zugleich das Gas hindurchleitet. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sich gar keine Veränderung. In der Nähe des Siedepunktes stellt sich dagegen eine explosionsartige Wirkung ein, in Folge deren merkwürdigerweise sich rein metallisches Quecksilber ausscheidet, ohne daß sich auch nur Spuren von Schwefelquecksilber bildeten. Gleichzeitig entsteht eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die stark zwiebelartig riecht. Diese Flüssigkeit ist wahrscheinlich thiopropionsaures Aethyl, was aber noch durch spätere Versuche zu beweisen ist.

Das Gas zerlegt sich theilweise schon beim schwachen Rothglühen in Schwefel und Kohlenoxyd. Diese Zerlegung beobachtet man sehr gut beim Einschmelzen des Gases in Glasröhren, wobei sich an der Löhstelle Schwefel in Gestalt eines reichlichen gelben Rauches ausscheidet, und sich als

ein Anflug von Schwefelblumen an die kälteren Stellen der Röhre anlegt. Sehr auffallend ist diese Zerlegung bei dem folgenden Versuch, der zugleich eine quantitative Bedeutung hat, und ein sehr hübscher Vorlesungsversuch ist. In einer U förmigen Glasröhre, von $\frac{1}{2}$ " Durchmesser, deren oben geschlossener Schenkel mit einem feinen, in die Glaswände eingeschmolzenen Platindraht versehen ist, wird das Gas über Quecksilber aufgefangen, und mit Caoutchoucringen der Stand des Quecksilbers in den beiden Schenkeln bezeichnet *). Dann wird der eingeschmolzene Platindraht mit Hülfe von zwei Bunsen'schen Elementen in lebhaftes Glühen versetzt. Damit die Glasröhre durch die starke Erhitzung nicht springe, ist es rathsam, das Glühen oft zu unterbrechen und auf einmal nicht lange anhalten zu lassen. Um den glühenden Draht wird das Gas zerlegt. Schwere und dichte Wolken von gelbem Schwefelrauch fallen in die Röhre nieder, so lange bis das Gas zerlegt worden ist. Die vollständige Zerlegung erfordert oft wiederholtes Glühen. Nach dem Erkalten besitzt das rückständige Gas das ursprüngliche Volumen. Dieses Gas ist geruchlos, trübt Barytwasser nicht, verbrennt mit blauer Flamme und trübt nach der Verbrennung Barytwasser sehr stark. Diese Eigenschaften zeigen, dafs das rückständige Gas Kohlenoxyd ist. Aus diesen Daten ergibt sich die Zusammensetzung des Gases wie folgt :

1 Volum (22,33 CC.) Kohlenoxysulfid wiegt	Milligrm. 60
1 Volum (22,33 CC.) Kohlenoxyd wiegt	28
<hr/>	
Die Gewichtdiff. ergibt das Gew. des im Gase enth. Schwefels .	32

Da 28 Kohlenoxyd 12 Kohlenstoff und 16 Sauerstoff enthalten, so ist im Kohlenoxysulfid enthalten :

*) A. W. Hofmann, Einl. in die moderne Chemie, 2. Aufl. S. 44.

C	12
O	16
S	32
Summa 60.	

Diese Zahlen sind aber gerade die Atomgewichte der betreffenden Bestandtheile, die Formel der Verbindung ist daher COS.

Die Dichte des Gases ist nach der Methode von Bunsen *) zweimal bestimmt worden. Das Gas I war noch nicht ganz rein, da es nach einem Verfahren dargestellt worden ist, bei welchem die mit Caoutchouc gefüllte U förmige Röhre noch nicht angewendet wurde, daher das Gas schwefelkohlenstoffhaltig und die Dichtigkeit desselben gröfser erschien, als die vom reinen Gase II. Die Dichte des Schwefelkohlenstoffdampfes (2,6) ist nämlich beträchtlich gröfser, als die des Kohlenoxysulfids (2,08). Die bei den beiden Gasen beobachteten Versuchsdaten waren die folgenden :

	I	II
Das beobacht. Volum des Gases	$V_1 = 232,32 \text{ CC.}$	$232,32 \text{ CC.}$
Barometerstand zu derselb. Zeit	$P = 0,7611 \text{ M.}$	$0,7583 \text{ M.}$
Höhe der Quecksilbersäule im Kolben	$p = 0,0281 \text{ M.}$	$0,0441 \text{ M.}$
Temperatur des Gases	$t = 22^{\circ},7 \text{ C.}$	$22^{\circ},9 \text{ C.}$
Das Gewicht des mit dem Gas gefüllten Kolbens	$G = 45,3890 \text{ Grm.}$	$47,1000 \text{ Grm.}$
Das Gewicht des mit Luft gefüllten Kolbens	$G_1 = 45,0495 \text{ Grm.}$	$46,8305 \text{ Grm.}$
Barometerstand zu derselben Zeit	$P_1 = 0,7612 \text{ M.}$	$0,7564 \text{ M.}$
Temperatur der Luft zu derselben Zeit	$t_1 = 24^{\circ},5 \text{ C.}$	$23^{\circ},6 \text{ C.}$
Aus diesen Daten berechnet sich die Dichte	$S = 2,1152$	$2,1046$
Diese Dichten mit 28,88 multiplicirt geben die Moleculargewichte	$M = 60,92$	$60,61$

*) Gasometr. Methoden, S. 124.

Nach diesen und den analytischen Resultaten unterliegt es keinem Zweifel, daß das wirkliche Moleculargewicht des Gases = 60 ist. Hieraus läßt sich die theoretische Dichte berechnen, welche mit der gefundenen verglichen folgende Ergebnisse darstellt:

	60 : 28,88		
	gefundene Dichte	theoretische Dichte	Differenz
Gas I	2,1152	2,0833	+ 0,0319
Gas II	2,1046	2,0833	+ 0,0213

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die gefundene Dichte mit der theoretischen namentlich bei dem reineren Gas II, innerhalb der Grenzen der bei ähnlichen Beobachtungen stattfindenden Abweichungen, sehr gut übereinstimmt. Hiernach ist die Molecularformel des Kohlenoxysulfids $\text{COS} = 60$.

Zur Bestätigung dieser chemischen Zusammensetzung des Gases wurden zwei gasometrische Analysen nach der *Bun sen*'schen Methode ausgeführt. Die Gase rühren von zwei verschiedenen Darstellungen her und wurden wie oben erwähnt gereinigt. Die Resultate sind folgende:

1. Analyse. (Ohne Knallgas.)

	V	T°	P	V ₀
Angewandtes Gas (getrocknet)	85,1	21°,8	0,2378	18,82
Nach Zusatz von Sauerstoff (getrocknet)	356,1	21°,8	0,5063	167,00
Nach der Explosion	342,2	22°,0	0,4924	157,00

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas	18,82	19,21
Contraction . .	10,00	9,66

2. Analyse. (Mit Knallgas.)

	V	T°	P	V ₀
Angewandtes Gas (getrocknet)	93,5	23°,3	0,2578	22,21
Nach Zusatz von Sauerstoff (getrocknet)	479,3	23°,4	0,6368	281,1
Nach der Explosion mit Knallg. (getrockn.)	469,9	24°,8	0,6271	270,7

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas	22,21	21,74
Contraction . .	10,40	10,87

Die Bestimmung der verbrauchten Sauerstoffmenge war für die Berechnung der Analysen nicht brauchbar, da bei der Explosion sich immer sichtbare Mengen von Schwefel ausgeschieden haben, wodurch die verbrauchte Sauerstoffmenge nothwendigerweise kleiner sein mußte, als die berechnete. Dieser Umstand hatte dagegen keinen Einfluss auf die Contraction, da der nicht verbrannte Sauerstoff dasselbe Volumen besitzt, wie die schweflige Säure, die daraus entstehen sollte.

Was das Vorkommen des Gases betrifft, so scheint es mir, daß es in der Natur ziemlich verbreitet ist. Da aber das Gas durch Wasser so leicht zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff umgewandelt wird, ist es wahrscheinlich, daß das Gas mit diesen Zersetzungsproducten verwechselt worden ist. Nach meinen bisherigen Erfahrungen kann ich es beinahe bestimmt behaupten, daß das Gas in der neuen Thermalquelle zu Harkány im Baranyaer Comitate *) enthalten ist. Es scheint, daß es auch in der kalten Schwefelquelle zu Paráð vorkommt, und daß diese Quelle, wie die vorige, ihren Schwefelgeruch dem durch die Zersetzung des frag-

*) Diese in wissenschaftlicher Beziehung höchst interessante artesische Quelle ist durch eine glänzend gelungene Bohrung des Herrn Bergingenieur W. Zsigmondy im Jahre 1866 entdeckt worden. Die Quelle liefert täglich etwa 70,000 Eimer Wasser, welches die auffallend hohe Temperatur von 62°,5 C. besitzt. Es strömt mit dem Wasser so viel entzündliches Gas aus, daß es an der Oberfläche des Wassers unmittelbar angezündet werden kann, wo es dann einige Zeit von selbst fortbrennt. Das Wasser, mit dessen Analyse ich gegenwärtig beschäftigt bin, scheint aufser dem neuen Gase keine andere Schwefelverbindung zu enthalten und ist an Kieselsäure außerordentlich reich.

lichen Gases entstehenden Schwefelwasserstoffe verdankt, wodurch es erklärlich wäre, warum diese Wasser an der Quelle den entschiedenen Schwefelwasserstoffgeruch nicht zeigen, den sie in einigen Stunden nach dem Schöpfen so bestimmt annehmen. Ich halte es nicht unwahrscheinlich, auf Grund des Verhaltens mancher Schwefelkohlensäuerlinge, daß dieses Gas in zahlreichen anderen Schwefelquellen vorkommt. Ferner ist es kaum zu bezweifeln, daß es in den schwefelhaltigen Gasen der Vulkane, vielleicht auch in den Gasen der faulenden organischen Substanzen enthalten ist.

In analytischer Beziehung läßt sich das neue Gas, aufser durch seine physikalischen Eigenschaften und Verbrennungserscheinungen, durch folgende Reactionen characterisiren. *Kaliumhydrat* benimmt dem Gase oder der wässerigen Lösung augenblicklich den eigenthümlichen Geruch. Die Kalilösung braust mit verdünnter Schwefelsäure auf und entwickelt einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff. (Unterschied von Schwefelkohlenstoffdampf.) In sauren Lösungen der *Silber-* und *Cadmiums*salze erzeugt das Kohlenoxysulfid keinen Niederschlag; sobald man aber die Lösungen mit überschüssigem Ammoniak versetzt, entstehen die bekannten schwarzen resp. gelben Niederschläge. (Unterschied von Schwefelwasserstoff.) *Nitroprussidnatrium* bewirkt in neutraler oder saurer Lösung keine Veränderung; nach Zusatz von überschüssigem Kali oder Ammoniak entsteht aber augenblicklich die bekannte intensiv blau-violette Färbung. *Jodstärke* wird durch das Gas in kurzer Zeit entfärbt.

Ich bin mit der genaueren Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des neuen Gases beschäftigt, und behalte mir vor, die Resultate nächstens zu veröffentlichen.

Schließlich erlaube ich mir, meinen beiden Schülern, Herrn *Baron L o r a n d E ö t v ö s* und Herrn *B é l a L e n g y e l*, meinen

Dank für die Hülfe auszudrücken, welche sie mir bei der Ausführung dieser Versuche geleistet haben.

Pest, am 20. Juli 1867.

Umwandlung von Monochlorhydrin in Propylenglycol und Milchsäure, und von Dichlorhydrin in Isopropylalkohol und Aceton;

von *H. L. Buff*.

Das Entstehen der Glycerinsäure aus Glycerin lehrt, daß letzteres einen Rest $\text{CH}_2\text{-OH}$ enthält, indem sich diese Gruppe bei der Oxydation in den Kohlensäurerest, C(=O)-OH , der Glycerinsäure verwandelt:

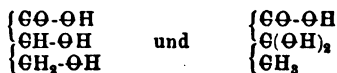


Wie *Erlenmeyer* *) schon hervorgehoben hat, führt die Bildung des Isopropyljodürs, bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin, zu der Kenntnifs, daß dieses wenigstens einen Wasserrest an dem mittleren Kohlenstoffatom gebunden enthält, und hiernach können nur noch die beiden folgenden aufgelösten Formeln für Glycerin als möglich angenommen werden:



*) *Ann. Chem. u. Pharm.* CXXXIX, 211.

Diese Formeln führen zu :



für Glycerinsäure.

Eine Säure der letzteren Formel würde, wenn die alkoholischen Wasserreste durch ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor substituirt würden, Chlorpropionsäure von der Constitution $\text{C}\text{H}_3\text{-C}\text{HCl}\text{-C}\Theta_2\text{H}$ liefern. Dieses ist die Chlorpropionsäure, welche der gewöhnlichen Milchsäure, $\text{C}\text{H}_3\text{-C}\text{H}(\Theta\text{H})\text{-C}\Theta_2\text{H}$, entspricht. Wie *Wichelhaus* *) kürzlich gezeigt hat, entsteht aber bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerinsäure nicht die Chlorpropionsäure der gewöhnlichen Milchsäure, sondern es bildet sich hierbei eine isomere Chlorpropionsäure. Diese kann, wenn die vier Affinitäten des Kohlenstoffs gleichwerthig sind, nur die der Fleischmilchsäure, $\text{H}\Theta\text{-C}\text{H}_2\text{-C}\text{H}_2\text{-C}\Theta_2\text{H}$, entsprechende Chlorpropionsäure sein; ihre Structur würde durch die Formel $\text{ClC}\text{H}_2\text{-C}\text{H}_2\text{-C}\Theta_2\text{H}$ ausgedrückt werden. Chlorpropionsäure dieser Formel führt zu $\text{C}\text{H}_2(\Theta\text{H})\text{-C}\text{H}(\Theta\text{H})\text{-C}\text{H}(\Theta\text{H})$ für Glycerinsäure und zu $\text{C}\text{H}_2(\Theta\text{H})\text{-C}\text{H}(\Theta\text{H})\text{-C}\text{H}_2(\Theta\text{H})$ für Glycerin. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerinsäure findet hiernach Substitution von Chlor für Wasserrest bei dem Kohlenstoffatom statt, welches nicht direct mit dem Kohlensäurerest der Säure verbunden ist; es tritt also das Entgegengesetzte von demjenigen ein, welches bei der Einwirkung von Brom auf Propionsäure von *mir* **) constatirt worden ist. Hierbei substituirt nämlich Brom ein Atom Wasserstoff bei dem mittleren Kohlenstoffatom, so daß Brompropionsäure der Formel $\text{C}\text{H}_3\text{-C}\text{HBr}\text{-C}\Theta_2\text{H}$ entsteht.

*) *Ann. Chem. u. Pharm.* CXLIII, 1.

**) *Daselbst* CXL, 156.

Glycerin der Structur $\text{GH}_2(\Theta\text{H})-\text{GH}(\Theta\text{H})-\text{GH}_2(\Theta\text{H})$ läßt für Monochlorhydrin zwei Formeln als möglich erscheinen :



Die Uebërführung des Monochlorhydrins in Propylenglycol versprach zu entscheiden, ob das Chloratom jener Verbindung durch ein äußeres oder durch das mittlere Kohlenstoffatom gebunden sei.

Monochlorhydrin, gemischt mit unzersetztem Glycerin und höher siedenden Producten der Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Glycerin in Essigsäure, wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Quecksilberamalgame behandelt, filtrirt und der Destillation unterworfen. Aus dem Destillate wurde durch wiederholte fractionirte Destillation eine zwischen 185 und 190° siedende dickliche Flüssigkeit isolirt; sie war nach der Rectification über Kalihydrat farblos, wasserhell und geruchlos.

0,17975 Grm. derselben gaben bei der Verbrennung : 0,8125 $\Theta\Theta$,
 = 0,08518 Θ = 47,36 pC. Kohlenstoff und 0,166 $\text{H}_2\Theta$ = 0,01844
 H = 10,26 pC. Wasserstoff.

Siedepunkt und Zusammensetzung führen zu dem bekannten Propylglycol, der nach Wurtz bei 188 bis 189° siedet und der 47,33 pC. Kohlenstoff und 10,52 pC. Wasserstoff enthält.

Die Constitution des Propylenglycols ergibt sich aus derjenigen der gewöhnlichen Milchsäure, welche daraus bei der Oxydation entsteht. Milchsäure der Structur $\text{GH}_2-\text{GH}(\Theta\text{H})-\text{CO}-\Theta\text{H}$ führt zu Propylenglycol der Formel $\text{GH}_2-\text{GH}(\Theta\text{H})-\text{GH}_2-\Theta\text{H}$. Um noch bestimmter festzustellen, daß der erhaltene Glycol identisch mit dem schon bekannten sei, habe ich eine wässerige Lösung desselben mit Platin-

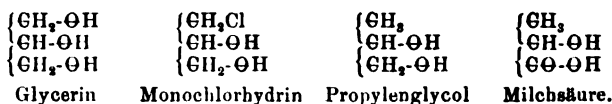
schwarz längere Zeit an der Luft stehen lassen, dann filtrirt, gekocht, die saure Flüssigkeit mit Zinkoxyd gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Hierbei blieb ein Salz zurück, welches die Eigenschaften des Zinksalzes der gewöhnlichen Milchsäure besafs.

0,1352 Grm. desselben wogen nach dem Trocknen bei 100°
0,1106; Verlust = 0,0246 Grm. = 18,19 pC. Wasser.

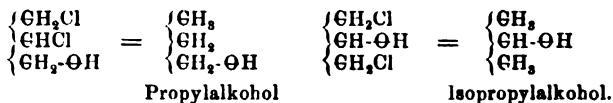
Das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure enthält 18,18 pC. Wasser.

Hierdurch ist festgestellt, dafs bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin zuerst Substitution von Wasserrest bei einem der äufseren Kohlenstoffatome stattfindet.

Man hat :



Dichlorhydrin würde, je nachdem das zweite Chloratom den Wasserrest des mittleren oder des anderen äufseren Kohlenstoffatoms des Glycerins substituirt, gewöhnlichen Propylalkohol oder Isopropylalkohol liefern :



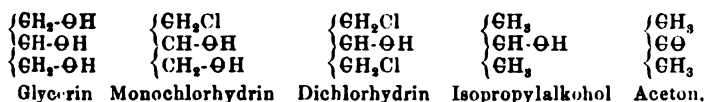
Eine Lösung von reinem Dichlorhydrin in alkoholfreiem nicht entwässertem Aether wurde mit Natriumamalgam behandelt, filtrirt und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei wurde eine leichte dünnflüssige wasserhelle, bei 82 bis 85° siedende Flüssigkeit isolirt. Durch Rectification über gebranntem Kalk und zuletzt über etwas Natrium, welches sich darin löste, wurde sie wasserfrei erhalten.

0,152 Grm. derselben gaben bei der Verbrennung : 0,3343 CO_2 ,
 = 0,09117 G = 59,89 pC. Kohlenstoff, und 0,1827 H_2O = 0,203
 H = 13,35 pC. Wasserstoff.

Siedepunkt und Zusammensetzung entsprechen dem Isopropylalkohol, welcher bei 82 bis 84° siedet und 60 pC. C und 13,33 pC. H enthält. Der Alkohol gab bei der Behandlung mit einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine leicht flüchtige, nach Aceton riechende Flüssigkeit, welche sich auch beim Erwärmen mit Natronlauge ganz wie Aceton verhielt.

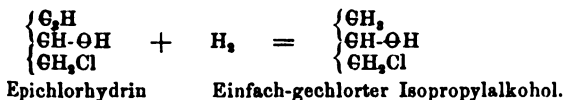
Hiernach substituirt Chlor bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin die Wasserreste der beiden Kohlenstoffatome.

Man hat :



Außer Isopropylalkohol entstehen bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Dichlorhydrin noch einige andere Producte von höheren Siedepunkten, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Epichlorhydrin scheint bei der Behandlung mit Natriumamalgam in ätherischer Lösung zuerst Wasserstoff zu addiren und in einfach-gechlorten Isopropylalkohol überzugehen :



Zuletzt entstehen Isopropylalkohol und Condensationsproducte.

Göttingen, den 28. Juli 1867.

Ueber relative Gröfse der Molecule;
von Privatdocent Dr. *Alexander Naumann*.

Bedeutet η den Reibungscoëfficienten, m das Moleculargewicht, u die Moleculargeschwindigkeit eines Gases, r den Halbmesser des kugelförmig vorgestellten Moleculs, so ist nach O. E. Meyer*)

$$\eta = \frac{mu}{r^2\pi}$$

Nun hat O. E. Meyer**) aus den von Graham durch Versuche ermittelten Transpirationscoëfficienten die absoluten Werthe der Reibungscoëfficienten verschiedener Gase bestimmt. Da aber die Moleculargewichte nur relative Geltung haben, so läfst vorstehende Gleichung sich zur Ableitung ebenfalls nur relativer Werthe der Molecularquerschnitte $r^2\pi$ benutzen, welche in Folgendem für diejenigen Gase, deren Reibungscoëfficienten bekannt sind, gegeben werden soll.

Es seien für verschiedene Gase η und η' die bezüglichen Reibungscoëfficienten, m und m' die Moleculargewichte, u und u' die Moleculargeschwindigkeiten, r und r' die Molecularhalbmesser; so ist nach obiger Gleichung

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{\frac{mu}{r^2\pi}}{\frac{m'u'}{r'^2\pi}} = \frac{mur^2}{m'u'r'^2},$$

woraus sich als Gröfsenverhältnifs der Molecularquerschnitte ableitet

$$\frac{r^2}{r'^2} = \frac{mu\eta'}{m'u'\eta}. \quad (1)$$

*) Pogg. Ann. CXXV, 597, 1865.

**) Dasselbst CXXVII, 378, 1866.

Bezeichnen nun τ und τ' die absoluten Temperaturen der Gase, so hat man, da die lebendigen Kräfte der Molecularbewegungen den absoluten Temperaturen proportional sind,

$$\frac{m u^2}{m' u'^2} = \frac{\tau}{\tau'} \quad \text{und} \quad \frac{u}{u'} = \frac{\sqrt{m' \tau}}{\sqrt{m \tau'}}.$$

Die Einsetzung dieses Werths in Gleichung (1) ergibt

$$\frac{r^2}{r'^2} = \frac{m \eta' \sqrt{m' \tau}}{m' \eta \sqrt{m \tau'}} = \frac{\eta' \sqrt{m \tau}}{\eta \sqrt{m' \tau'}}. \quad (2)$$

Vergleicht man die Gase bei gleichen Temperaturen $\tau = \tau'$, etwa beim Eispunkt, so geht Gleichung (2) über in

$$\frac{r^2}{r'^2} = \frac{\eta' \sqrt{m}}{\eta \sqrt{m'}}. \quad (3)$$

Setzt man für Wasserstoff, für welchen ohnehin der Molecularhalbmesser am Kleinsten ausfällt, $r' = 1$ und berücksichtigt man, dafs $m' = 2$ und $\eta' = 0,000134$ ist, so erhält Gleichung (3) die Gestalt

$$r^2 = 0,0000948 \frac{\sqrt{m}}{\eta}. \quad (4)$$

$$r = \sqrt{0,0000948 \frac{\sqrt{m}}{\eta}}. \quad (5)$$

$$r^2 = 0,0000948 \frac{\sqrt{m}}{\eta} \cdot \sqrt{0,0000948 \frac{\sqrt{m}}{\eta}}. \quad (6)$$

Nach vorstehenden drei Gleichungen sind die in den drei letzten Columnen nachfolgender Tabelle aufgeführten Werthe berechnet.

Namen der Gase.	Zusammensetzung.	Atomzahl.	Moleculargewichte.	Reibungscoefficienten.	Verhältnisse der		
					Molecularquer-schnitte.	Molecularhalb-messer.	Molecular-volume *).
Wasserstoff	H ₂	2	2	0,000134	1	1	1
Sauerstoff	O ₂	2	32	306	1,75	1,32	2,32
Stickstoff	N ₂	2	28	267	1,88	1,37	2,57
Chlor	Cl ₂	2	71	210	3,80	1,95	7,41
Kohlenoxyd	CO	2	28	266	1,88	1,37	2,59
Stickoxyd	NO	2	30	269	1,93	1,39	2,68
Chlorwasserstoff	HCl	2	36,5	225	2,54	1,59	4,06
Kohlensäure	CO ₂	3	44	231	2,72	1,65	4,49
Stickoxydul	N ₂ O	3	44	231	2,72	1,65	4,49
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	3	34	188	2,94	1,71	5,04
Schweflige Säure	SO ₂	3	64	200	3,79	1,95	7,38
Ammoniak	NH ₃	4	17	156	2,50	1,58	3,96
Cyan	C ₂ N ₂	4	52	155	4,41	2,10	9,26
Sumpfgas	CH ₄	5	16	174	2,18	1,48	3,22
Methylchlorid	CH ₃ Cl	5	50,5	167	4,03	2,01	8,10
Aethylen	C ₂ H ₄	6	28	158	3,17	1,78	5,65
Aethylchlorid	C ₂ H ₅ .Cl	8	64,5	153	4,97	2,23	11,09
Methyläther	C ₂ H ₆ O	9	46	148	4,34	2,08	9,05

Es versteht sich nach Gleichung (4) von selbst, daß Körpern, welche bei gleichem Moleculargewicht auch gleiche Reibungscoefficienten zeigen — wie Stickstoff und Kohlenoxyd, wie Stickoxydul und Kohlensäure —, ebenfalls gleiche relative Zahlen für Moleculargröfse zukommen. Aethylen hat zwar dasselbe Moleculargewicht, wie Stickstoff und Kohlenoxyd, aber einen anderen Reibungscoefficienten und in Folge dessen auch eine andere relative Moleculargröfse. Für schweflige Säure und Chlor stimmen bei allen sonstigen Verschiedenheiten die Moleculargrößen nahezu überein, ebenso für Chlorwasserstoff und Ammoniak. Einfache gesetzmäßige Beziehungen lassen sich also nicht erkennen.

Gießen, September 1867.

*) Unter Molecularvolum ist hier der von einem Molecule erfüllte Raum zu verstehen, in welchen andere Massen nicht eindringen können, ohne das Molecule in seinem bisherigen Bestand zu vernichten.

Ueber den Pseudo-Harnstoff der Hexylenreihe;

von *J. J. Chydenius* *).

Dieser Pseudo-Harnstoff gehört der neuen Classe von zusammengesetzten Harnstoffen an, welche Wurtz in der neuesten Zeit entdeckt hat. Um ihn darzustellen, mischt man zunächst cyansaures Silber und jodwasserstoffsäures Hexylen, welches nach Wanklyn und Erlenmeyer's Verfahren durch Destillation von Mannit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure dargestellt ist. Erhitzt man das Gemisch auf 50 bis 60°, so tritt eine lebhafte Einwirkung ein, und bei der Destillation geht eine Flüssigkeit über, welche sehr unangenehm riecht und deren Dämpfe die Augen stark angreifen. Mit überschüssigem wässrigem Ammoniak geschüttelt erstarrt sie sofort zu einer festen Masse, dem neuen Harnstoff. Nachdem man diesen von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt hat, löst man ihn in siedendem Wasser, aus welcher Lösung er sich bei dem Erkalten derselben in Nadeln ausscheidet. Aber um ihn ganz rein zu erhalten, muß man ihn noch ein- oder zweimal umkrystallisiren.

Der Pseudo-Harnstoff der Hexylenreihe bildet feine weisse Nadeln; er löst sich leicht in siedendem Wasser, und sehr leicht in Alkohol und in Aether bei gewöhnlicher Temperatur. Bei dem Erhitzen schmilzt er bei 127° und beginnt bei etwa 220° zu sieden, unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe. Die bei der Analyse

gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $(\overset{\text{CO}}{\underset{\text{H}_2}{\text{C}_6\text{H}_{12}}}\text{H})\text{N}_2$:

*) Compt. rend. LXIV, 976.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	58,27	58,40
Wasserstoff	11,15	11,84
Stickstoff	19,69	19,44

Erhitzt man diesen Pseudo-Harnstoff in zugeschmolzenen Röhren mit einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali, so tritt unterhalb 230 bis 250° keine Einwirkung ein. Bei dieser Temperatur wird Ammoniak frei und es bildet sich eine ölige Flüssigkeit, welche wahrscheinlich das Isohexylamin ist. Ich habe sie nicht in hinlänglicher Menge für eine eingehendere Untersuchung erhalten, weil die Röhren bei dem starken Drucke der bei so hoher Temperatur gebildeten Gase zersprangen.

Wie man sieht, unterscheidet sich dieser Pseudo-Harnstoff wesentlich von dem mit ihm isomeren Hexyl- oder Caproylharnstoff, welchen *Pelouze* und *Cahours**) dargestellt haben, sofern der letztere weißse Blättchen bildet und sich schon bei dem Kochen mit mäfsig concentrirter Aetzlauge zersetzt.

*) *Ann. chim. phys.* [4] I, 87 (vgl. *Ann. Chem. u. Pharm.* CXXVII, 191).

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

V. Supplementbandes drittes Heft.

Versilberung von Glas; von *Justus von Liebig*.

Ich theile in dem Folgenden die Mischungsverhältnisse mit, welche ich nach einer längeren Reihe von Versuchen für die Darstellung von Silberspiegeln als die besten beibehalten habe.

Silberlösung : Man löst 1 Theil geschmolzenes salpetersaures Silber in 10 Theilen destillirtem Wasser.

Ammoniaklösung : a) Käufliche, chlorfreie, Salpetersäure wird mit Ammoniak-Sesquicarbonat neutralisirt und die Lösung bis zum specifischen Gewicht 1,115 verdünnt. Zu 37 Theilen Salpetersäure von 1,290 hat man 14 Theile Sesquicarbonat nöthig; doch ist dieses Verhältnifs wegen des nicht immer gleichen Ammoniakgehalts des Sesquicarbonats nicht bestimmt.

Das salpetersaure Ammoniak läßt sich vortheilhaft durch schwefelsaures Ammoniak ersetzen.

b) Man löst 242 Grm. schwefelsaures Ammoniak in Wasser und verdünnt bis zum Volumen von 1200 CC.; das specifische Gewicht der letzteren Lösung ist 1,105 bis 1,106.

Natronlauge : Die Natronlauge muß aus chlorfreiem kohlen-saurem Natron bereitet werden und ein specifisches Gewicht von 1,050 haben; 3 Volume einer Lauge von 1,035

spec. Gewicht, so wie man sie bei ihrer Darstellung gewinnt, geben abgedampft auf 2 Volume eine Lauge von 1,050.

A. *Versilberungsmischung* :

100 Vol. Ammoniaklösung (der Lösung a oder b)

140 „ Silberlösung

750 „ Natronlauge

990 Volume.

Wendet man schwefelsaures Ammoniak an, so muß in die Silberlösung die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks eingegossen und sodann erst die Natronlauge in kleinen Portionen zugefügt werden; die Flüssigkeit ist nach der Mischung trübe und muß zur Klärung mindestens drei Tage lang ruhig stehen bleiben, ehe sie verwendet werden kann. Die klare Lösung wird mit einem Heber abgezogen.

Reductionsflüssigkeit : a) 50 Grm. weißer Candiszucker werden in Wasser zu einem dünnen Syrup aufgelöst, sodann 3,1 Grm. Weinsäure zugesetzt und eine Stunde im Sieden gehalten; die Flüssigkeit wird sodann mit Wasser bis zum Volumen von 500 CC. verdünnt.

b) Man übergießt 2,857 Grm. trockenes weinsaures Kupferoxyd mit Wasser und setzt sodann tropfenweise so viel Natronlauge zu, bis das blaue Pulver sich gelöst hat. Man verdünnt die Lösung bis zum Volumen von 500 CC.

B. *Reductionsmischung* : 1 Vol. der Zuckerlösung (a)
mischt man mit 1 „ der Kupferlösung (b)
und setzt 8 „ Wasser zu.

10 „

C. *Versilberungsflüssigkeit* :

50 Vol. Versilberungsmischung (A),

10 „ Reductionsmischung (B),

250 bis 300 Vol. Wasser.

Bei der Versilberung werden die Gläser in die Kästen reihenweise zwei zusammen vertical eingesetzt, die Ver-

silberungsflüssigkeit (A) mit dem Wasser in einem besonderen Gefäße verdünnt, sodann die Reductionsflüssigkeit zugemischt und die Kästen damit gefüllt; im Winter ist es zweckmäfsig, warmes Wasser zu nehmen, so dafs die Temperatur 20 bis 28° C. erreicht.

Gläser zu optischen Zwecken müssen in horizontaler Lage versilbert werden, so dafs sie die Oberfläche der Flüssigkeit berühren; die Silberfläche mufs durchsichtig mit blauer Farbe und glänzend sein und so fest haften, dafs sie beim Poliren nicht abgerieben wird.

Diese Versilberung ist für die Fabrikation von Spiegeln berechnet, deren Herstellungskosten die der gemeinsten Spiegelsorten (Nürnberger Judenmafs-Spiegel) nicht übersteigen. Besondere Bestimmungen ergeben, dafs man mit diesen Mischungen vollkommene Spiegel herstellen kann mit einer Silbermenge, die auf einem Quadratmeter nicht mehr wie 3 bis 3 $\frac{1}{2}$ Grm. Silber beträgt.

Ohne den Kupferzusatz läfst sich dies nicht bewerkstelligen; ich bin nicht im Stande eine Erklärung hiervon zu geben. Die Wirkung des Kupfers giebt sich leicht zu erkennen, wenn man eine sehr verdünnte kupferfreie Lösung in einer Glasröhre mit der Zuckerlösung versetzt und ruhig stehen läfst; der Silberabsatz ist alsdann weifs gefleckt und löcherig; ist eine Spur Kupfer dabei, so ist der Absatz spiegelglänzend und fehlerfrei; bei mehr Kupfer setzt sich gar kein Silber ab. Es sind hier Adhäsionswirkungen im Spiel, die sich theoretischen Betrachtungen entziehen; es kommt darauf an, der Flüssigkeit eine solche Beschaffenheit zu geben, dafs die Flüssigkeitstheilchen weniger Adhäsion zum Silber als die Glastheilchen haben, deren Oberfläche von der Flüssigkeit benetzt wird; ist die Adhäsion der Flüssigkeitstheilchen gröfser, so belegt sich das Glas nicht.

Mit der oben beschriebenen Methode der Versilberung hat eine Fabrik in der Nähe Nürnbergs über ein Jahr lang gearbeitet und sehr schöne Spiegel geliefert, sie fanden jedoch keinen Absatz. Es ist aber zu erwarten, daß mit der Zeit die Vorurtheile gegen die Silberspiegel schwinden werden *).

Neues Verfahren zur Darstellung des Cymens aus Campher ;

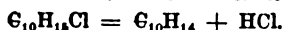
von *Louguinine* und *Lippmann* **).

Gleiche Aequivalentgewichte Campher und Phosphorsuperchlorid werden zusammengerieben, wobei sich viel Chlorwasserstoffsäure bildet und die Masse halbflüssig wird. Sie wird dann einer ganz langsamen Destillation im Sandbade unterworfen, wobei sich fortwährend Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Das Destillat wird zur Befreiung von Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxchlorid mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium entwässert und zur Beseitigung der letzten Spuren unangegriffen gebliebenen Camphers über Natrium rectificirt. Das so erhaltene Präparat ging zwischen 175 und 178° über und ergab 89,7 pC. C und 10,6 pC. H (berechnet 89,6 und 10,4). Dieses Verfahren giebt mindestens eben so viel Cymen, als das gewöhnlich angewendete,

*) Gewisse Erfahrungen, die ich bei der Veröffentlichung anderer Recepte machte, veranlassen mich zur Erklärung, daß ich mich auf die Beantwortung von Anfragen um nähere Auskunft nicht einlassen werde.

***) Im Auszug aus dem Bulletin de la société chimique de Paris VII, 374.

und ein ziemlich reines Präparat. Es beruht auf folgenden Reactionen :



Die zweite Spaltung geht bei der langsam geleiteten Destillation vor sich. — Die Rückbildung der Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$ durch längeres Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in Cymen in der Kälte gelang nicht.

Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums;

von Dr. *Woldemar von Schneider*.

Die Bichloridlösungen der Platinmetalle gehen, wie bereits Claus in Beziehung auf das Iridium angegeben hat, mehr oder weniger leicht bei dem Erwärmen mit Natronhydratlösung in niedere Chlorstufen über, unter Bildung von Chlornatrium und unterchlorigsaurem Natron. Das Platinchlorid erleidet diese Umwandlung erst durch sehr langes Kochen und selbst dann nur spurenweise, während die höheren Chlorverbindungen der übrigen Platinmetalle unter denselben Umständen vollständig und in kurzer Zeit zu niederen Chlorstufen reducirt werden. Da nur die Bichloride durch Chlorkalium gefällt werden, so läßt sich das Platin leicht auf diesem Wege von den mit ihm gemeinschaftlich vorkommenden Metallen trennen.

Wird die möglichst salpetersäurefreie Lösung, welche sich bei der Behandlung der Platinerze mit Königswasser

ergiebt, mit kalifreier Natronhydratlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, so entsteht ein hydratischer Niederschlag, welcher alles Kupfer, Eisen und einen Theil der Platinmetalle enthält. Kocht man die Lösung mit dem darin befindlichen Niederschlage eine Zeit lang, so verschwindet die alkalische Reaction in dem Masse, als die Bildung des unterchlorigsauren Natrons erfolgt. Hat man das letztere durch Kochen mit einigen Tropfen Alkohol zerstört, die Flüssigkeit bis zur Wiederauflösung des Niederschlags mit Salzsäure versetzt und erforderlichen Falls filtrirt, so erhält man eine Lösung, aus der auf Zusatz einer heifs gesättigten Lösung von Chlorammonium nur das Platin gefällt wird. Der niederfallende Platinsalmiak ist hellgelb und hinterlässt beim Glühen einen Platinschwamm, der sich leicht *ohne allen Rückstand* schon in schwachem Königswasser mit hellgelber Farbe löst. Hat man zu wenig Natron angewandt, so zeigt das abgeschiedene Platin eine kleine Verunreinigung, die sich beim Auflösen desselben als Rückstand zu erkennen giebt; bei zu grossem Natronzusatz und zu anhaltendem Kochen dagegen bildet sich etwas Platinchlorür, das sich der Fällung durch Salmiak oder Chlorkalium entzieht.

Damit jede Verunreinigung vermieden wird, ist es am Zweckmässigsten, einen nicht zu geringen Natronüberschuss anzuwenden und das Kochen so lange fortzusetzen, dafs bei der Fällung durch Chlorammonium ein kleiner Antheil Platin in Lösung bleibt. Um diesen, so wie die in der Flüssigkeit enthaltenen Platinmetalle, nicht zu verlieren, stellt man in die mit Salzsäure angesäuerte, bis zum Kochen erhitzte Lösung ein Kupferblech. Das an diesem ausgeschiedene Metallpulver wird, um zunächst das Palladium zu gewinnen, mit Salpetersäure behandelt, und der übrig bleibende noch etwas platinhaltige Rückstand der nächsten, mit Königswasser zu behandelnden Portion Platinerz hinzugefügt. Bei einem Versuch

wurde auf diese Weise aus einer Lösung, die 2,5410 Grm. uralischem Platinerz entsprach, 2,0188 Platin als 79,45 pC. des angewandten Erzes erhalten. Das Metall löste sich ohne allen Rückstand mit hellgelber Farbe in verdünntem Königswasser schon bei mäßigem Erwärmen auf. Die Lösung, aus der das Platin gefällt war, gab mit einem Kupferblech digerirt einen Metallniederschlag, aus dem bei Behandlung mit Königswasser kein Platin mehr ausgezogen werden konnte. Der Versuch mit einer gleichen Menge derselben Lösung wiederholt gab 79,21 pC. Platin von gleicher Reinheit. Bei diesem letzteren Versuche enthielt die mit Salmiak gefällte Lösung noch eine geringe, quantitativ aber nicht mehr bestimmbare Menge Platin. Bei beiden Versuchen wurde der Chlorplatinkaliumniederschlag auf einem Verdrängungsfilter mit gesättigter Salmiaklösung, in welcher derselbe unlöslich ist, ausgewaschen. Die beschriebene Methode kann nicht nur zur Gewinnung des Platins, sondern auch zur quantitativen Scheidung desselben von den übrigen Platinmetallen mit Vortheil benutzt werden. Für diesen Fall ist es besonders nöthig, das Kochen mit Natronlauge und Alkohol so lange fortzusetzen, daß sich ein kleiner Theil des Platins der Fällung durch Salmiak entzieht. Ich gebe als Beispiel die nach dieser Methode in Prof. Bunsen's Laboratorium ausgeführte Analyse einer russischen Platinmünze. Dieselbe wird in Königswasser gelöst, der noch etwas Palladium und Rhodium enthaltende Iridiumrückstand von der Lösung durch Filtration getrennt. Aus dieser letzteren wird nach dem Kochen mit Natron und Alkohol und nach der Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags in Salzsäure das Platin als Chlorplatinkalium gefällt, der mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium ausgewaschene Niederschlag nach dem Trocknen noch unter der Glühhitze in einem Wasserstoffstrom reducirt und das vom Chlorkalium befreite Platin gewogen. Die von Platin

fast vollständig befreite, mit noch etwas mehr Salzsäure versetzte Flüssigkeit gab durch Behandeln mit chemisch-reinem Zink ein schweres, leicht auszuwaschendes Metallpulver, das mit dem bei der Auflösung der Münze hinterbleibenden unreinen Iridium vereinigt den weiter zu behandelnden, im Folgenden mit B bezeichneten Rückstand bildete. In der mit Zink behandelten farblosen Flüssigkeit ist das Eisen als Chlorür enthalten und daher sogleich durch Uebermangansäure volumetrisch zu bestimmen. Aus dem Rückstand B zieht Salpetersäure das Kupfer und Palladium aus, die man am Genauesten in einer verschließbaren Flasche durch Schütteln mit Quecksilber trennt, durch das nur Palladium, nicht aber das Kupfer gefällt wird.

Die kleine Menge Platin, welche der Rückstand B jetzt noch enthält, wird, wie Anfangs bestimmt, der früher gefundenen Platinmenge hinzugefügt. Die auf diesem Wege analysirte Münze enthielt :

I.	
Platin	93,84
Palladium	0,42
Rhodiumhaltiges Iridium	4,21
Eisen	1,26
Kupfer	0,45
	100,18.

Eine Probe des in der Petersburger Münze dargestellten iridiumhaltigen Platinschwamms zeigte, auf dieselbe Weise analysirt, folgende Zusammenstellung :

II.	
Platin	81,01
Rhodiumhaltiges Iridium . .	17,85
Eisen	0,44
Sand und Tiegelmasse . . .	0,47
	99,77.

Die zuletzt aufgeführte Verunreinigung von Sand und Tiegelmasse blieb bei dem Auflösen einer gewogenen Menge Platinschwamms in metallischem, chemisch-reinem Zink zurück und enthielt keine Spur von Platinmetallen beigemischt.

Complicirter ist die folgende, nach derselben Methode von Herrn B. Scheitz unter Prof. Bunsen's Leitung ausgeführte Analyse des Niederschlags, der in der Petersburger Münze bei der Bereitung des iridiumhaltigen Platins dadurch erhalten wird, dass man die Lösung des Platinerzes mit Kalkwasser fällt.

Der zur Trennung der Platinmetalle von den übrigen Gemengtheilen des Niederschlags eingeschlagene Weg war folgender :

Man schmilzt etwa 10 Grm. bei 100° getrockneter Substanz mit 15 Grm. kohlessaurem Natron und 1 Grm. Salpeter 1- bis 1½ Stunden lang in einem geräumigen offenen Platintiegel vor der Glasbläserlampe und digerirt dann die Schmelze so lange mit Wasser, bis alles Lösliche extrahirt ist. Der gelöste Theil A und der unlösliche Rückstand B werden jeder für sich untersucht. Die Lösung A enthält Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure. Man wiegt die Flüssigkeit in einer Gewichtsburette und theilt sie in drei Gewichtsportionen. In der ersten wird Kieselerde und Chromoxyd, in der zweiten Schwefelsäure und in der dritten Chlorwasserstoffsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der Rückstand B enthält Kupferoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde, Magnesia und die Platinmetalle. Man digerirt dieselben wiederholt und lange mit Salzsäure, wobei ein Rückstand C, der aus kupferhaltigem Platin mit etwas Palladium besteht, zurückbleibt und die übrigen Gemengtheile nebst etwas Palladium gelöst werden. Von der so erhaltenen, gleichmäßig gemischten und gewogenen Lösung wird ein Theil abgewogen und das Palladium,

wie oben angegeben, durch Quecksilber gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure etwas eingedampft, Kupfer nebst Quecksilber aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Kupfer in dem Niederschlage auf gewöhnliche Weise bestimmt. Die Flüssigkeit enthält jetzt nur noch Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde und Magnesia, die leicht nach bekannten Methoden zu trennen sind. Die Metalle im Rückstande C werden in derselben Weise geschieden, wie es oben bei der Analyse der Platinmünze angegeben ist. Wasser und Kohlensäure, welche die untersuchte Substanz außerdem noch enthält, wurden nicht besonders bestimmt, sondern als Verlust in Rechnung gebracht. Von Iridium finden sich nur unwägbare Spuren.

	III.
Schwefelsaurer Kalk	48,09
Kalkerde	3,24
Magnesia	0,89
Eisenoxyd	21,42
Eisenchlorid	7,14
Chromoxyd	1,41
Thonerde	0,79
Kieselerde	0,59
Kupferoxyd	9,58
Platinoxyd	3,86
Palladiumoxyd	1,95
Verlust (Wasser und Kohlensäure)	6,04
	100,00.

Man wird annehmen dürfen, daß das Eisen als Oxychlorid, das Platin und Palladium als Platinoxydalkali und Palladiumoxydalkali, ein Theil des Kalks als kohlen-saures Salz und die übrigen Oxyde als Hydrate in dem Gemenge enthalten sind. Nach einer analogen Methode habe ich die folgende Analyse eines in der Petersburger Münze im Großen

dargestellten unreinen Iridiums ausgeführt, aus welcher durch Königswasser kein Platin mehr ausgezogen werden konnte :

Rhodium u. Ruthenium enthaltendes Iridium	71,01
Palladium	0,81
Kupfer	3,55
Eisen	3,04
Kieselerde	0,55
Thonerde	0,37
Kalkerde	4,70
Chlornatrium	14,12
Beigemengter Sand	1,16
	99,28.

Zur Darstellung des chemisch-reinen Iridiums wird am Zweckmäßigsten der bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser hinterbleibende Rückstand angewandt. Man schließt denselben nach Wöhler's Methode mit Kochsalz in einem Strom Chlorgas auf. Um sogleich ein Pfund und mehr des Materials in Arbeit nehmen zu können, läßt man den Kopf einer thönernen Tabakspfeife mit der Oeffnung nach unten auf den Boden eines großen hessischen Tiegels münden und füllt denselben bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit der aufzuschließenden Mischung an. In dem Rande des mit Gyps aufgekitteten Tiegeldeckels befindet sich ein kleiner eingefilterter Ausschnitt, durch welchen der mit dem Chlorapparat verbundene Stiel der Thonpfeife hervorragt; ein anderer, in ähnlicher Weise eingekitteter, in den oberen leeren Raum des Tiegels mündender Pfeifenstiel führt das mit dem Chlorstrom entweichende Chlorosmium durch ein mit demselben verbundenes Glasrohr in einen Ballon, der bis zur Hälfte mit Alkohol gefüllt ist. Man läßt das Chlor etwa einen halben Zoll hoch über der Alkoholschicht ausströmen, damit kein Druck im Apparate entsteht. Während der Behandlung mit Chlor darf der Tiegel, welcher mit seinem oberen Rande aus einer, die

Ofenmündung verschließenden Blechplatte hervorragt, nur die eben beginnende Glühhitze erreichen, da nur bei dieser Temperatur innerhalb einer sehr engen Grenze das Aufschließen möglichst vollständig erfolgt. Bei richtig geleiteten Operationen schmilzt die Kochsalzmischung nicht, sondern sintert nur zu einer bröckeligen braunen Masse zusammen. Diese wird mit möglichst wenig heißem Wasser zerrieben auf einem Extractionsfilter ausgezogen, die erhaltene Lösung mit einem Strome Chlorgas behandelt und nach Zusatz von etwas Salzsäure bis zur Sättigung mit fein pulverisirtem Chlorkalium geschüttelt. Der dabei gebildete, zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Chlorkaliumlösung auf einem Extractionsfilter ausgewaschene Niederschlag besteht aus den nur noch unbedeutend verunreinigten Kaliumdoppelchloriden des Iridiums, Platins und Rutheniums. Die Lösung enthält fast alles Rhodium, etwas Iridium nebst Eisen, Kupfer, Blei, sowie andere, aus dem Rohmaterial stammende Verunreinigungen, und dient zur Darstellung des Rhodiums. Die Gewinnung des chemisch-reinen Iridiums aus dem Niederschlage B geschieht durch Behandlung der wässerigen Lösung desselben mit Wasserstoffgas. Sämmtliche Platinmetalle werden durch dieses Gas aus den wässerigen Lösungen ihrer Bichloride regulinisch gefällt, das Iridium aber, wie Professor Bunsen beobachtet hat, so schwierig, dafs die Abscheidung kleiner in Lösung befindlichen Mengen Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Osmium zuerst erfolgt, indafs der größte Theil des Iridiumbichlorids nur in Sesquichlorid übergeht. Finden sich namhaftere Mengen der zu beseitigenden Platinmetalle vor, so ist es vortheilhaft, die Einwirkung des Wasserstoffes so lange fortzusetzen, dafs schon eine theilweise Reduction des Iridiums zu Metall erfolgt.

Man führt die Scheidung am Besten auf folgende Weise aus: Der Niederschlag B wird in so viel kochendem Wasser

gelöst, daß sich keine Chlordoppelsalze beim Erkalten mehr aussondern, und die Lösung in einen Glaskolben gebracht, der so geräumig ist, daß die Flüssigkeit nur ungefähr die Hälfte desselben ausfüllt. Man versieht darauf den Kolben mit einem dreimal durchbohrten Caoutchoucpfropf und erwärmt im Wasserbade auf 40° bis 60° C., oder setzt die Lösung besser noch der heißen Sonne aus, nachdem man den Luftinhalt durch Wasserstoff verdrängt hat. Dies geschieht einfach dadurch, daß man das aus einem großen Döbereiner'schen Entwicklungsapparat ausströmende Wasserstoffgas durch eine unter dem Caoutchoucpfropf mündende Glasröhre einleitet und die im Gefäße enthaltene specifisch schwerere Luft aus einer durch den Pfropf geführten über der Flüssigkeitsschichte endenden Röhre entweichen läßt. In der mittleren Durchbohrung befindet sich eine etwas weitere, auf beiden Seiten offene Glasröhre, die unter der Flüssigkeitsschicht im Kolben mündet und die den Zweck hat, jederzeit mittelst einer engen, als Stechheber dienenden Glasröhre Flüssigkeitsproben dem Kolben entnehmen zu können. Die Röhrenmündung, aus welcher der Gasinhalt des Kolbens in die Luft entweicht, wird durch eine Wasserschicht abgesperrt, die Communication des Döbereiner'schen Apparates mit dem Kolben dagegen offen erhalten, damit das absorbirte Wasserstoffgas stets durch neu hinzutretendes ersetzt wird.

War die Flüssigkeit zuvor durch Kochen von Luft befreit, so pflegt nach zwei- bis fünfstündiger Erwärmung die Metallreduction an der Oberfläche der Flüssigkeit sichtbar zu werden. Das Platin und die übrigen eben aufgeführten Metalle scheiden sich theils in matten, theils in metallglänzenden Dendriten und Blättern auf der Flüssigkeit ab, oder bilden hie und da am Glase fest anhaftende Spiegelbelegungen. Die Abscheidung der zu beseitigenden Metalle

nimmt je nach der Menge des angewandten Materials zwei bis acht Tage in Anspruch und kann als beendet betrachtet werden, wenn eine Probe der von Zeit zu Zeit durch gelinde Bewegung durchgemischten Flüssigkeit eine olivengrüne Farbe angenommen hat, auf Zusatz von Kalihydratlösung entfärbt und dann erst nach langer Zeit gebläut oder gefällt wird. Enthält die Flüssigkeit noch Spuren von Eisen, was gewöhnlich der Fall ist, so entsteht zwar sogleich eine geringe Fällung auf Zusatz von Kalihydrat, in derselben kann aber durch Flammenreaction kein Platinmetall mehr nachgewiesen werden. Aus der auf diese Weise gereinigten, in einem andern Kolben filtrirten Lösung des Iridiums sesquichlorids wird das Iridium durch abermalige Behandlung mit Wasserstoffgas chemisch rein, in oft Quadratzoll großen, auf der oberen Fläche metallglänzenden spröden Blättern oder dendritischen Massen abgeschieden. Haben sich an den Wänden der Gefäße, worin die Reduction vorgenommen wurde, wie es fast immer der Fall ist, oberhalb der Flüssigkeit kleine Mengen Metall an den Glaswänden reducirt, so entstehen beim Entfernen des Caoutchoucpfropfs die heftigsten Explosionen, weil das mit Luft sich mischende Wasserstoffgas in Berührung mit den ausgeschiedenen Platinmetallen entzündet wird. Es ist daher unumgänglich nothwendig, bei der Füllung und Entleerung des Ballons die atmosphärische Luft oder das Wasserstoffgas zuvor durch Kohlensäure zu verdrängen.

Das Osmium wird aus dem theilweise in Chlorsubstitutionsproducte verwandelten Alkohol auf folgende Art leicht gewonnen. Man dampft denselben mit einem Ammoniaküberschuß ein, löst wieder in Wasser, filtrirt die Lösung und dampft dieselbe bis zur völligen Trockenheit ein. Sublimirt man den so erhaltenen Salmiak in einem Strome Wasserstoffgas in einem weiten Glasrohr, so bleibt das metallische Osmium in traubig aufgeblähten metallglänzenden Massen zurück.

Aus dem Mitgetheilten ergeben sich einige Folgerungen, welche für die Metallurgie des Platins nicht ohne Werth sind.

Die Analyse III zeigt, daß die bei der Darstellung des reinen Platins im Großen noch gegenwärtig benutzte Methode von Döbereiner höchst unzweckmäßig ist und durch ein bei weitem einfacheres und vortheilhafteres Verfahren ersetzt werden kann. Otto bemerkt in seinem Lehrbuch der Chemie S. 932: „Franz Döbereiner machte die interessante Beobachtung, daß das Platin aus den Lösungen, in denen es als Chlorid sich findet, bei Ausschluß von Licht durch Kalk nicht als Oxyd gefällt wird, während die es begleitenden Platinmetalle dadurch mehr oder weniger leicht gefällt werden.“

Die fast völlige Abwesenheit von Iridium, Rhodium und Ruthenium in der Analyse III, welche mit einem nach dieser Döbereiner'schen Methode im Großen in der Petersburger Münze erhaltenen Niederschlage angestellt wurde, beweist aber, daß nur das Palladium und theilweise gerade das Platin und keineswegs die übrigen Platinmetalle durch Kalkwasser gefällt werden. Die Rolle, welche das Kalkwasser bei dieser Scheidung spielt, ist eine ganz andere: sie beruht darauf, daß die dem Platin beigemengten Bichloride der übrigen Platinmetalle in der durch Kalkmilch alkalisch gemachten Lösung in niedere Chlorstufen übergehen, die durch Chlorkalium oder Salmiak nicht mehr fällbar sind. Diese Reduction durch Kalkwasser ist überdies so unvollständig, daß das Platin, welches man aus den mit Kalkwasser behandelten Lösungen durch Salmiak gewinnt, noch mit einer verhältnißmäßig sehr großen Menge der zu beseitigenden Platinmetalle verunreinigt ist, wie die Analyse der Platinmünze I zeigt, deren Metall aus einer solchen Lösung durch Fällen mit Salmiak gewonnen worden. Noch deutlicher zeigt es sich in der Analyse II, daß die zu beseitigenden Platinme-

talle in der mit Kalkwasser behandelten Lösung zurückbleiben. Der aus der Petersburger Münze in den Handel kommende iridiumhaltige Platinschwamm, welcher zu dieser Analyse II diente, wird auf die Weise bereitet, dafs man die mit Kalkwasser gefällte Lösung abdampft und den Rückstand einfach der Glühhitze aussetzt. Das so erhaltene Platin ist palladiumfrei, und enthält, wie man sieht, nicht weniger als 17,8 Procent fremde Platinmetalle, welche aus der Lösung stammen. Die Verunreinigung des nach der Döbereiner'schen Methode bereiteten vermünzten Platins beweist in Uebereinstimmung mit Versuchen in Kleinen, die ich angestellt habe, dafs diese Methode, wo es sich um Darstellung *des reinen Platins* handelt, nicht anwendbar ist. Aber ich glaube, dafs selbst da, wo es Nichts verschlägt, ein unreines Metall mit veränderlich wechselndem Platingehalt zu erhalten, diese Methode aufgegeben werden mufs. Der als Nebenproduct fallende Kalkniederschlag III enthält noch nahe an 4 pC. Platin, welches in einer Mischung darin enthalten ist, wie sie zur Extraction des Platins kaum ungünstiger gedacht werden kann. Die Beimischung von 40 pC. Gyps macht die Extraction des Metalls noch mehr zu einer im hohen Grade unbequemen und kostspieligen Operation, welche nicht viel weniger Aufwand und Arbeit in Anspruch nimmt, als die ursprüngliche Bearbeitung des Erzes selbst. Jede Methode, welche gestattet, die bei der Scheidung des Metalls in den Materialien unvermeidlich zurückbleibenden Mengen von Platin zu vereinigen und in einer concentrirteren Form auf einfache und ökonomische Weise auszuscheiden, wird daher diesem alten Verfahren vorzuziehen sein. Alle diese Vortheile finden sich bei der oben beschriebenen Methode vereinigt. Ohne auf die Einzelheiten der Ausführung derselben im Grofsen einzugehen, wozu noch vielfältige Versuche im Kleinen und im Grofsen unerläfslich sein würden, will ich

mich hier nur darauf beschränken, ganz im Allgemeinen den Gang der fabrikmäßigen Scheidung anzudeuten, welcher mir der einfachste zu sein scheint. Man fällt die mit Salzsäureüberschufs eingedampfte und dann mit Wasser verdünnte Königswasserlösung des Erzes mit möglichst kalifreier Natronhydratlösung, kocht die Flüssigkeit mit dem Niederschlage mit überschüssiger Natronlauge unter allmählichem Zutropfen von etwas Alkohol, versetzt die heisse Flüssigkeit bis zum Wiederauflösen des Niederschlages mit Salzsäure, filtrirt, wenn nöthig, und sättigt das Filtrat mit Chlorammonium, wobei der Platinsalmiak chemisch rein niederfällt. Der Niederschlag läßt sich auf einem Extractionsfilter von Filz durch Luftdruck mit gesättigter Salmiaklösung, und zwar, wie ich mich überzeugt habe, mit weniger Wasser, als dem vierfachen Volumen des Niederschlages entspricht, vollständig auswaschen und dadurch sogleich in einem halb trockenen Zustande erhalten. Das aus einer concentrirten Lösung von Salmiak bestehende Waschwasser kann sogleich zur Fällung neuer Portionen der ursprünglichen Erzlösung benutzt werden. Aus der Mutterlauge lassen sich sämmtliche noch darin enthaltene Platinmetalle auf die einfachste Weise fast frei von allen Verunreinigungen dadurch wiedergewinnen, dafs man die Mutterlauge bei Salzsäureüberschufs mit Kupferblech unter Vermeidung eines freien Luftzutritts in der Wärme digerirt. Es werden dadurch sämmtliche Platinmetalle in zertheiltem Zustande gefällt, und können, um die darin noch enthaltenen Spuren von Platin nicht zu verlieren, den folgenden, mit Königswasser zu behandelnden Platinerzen einfach wieder hinzugefügt werden. Das bei der Fällung der Mutterlauge mittelst Kupferplatten gelöste Kupfer wird sich leicht durch altes Eisen als Cämentkupfer wiedergewinnen lassen. Die bei der Cämentation noch übrig bleibenden Mutterlaugen geben mit Kalkmilch versetzt eine Flüssigkeit, die

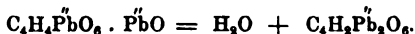
zur Wiedergewinnung des Salmiaks benutzt oder wohl zweckmäßiger an die Salmiakfabriken abgesetzt werden kann.

Die vorstehende Untersuchung wurde unter Prof. Bunsen's Leitung in dessen Laboratorium ausgeführt.

Ueber die Basicität der Weinsäure;

von *W. H. Perkin* *).

Der vieratomige Character der Weinsäure ist durch die künstliche Bildung derselben aus Bernsteinsäure vollständig erwiesen worden. Von dieser Thatsache ausgehend wurden verschiedene Chemiker dahin geführt, diese Säure auch als vierbasisch zu betrachten, und in Bestätigung ihrer Hypothese erhielten sie mehrere metallhaltige Verbindungen, welche die Formeln vierbasischer weinsaurer Salze besaßen. So fand H. Schiff, dafs bei dem Erhitzen des basischen weinsauren Blei's auf 130° dasselbe 1 Aeq. Wasser verlor, unter Bildung eines Körpers, welchen er als das vierbasische Bleisalz betrachtet**), nämlich :



Auch Frisch hat eine bemerkenswerthe Zinkverbindung erhalten durch Kochen von metallischem Zink mit Kali und Weinsäure und nachheriges sorgfältiges Neutralisiren der Lösung mit verdünnter Salpetersäure. Das Product hat die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Aber wenn wir die sonderbaren Methoden betrachten, nach welchen diese Substanzen hervorgebracht wurden, und die hohen Temperaturen, bei welchen einige derselben getrocknet wurden,

*) Aus d. Journ. of the Chemical Society (new series) V, 138.

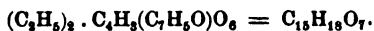
**) Ann. Chem. Pharm. CXXV, 145.

wie auch die Thatsache, daß die Weinsäure leicht 1 Aeq. Wasser abgeben und wieder aufnehmen kann, so wird es sehr schwierig, die wahre Constitution dieser Körper zu beurtheilen, namentlich da sie unlöslich und nicht krystallisirbar sind. Ich habe es deshalb als Interesse bietend betrachtet, den ersetzbaren Wasserstoff in einer anderen Weise zu untersuchen, und deshalb hauptsächlich neue Derivate untersucht, welche durch die Einwirkung der Chlorverbindungen von Säureradicalen auf den Weinsäureäther erhalten waren.

Einwirkung des Benzoylchlorürs auf Weinsäure- und Traubensäureäther.

Mit Weinsäureäther gemischtes Benzoylchlorür wirkt auf den ersteren in der Kälte nicht ein, aber bei dem Erwärmen entwickelt sich viel Chlorwasserstoffsäure. Ein Gemische der beiden Substanzen ungefähr nach gleichen Aequivalenten, doch den Weinsäureäther in geringem Ueberschufs enthaltend, wurde im Wasserbade 2 bis 3 Stunden lang erhitzt. Das Product wurde wiederholt mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium gut geschüttelt, um, was etwa vom Benzoylchlorür oder vom Weinsäureäther noch unangegriffen geblieben sein mochte, zu zersetzen und zu beseitigen. Die alkalische Lösung wurde dann von der neuen Verbindung getrennt, welche in der Form eines sehr dickflüssigen Oeles erhalten wurde. Dieses Oel wurde dann mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst und zur Beseitigung von etwa noch zurückgebliebenem Wasser mit trockenem kohlen-saurem Natrium geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dann filtrirt und im Wasserbade abgedampft. Auf diese Art blieb der neue Körper als ein sehr dickflüssiges aber durchsichtiges Oel rückständig. Seine Zusammensetzung entsprach der des Wein-

säureäthers, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Benzoyl ersetzt ist :



	Berechnet		Gefunden	
C ₁₅	180	58,06	57,64	57,86
H ₁₈	18	5,80	5,90	5,83
O ₇	112	36,14	—	—
	310	100,00		

Dieses Product verwandelt sich bei 2- bis 3wöchentlichem Stehen, namentlich unter Wasser, fast gänzlich zu einer Masse farbloser prismatischer Krystalle, welche nach starkem Auspressen zwischen Fließpapier unter einer kräftigen Schraubenpresse, bis sie ganz frei von Oel ist, einem Kuchen weissen Wachses ähnlich aussieht. Diese Masse schmilzt bei dem Erwärmen leicht und erstarrt bei dem Erkalten allmählig zu einer schön strahlig krystallinischen Masse. Ein Theil dieser Substanz gab in Sauerstoff verbrannt

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	58,03	58,06
Wasserstoff	5,98	5,80

also dieselbe Zusammensetzung, wie sie für die nicht krystallinische Substanz gefunden worden war. Als ich zuerst diesen festen Körper erhielt, war ich geneigt zu glauben, daß er mit dem öligen Producte nur isomer sei; aber weitere Betrachtung läßt mich ihn einfach als eine reinere Substanz betrachten, und dies möchte auch daraus hervorgehen, daß die Analyse des festen Körpers die mit der Berechnung am Besten übereinstimmenden Zahlen ergab. Ich habe ein öliges Product drei Monate lang vollkommen klar stehen gehabt, aber nach dem Reiben der Wandung des Gefäßes mit einem Glasstab begann es allmählig zu krystallisiren.

Ich schlage vor, diese Verbindung als *Benzoweinsäureäther* zu bezeichnen.

Im reinen Zustande ist derselbe ein weißer, geruchloser,

leicht zu pulvernder Körper. Er schmilzt bei 64° C. und kühlt zu einem zähflüssigen Oel ab, welches erst nach längerem Stehen erstarrt; aber das Hineinwerfen eines kleinen Stückchens des festen Körpers leitet sofort den Beginn der Krystallisation ein, welche unter beträchtlicher Temperaturerhöhung vor sich geht. Er krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Stark erhitzt destillirt er unter Zersetzung. Er ist nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether löslich; er ist etwas löslich in siedendem Wasser, welche Lösung bei dem Erkalten milchig wird und ölige Tropfen ausscheidet, während später schöne aber kleine prismatische Krystalle sich absetzen. Seine wässerige Lösung schmeckt schwach bitter. Seine Lösungen verändern nicht die Farbe von Lackmuspapier. Wässerige Kalilösung scheint auf ihn nicht einzuwirken. Bei der Einwirkung von Natrium wird Wasserstoff entwickelt und wie es scheint eine Natriumverbindung gebildet. Er ist specifisch schwerer als Wasser.

Wird Benzoweinsäureäthcr in einer zugeschmolzenen Röhre mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf 100° erhitzt, so wird er langsam zersetzt unter Annahme einer blafsbräunlichgelben Farbe. Wird das Product zur Trockne verdampft und dann Wasser zugesetzt, so scheiden sich einige ölige Tropfen von unzersetzt gebliebenem Aether aus, welche mittelst Filtriren durch ein benetztes Filter beseitigt werden können. Das Filtrat erfüllt sich bei Zusatz von Salzsäure mit Krystallen von Benzoësäure, und wenn die von diesen getrennte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft wird, so bleibt ein gummiartig aussehender und in Wasser sehr löslicher Rückstand. Nach dem Kochen desselben mit starker Kalilösung (wobei beträchtlich viel Ammoniak sich entwickelt) wird auf Zusatz von Salzsäure wiederum viel Benzoësäure ausgeschieden, was anzeigt, dafs bei dieser Reaction ein Benzoyl enthaltendes Amid gebildet wurde; doch entsteht

dabei kein Benzamid. Die Producte dieser Reaction sind wahrscheinlich Benzoësäure, Tartramid, Benzotartramid und Alkohol.

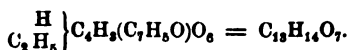
Ich habe verschiedene Versuche gemacht, ein zweites Aequivalent Wasserstoff in dem Weinsäureäther durch Benzoyl zu ersetzen, aber es ist mir bis jetzt nicht gelungen. Wenn man Weinsäureäther mit 2 Aeq. Benzoylchlorür, oder Benzoweinsäureäther mit 1 Aeq. Benzoylchlorür erhitzt, so erhält man ein Oel, dessen ätherische Lösung bei dem Eindampfen gelatinös wird. Ich habe mehrere Verbrennungen verschiedener Präparate dieses Productes ausgeführt, welche in mehrfacher Weise gereinigt waren und deren letztes durch Erhitzen mit Benzoylchlorür bis zu 180° C. dargestellt worden war. Ich habe indessen keine irgend brauchbaren Resultate erhalten. Die Kohlenstoffbestimmungen gaben zwischen 60,24 und 61 pC. schwankende Resultate, die Wasserstoffbestimmungen etwa 5,4 pC. Diesen Zuwachs im Kohlenstoffgehalt betrachte ich nicht als auf der Einführung von Benzoyl beruhend, da selbst bei 240° C. ein Gemische von Benzoweinsäure und Benzoylchlorür kaum eine bemerkliche Menge von Chlorwasserstoffsäure frei werden läßt.

Benzoylchlorür wirkt auf Traubensäureäther genau in derselben Weise wie auf Weinsäureäther ein, unter Ersetzung von 1 Aeq. Wasserstoff. Für das Product der Einwirkung schlage ich die Bezeichnung *Benzotraubensäureäther* vor, da es mit dem vorhergehenden Körper isomer und nicht identisch ist. Es schmilzt bei einer beträchtlich niedrigeren Temperatur, nämlich 57°, und krystallisirt nicht so leicht wie dieser Körper.

Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Benzoweinsäureäther.

Der Benzoweinsäureäther wird durch alkoholische Kalilösung sehr leicht zersetzt, welche, wenn im Ueberschusse

einwirkend, Benzoësäure und Weinsäure entstehen läßt; aber die Einwirkung kann auch gemäfsigt und intermediäre Producte können erhalten werden, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung des Aethers und eine schwache alkoholische Kalilösung in solcher Menge, dafs das vorhandene Kali unzureichend zur vollständigen Zersetzung des Aethers ist, anwendet. Nach der Behandlung des Benzoweinsäureäthers in der letzteren Weise wurde mäfsig erhitzt, bis der überschüssige Alkohol verdampft war; dann wurde Wasser zur Ausscheidung etwaiger öligter Producte zugesetzt; die durch ein benetztes Filter filtrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, wo sich ein Oel ausschied, welches wiederum beseitigt wurde, und die klare Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure unter die Glocke einer Luftpumpe gestellt. Nach einigen Tagen bildeten sich in ihr schöne Krystallbüschel, welche nach dem Waschen mit Wasser rein befunden wurden. Bei 100° getrocknet ergaben sie bei der Verbrennung in Sauerstoffgas die Zusammensetzung:



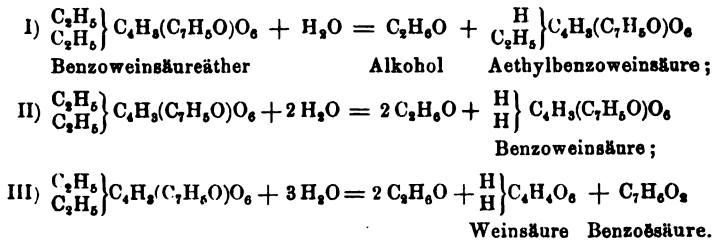
	Berechnet		Gefunden
C ₁₃	156	55,32	54,84
H ₁₄	14	4,96	5,08
O ₇	112	39,72	—
	282	100,00	

Sie sind also *Aethylbenzoweinsäure* oder die Aethyl- und Wasserstoffverbindung der Benzoweinsäure. Diese Säure ist ein hübsches Product, in Büscheln harter Nadeln krystallisirend, schwierig löslich in Wasser, aber äußerst löslich in Alkohol und in Aether. Bei dem Verdunsten ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet sie sich in fächerförmigen Krystallgruppen ab. Ihre wässerige Lösung röthet Lackmuspapier. Sie wird durch Kali leicht zersetzt und ihre Salze scheinen ziemlich unbeständig zu sein. Ich er-

hielt diese Säure nur in einer für eine vollständigere Untersuchung ungenügenden Menge.

Die Mutterlaugen von der Aethylbenzoweinsäure enthalten beträchtliche Mengen von Dessaignes' Benzoweinsäure *). Die bevor erwähnte, bei dem Ansäuern des Rohproductes sich ausscheidende ölige Flüssigkeit besteht aus einem Gemische von Benzoësäure und Aethylbenzoweinsäure, mit etwas neutralem, wie Benzoësäureäther riechendem Oel.

Bei Behandlung des Benzoweinsäureäthers mit alkoholischer Kalilösung finden also die folgenden Reactionen statt:

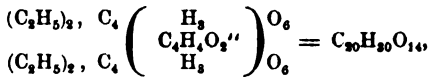


Einwirkung des Succinylchlorürs auf Weinsäureäthre.

Wenn Succinylchlorür und Weinsäureäther zusammen erhitzt werden, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure in beträchtlicher Menge und ein neutraler öliger Körper bildet sich. Für die Darstellung dieser Substanz habe ich im Allgemeinen den Weinsäureäther und das Succinylchlorür in dem Verhältnisse von 2 Aeq. des ersteren mit 1 Aeq. des letzteren angewendet. Diese Körper wurden zusammen in einer weiten Reagensröhre im Wasserbade erhitzt, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure mehr entwickelte. Das Product wurde während einiger Stunden häufig wiederholt mit Wasser geschüttelt, um noch vorhandenes freies Succinylchlorür zu

*) J. pharm. [3] XXXII, 47 (Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1857, 307).

zersetzen und unangegriffenen Weinsäureäther zu entfernen, und dann in derselben Weise wie der Benzoweinsäureäther gereinigt. Die Analysen, durch Verbrennung der Substanz in Sauerstoffgas, gaben für sie die Zusammensetzung :



d. h. zwei Aeq. Weinsäureäther vereinigt durch die Ersetzung von 2 Aeq. Wasserstoff durch zweiatomiges Succinyl.

	berechnet		gefunden	
C ₂₀	240	48,58	47,72	47,79
H ₃₀	30	6,07	5,81	5,81
O ₁₄	224	45,35	—	—
	494	100,00.		

Der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt sind bei diesen Analysen etwas zu niedrig erhalten worden. Es beruht dieß, wie ich glaube, auf der Anwesenheit von einer geringen Menge eines neutralen chlorhaltigen Oeles, welches gewöhnlich in dem Succinylchlorür gefunden wird; und bei der Natur des neuen Productes konnte ich dasselbe nicht weiter reinigen. Eine Verbindung, welche 1 Aeq. Weinsäureäther mit 1 Aeq. Succinyl an der Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff wäre, würde einen viel höheren Kohlenstoffgehalt, nämlich 53,7 pC., verlangen.

Ich schlage vor, dieses Product als *Succinoweinsäureäther* zu bezeichnen. Es ist ein sehr dickflüssiges Oel von bläsgelber Farbe, aber ich glaube, daß es im vollkommen reinen Zustande farblos ist. Es ist nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether löslich, und diese Lösungen verhalten sich neutral gegen Lackmuspapier. Bei dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wird es zersetzt. Es kann nicht destillirt werden ohne Zersetzung zu erleiden.

Einwirkung des Acetylchlorürs auf Benzoweinsäureäther.

Da es mir nicht gelungen war, ein zweites Aeq. Wasserstoff in dem Weinsäureäther durch Behandlung desselben mit Benzoylchlorür zu ersetzen, so erschien mir die Anwendung einer kräftiger wirkenden Chlorverbindung angezeigt, und ich wählte das Acetylchlorür.

Ein Gemisch von Benzoweinsäureäther und Acetylchlorür nach etwa gleichen Aequivalenten, doch das Chlorür in schwachem Ueberschusse enthaltend, wurde in einer zugeschmolzenen Röhre 3 bis 4 Stunden lang auf 140 bis 150° C. erhitzt. Bei dem Oeffnen der Röhre entwichen grosse Mengen Chlorwasserstoffsäure. Das ölige Product wurde mit Wasser gut geschüttelt und in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wurde dann mit trockenem kohlsaurem Natrium geschüttelt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die Zusammensetzung dieses Productes entsprach nahezu der Formel :

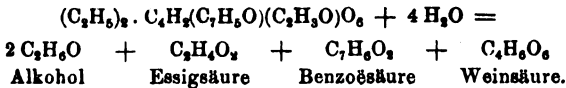


d. h. der des Benzoweinsäureäthers, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₇	204	57,95	58,02
H ₂₀	20	5,68	5,80
O ₆	128	36,37	—
	352	100,00.	

Dieses Product, für welches ich die Bezeichnung *Acetobenzoweinsäureäther* vorschlage, ist ein äusserst dickflüssiges farbloses Öl, specifisch schwerer als Wasser. Es zeigt keine Neigung, den festen Zustand anzunehmen, sofern monatelang aufbewahrte Präparate vollkommen klar blieben. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether, und vollkommen neutral gegen Reagenspapier. Bei dem Erhitzen mit alkoholischer

Kalilösung wird es vollständig zu Alkohol, Essigsäure, Benzoë-
säure und Weinsäure zersetzt, gemäß der Gleichung :



*Einwirkung des Acetylchlorürs auf Weinsäure- und Trau-
bensäureäther.*

Weinsäureäther wird durch Acetylchlorür selbst bei ge-
wöhnlicher Temperatur lebhaft angegriffen; große Mengen
Chlorwasserstoffsäure werden entwickelt und das Gemische
wird ganz heifs. Werden gleiche Aequivalente beider Sub-
stanzen angewendet, so bildet sich ein öliger Körper. Dieser
läfst sich in derselben Weise reinigen, wie der Acetobenzo-
weinsäureäther. Die bei der Verbrennung desselben in Sauer-
stoffgas erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel :



welche die des Weinsäureäthers ist, in dem 1 Aeq. Wasser-
stoff durch Acetyl ersetzt ist.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	48,38	48,17
H_{16}	16	6,45	6,62
O_7	112	45,17	—
	248	100,00.	

Diese Substanz, für welche ich die Bezeichnung *Aceto-
weinsäureäther* vorschlage, ist ein farbloses Oel, nicht ganz
so zähflüssig als die vorher beschriebenen Verbindungen,
etwa von der Consistenz des Olivenöls. Erhitzt man es in
einer in ein Oelbad gesetzten Retorte, so beginnt es sich
bei ziemlich hoch gesteigerter Temperatur zu zersetzen, wo-
bei sich Essigsäure in dem Hals der Retorte verdichtet, und
bei etwa 287° C. destillirt ein Oel über, während ein Rück-
stand von Kohle bleibt.

Acetoweinsäureäther ist schwerer als Wasser, und etwas löslich in dieser Flüssigkeit. Er kann aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von Lösungen verschiedener Salze, z. B. von Chlornatrium, abgeschieden werden. Er verhält sich gegen Reagenspapiere vollkommen neutral und besitzt einen ziemlich bitteren Geschmack.

Bei dem Kochen mit wässriger Ammoniakflüssigkeit wird der Acetoweinsäureäther zersetzt, und durch Abdampfen der Lösung wird ein gelbliches syrupartiges Product erhalten, welches bitter und etwas brennend schmeckt.

Bei dem Erhitzen des Acetoweinsäureäthers mit Benzoylchlorür wird Chlorwasserstoffsäure entwickelt und ein dickes farbloses Oel, wahrscheinlich Benzoacetoweinsäureäther, gebildet.

Natrium wirkt rasch auf diesen Aether ein, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Die Einwirkung wird befördert durch den Zusatz von Benzol, welches den Aether dünnflüssiger sein läßt. Das resultirende Product ist eine durchsichtige gummiartige Substanz. Es ist wahrscheinlich *Natracetoweinsäureäther*.

Behandelt man Weinsäureäther mit 2 Aeq. Acetylchlorür und erhitzt, wenn die Einwirkung nachgelassen hat, das Product in einer zugeschmolzenen Röhre kurze Zeit auf 100°, so wird ein zweites Derivat erhalten, welches, so wie das vorhergehende gereinigt, bei dem Stehen zu einer schönen krystallinischen Masse erstarrt, welche von einer kleinen Menge öligen Acetoweinsäureäthers durch Auspressen zwischen Fließpapier unter einer kräftig wirkenden Presse befreit werden und dann aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Die durch Schmelzen getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung in Sauerstoffgas Zahlen, welche der Formel :



gut entsprechen, d. i. der Formel des Weinsäureäthers, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt sind.

	berechnet		gefunden	
C ₁₂	144	49,66	49,84	49,88
H ₁₈	18	6,20	6,39	6,43
O ₈	128	44,15	—	—
	290	100,00.		

Diese Substanz ist also *Diacetoweinsäureäther*. Sie ist nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether löslich, krystallisirt aber aus ihrer alkoholischen Lösung bei dem Verdünnen derselben mit Wasser. Bei dem Kochen mit Wasser löst sich eine beträchtliche Menge, und die Lösung scheidet bei dem Erkalten glänzende prismatische Krystalle aus, deren Länge 1½ Zoll übersteigt. Sie ist etwas löslich in kaltem Wasser, aber auf Zusatz einer concentrirten Chlor-natriumlösung wird diese Lösung trübe und der Diacetoweinsäureäther krystallisirt bei dem Stehen aus.

Der Diacetoweinsäureäther schmilzt bei 67° C. zu einem farblosen Oel, und er erkaltet dann ohne wieder zu erstarren; aber sobald ihm ein kleines Stückchen der festen Substanz zugesetzt wird, so beginnt er in Büscheln von Nadeln zu krystallisiren und erstarrt er innerhalb weniger Augenblicke vollständig. Während des Krystallisirens entwickelt er so viel Wärme, dafs er für die Hand ganz heifs erscheint.

Bei starkem Erhitzen destillirt dieser Aether, indem er nur geringe Zersetzung erleidet. Sein Siedepunkt liegt zwischen 294 und 298°. Die oben unter „gefunden“ zuletzt stehenden Zahlen wurden bei der Analyse eines Präparates erhalten, welches destillirt worden war. Ich glaube, dafs dieses das einzige Derivat der Weinsäure ist, welches ohne vollständig oder doch größtentheils zersetzt zu werden destillirt werden kann.

Der Diacetoweinsäureäther wird durch wässerige Kalilösung nicht rasch zersetzt; und wenn man ihn in kalter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auflöst und die Lösung mehrere Tage lang stehen läßt, so enthält sie noch eine sehr beträchtliche Menge der unveränderten Verbindung.

Geschmolzener Diacetoweinsäureäther entwickelt bei dem Zusammenbringen mit Natrium nur eine sehr geringe Menge Wasserstoffgas, viel weniger als der Monoacetoweinsäureäther; die Lösung des ersteren Aethers in Benzol entwickelt in der That mit Natrium nur eine Spur Wasserstoffgas, und die Lösung hinterläßt dann bei dem Verdampfen des Benzols die unveränderte Verbindung. Diefs möchte dafür sprechen, dafs in dieser Verbindung die ganze Menge des typischen Wasserstoffs substituiert ist.

Traubensäureäther giebt bei der Behandlung mit Acetylchlorür zwei neue Körper, nämlich *Acetotraubensäureäther* und *Diacetotraubensäureäther*. Sie werden genau in derselben Weise dargestellt, wie die beiden vorhergehenden Körper. Den Monacetotraubensäureäther habe ich noch nicht näher untersucht. Er ist ein farbloses Oel. — Der Diacetotraubensäureäther ist ein fester, bei $50,5^{\circ}$ C. schmelzender Körper. Er siedet bei etwa 298° C. und destillirt unter schwacher Zersetzung. Er löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Er wird aus seiner Lösung in siedendem Wasser bei dem Erkalten derselben in kleinen Büscheln von Nadeln ausgeschieden und bildet bei langem Stehen manchmal kurze aber stark glänzende Prismen an den Wandungen des Gefäßes. Er unterscheidet sich von dem Weinsäurederivat durch seinen um $16,5^{\circ}$ niedrigeren Schmelzpunkt und auch dadurch, dafs er aus seinen wässerigen Lösungen anders krystallisirt. Er scheint in Wasser etwas löslicher zu sein, aber er krystallisirt nicht so leicht

als die ihm isomere Verbindung, und nach dem Schmelzen bleibt er viel länger flüssig und giebt dann nicht eine so gut krystallisirte Masse. Er ergab 49,82 pC. C und 6,29 pC. H, und besitzt also genau dieselbe Zusammensetzung wie Diacetoweinsäureäther (berechnet 49,65 pC. C und 6,20 pC. H).

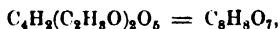
Ich hätte gerne die Dampfdichten dieser beiden Diaceto-Aether bestimmt, weil die Formel der aus rechts- und linksdrehender Weinsäure bestehenden Traubensäure das Doppelte von der der Weinsäure sein müßte und diese Differenz durch die Dampfdichten direct nachgewiesen würde; aber wenn auch jene Aether flüchtig sind, würden sie doch bei der für solche Versuche nöthigen Temperatur zu stark zersetzt werden, als dafs vertrauenswürdige Resultate erhalten werden könnten. Aber der Umstand, dafs ihre Siedepunkte nahezu gleich sind, spricht stark dafür, dafs beiden Verbindungen dieselbe Formel zukommt, da gewifs, wenn der einen Verbindung die verdoppelte Formel zukäme, ihr Siedepunkt im Vergleich zu dem der anderen beträchtlich viel höher liegen würde. Ich will hier noch erwähnen, dafs für den Diacetrotraubensäureäther durch die Destillation die vorherigen Eigenschaften und der Schmelzpunkt nicht abgeändert werden.

Es ist ein sehr auffallendes Resultat, dafs die Traubensäure, welche rechtsdrehende und linksdrehende Weinsäure giebt und wiederum bei Mischung der Lösungen dieser beiden Säuren selbst unter Wärmeentwicklung gebildet wird, nicht eine Formel besitzt, welche der von 2 Aeq. Weinsäure gleich kommt. Es würde hieraus folgen, dafs die Traubensäure nicht aus diesen beiden Säuren besteht, sondern sich bei der Umwandlung in gewisse Salze in sie verwandelt.

Einwirkung des Acetylchlorürs auf Weinsäure und Traubensäure.

Wenn gepulverte trockene Weinsäure mit etwa dem

dreifachen Gewichte Acetylchlorür digerirt wird, so scheint zuerst nur sehr wenig Einwirkung stattzufinden, aber wenn man das Erwärmen während mehrerer Stunden fortsetzt, so verschwindet sie allmählig unter Hinterlassung einer syrupartigen Flüssigkeit, welche gewöhnlich bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; sollte dieß nicht eintreten, so muß man mehr Acetylchlorür zusetzen. Das krystallinische Product läßt sich nach starkem Auspressen zwischen trockenem dickem Fließpapier durch Schmelzen in einer offenen Schale, so daß noch anhaftendes Acetylchlorür u. a. verdampft, vollkommen rein erhalten. Bei dem Erkalten erstarrt es zu einem glänzenden weissen krystallinischen Körper. Die bei Verbrennung dieses Productes in Sauerstoffgas erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel



d. h. der Formel des *Diacetoweinsäure-Anhydrids*.

	berechnet		gefunden	
C ₈	96	44,44	44,27	44,45
H ₂	8	3,70	3,96	3,93
O ₇	112	51,86	—	—
	216	100,00.		

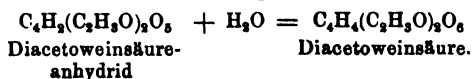
Das Diacetoweinsäure-Anhydrid ist ein zäher krystallinischer Körper, welcher bei 126 bis 127° C. schmilzt. Bei der Destillation zersetzt es sich großentheils, namentlich wenn man dieselbe langsam vor sich gehen läßt. Es siedet oberhalb 250° C., aber keine constante Siedetemperatur kann erhalten werden; Essigsäureanhydrid geht während der Destillation zusammen mit anderen Producten über, von welchen einzelne die Augen ähnlich wie Acrolein angreifen; ein Rückstand von Kohle bleibt in der Retorte. Bei mäßigem Erhitzen sublimirt es zu schönen aber kleinen Prismen. Es ist etwas löslich in Benzol und krystallisirt aus diesem Lö-

sungsmittel in dünnen weissen Nadeln. Es krystallisirt auch aus Essigsäure-Anhydrid.

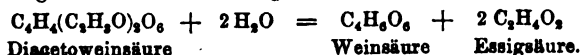
Wird getrocknete Traubensäure der Einwirkung von Acetylchlorür unterworfen, so unterliegt sie genau derselben Veränderung wie gewöhnliche Weinsäure, aber die Reaction geht etwas langsamer vor sich. Das *Diacetotraubensäure-Anhydrid* ist ein schöner krystallinischer Körper, welcher in seinen Eigenschaften der ihm isomeren Verbindung ähnlich ist. Auch sein Schmelzpunkt ist derselbe, nämlich 126° C. — Aus Traubensäure dargestelltes Diacetoweinsäure-Anhydrid ergab 44,12 pC. C und 3,89 pC. H; es berechnen sich 44,44 pC. C und 3,70 pC. H.

Einwirkung des Wassers auf Diacetoweinsäure-Anhydrid.

Der Luft ausgesetzt absorbirt dieses Anhydrid rasch Feuchtigkeit; mit warmem Wasser zusammengebracht löst es sich allmählig auf, unter Bildung einer stark sauren Flüssigkeit. Diese enthält eine Säure, für welche ich die Bezeichnung *Diacetoweinsäure* vorschlage. Die Bildung derselben erklärt sich durch die Gleichung :



Die durch Eindampfen ihrer wässerigen Lösung unter der Glocke der Luftpumpe erhaltene Diacetoweinsäure bildet gewöhnlich eine durchsichtige gummiartige Masse. Sie ist sehr zerfließlich und schmeckt stark sauer. Stark erhitzt zersetzt sie sich ohne Bildung ihres Anhydrids. Bei dem Erhitzen mit einer Lösung von Kali oder Natron wird sie zersetzt gemäß der Gleichung :



Diacetoweinsäure, welche aus gewöhnlicher Weinsäure dargestellt war, wurde mittelst Kali zersetzt und nach dem

Neutralisiren mit einer Säure wurde die Weinsäure als Calciumsalz ausgefällt, welches dann gut ausgewaschen mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Aus dem concentrirten Filtrat schieden sich große Krystalle von Weinsäure aus, welche abgewaschen und umkrystallisirt wurden. Die so erhaltene Säure enthält kein Krystallwasser und fällt nicht Lösungen von Chlorcalcium oder salpetersaurem Calcium; man möchte sie hiernach für gewöhnliche Weinsäure halten, aber sie scheint etwas anders zu krystallisiren. Da ich sie in quadratischen Tafeln von etwa $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser erhalten habe, hoffe ich dieses Product noch genauer untersuchen zu können. -- Ein Theil von dieser Säure wurde zu dem sauren Kaliumsalz umgewandelt; dieses ergab 20,47 pC. Kalium, während sich 20,74 pC. berechnen.

Diacetoweinsäure Salze. — Die Diacetoweinsäure bildet mit Basen Salze, welche 1 und 2 Aeq. Metall enthalten; sie ist also zweibasisch. Diese Verbindungen sind ziemlich schwierig rein zu erhalten, und äußerst leicht löslich.

Das *Natriumsalz* wird erhalten durch sorgfältiges Neutralisiren einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Natrium, Concentriren bei sehr gelinder Wärme und schließliches Eindampfen im leeren Raum. So erhalten ist es ein krystallinischer, in Wasser äußerst löslicher und sehr zerfließlicher Körper.

Das *Kaliumsalz* wird in entsprechender Weise wie das vorhergehende Salz erhalten; es ist krystallinisch, sehr löslich in Wasser und zerfließlich.

Das saure Kaliumsalz $\left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8$ wird in der Art dargestellt, dafs man von den zwei Hälften einer wässrigen Lösung der Säure die eine mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und dann die andere zusetzt; nach dem Concentriren

der Flüssigkeit in gelinder Wärme oder im leeren Raume krystallisirt das neue Salz aus; man befreit es durch starkes Pressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge und reinigt es durch eine zweite Krystallisation. So erhalten bildet es ein krystallinisches Pulver, welches in Wasser leicht löslich aber nicht zerfließlich ist. Es röthet stark Lackmus, und schmeckt sauer. Bei 100° getrocknet ergab es 14,17 pC. Kalium; es berechnen sich 14,34 pC.

Das *Calciumsalz* $\text{CaC}_8\text{H}_8\text{O}_8$ wird durch Neutralisiren einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium, Filtriren und Concentriren des Filtrats erst in gelinder Wärme und dann im leeren Raume dargestellt. Ich konnte es nicht krystallisirt erhalten. Seine Lösung wird bei dem Concentriren zu einem Syrup und dann zu einer undurchsichtigen zerreiblichen Masse. Es ist zerfließlich. Bei 100° getrocknet gab es 14,94 pC. Calcium; es berechnen sich 14,70 pC.

Das *Baryumsalz* $\text{BaC}_8\text{H}_8\text{O}_8$ wird in derselben Weise wie das Calciumsalz dargestellt. Seine bis zur Syrupconsistenz concentrirte Lösung scheidet bei 1- bis 2tägigem Stehen Nadeln des neuen Salzes ab, welche bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll lang sind. Es ist äußerst löslich in Wasser und zerfließlich. Bei 100° getrocknet ergab es die durch obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_8	96	26,01	25,88
H_8	8	2,17	2,34
Ba	137	37,12	36,93
O_8	128	34,70	—
	<hr/>	<hr/>	
	369	100,00.	

Das *Kupfersalz* $\text{CuC}_8\text{H}_8\text{O}_8$ wird durch Sättigen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer und Concentriren

der Flüssigkeit bei niedriger Temperatur erhalten. Es ist ein blaues krystallinisches Salz, sehr leicht löslich in Wasser. Bei 100° getrocknet ergab es 21,40 u. 21,22 pC. Kupfer; es berechnen sich 21,48 pC.

Silbersalz $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_8$. — Die Diacetoweinsäure ist schwierig mit kohlensaurem Silber zu sättigen. Um dieses Salz zu erhalten, schüttelt man am Besten eine Lösung der Säure mit frisch gefällttem kohlensaurem Silber, filtrirt und concentrirt das Filtrat. Nach einiger Zeit scheidet sich das Silbersalz in Form eines albuminösen Magma's sehr kleiner seideartiger Nadeln aus; es wird von der Flüssigkeit durch Auspressen zwischen Fließpapier getrennt und umkrystallisirt. So erhalten bildet das Salz eine weißse krystallinische Masse, welche in Wasser äußerst löslich ist und auf welche das Licht sehr langsam einwirkt.

Quecksilbersalz. — Bei Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu der Lösung eines Salzes der Diacetoweinsäure entsteht ein gelatinöser, in Essigsäure löslicher Niederschlag *).

*) Nach der Anstellung dieser Versuche habe ich erfahren, daß bereits Rochleder das Verhalten der Weinsäure zu Acetylchlorür untersucht und offenbar einige von den oben beschriebenen Körpern erhalten hat. Doch hat er keines seiner Producte analysirt. Er giebt an, daß er die von mir als Diacetoweinsäure beschriebene Säure krystallisirt erhalten hat. Vgl. Chem. Gazette, 1859, 51. [Rochleder's Mittheilung vgl. Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1858, 247; aber auch die daran sich anschließende weitere Untersuchung der zweifach-acetylrten Weinsäure von Pilz Jahresber. für 1861, 368, und aus Wislicenus' Untersuchungen über die durch negative Radicale ersetzbaren Wasserstoffatome mehräquivalentiger organischer Säuren namentlich die über die Einwirkung des Acetylchlorürs auf Weinsäureäther Ann. Chem. Pharm. CXXIX, 184 ff. D. R.]

Wird das Diacetotraubensäure-Anhydrid mit Wasser zusammengebracht, so entsteht *Diacetotraubensäure*. So weit ich die letztere untersucht habe, erscheint sie der Diacetoweinsäure ähnlich, aber bei dem Zersetzen durch Kali giebt sie Essigsäure und Traubensäure. Es beweist dies, daß sie und ihr Anhydrid mit den Derivaten der gewöhnlichen Weinsäure nur isomer sind, welche Thatsache festzustellen deshalb von Wichtigkeit war, weil das Diacetoweinsäure- und das Diacetotraubensäure-Anhydrid denselben Schmelzpunkt haben. — Das Calciumsalz der Diacetotraubensäure gab, bei 100° getrocknet, 14,33 pC. Calcium (der berechnete Procentgehalt ist 14,70); dieses Salz war unkrystallisirbar.

Einwirkung des Natriums auf Weinsäureäther.

Wird Weinsäureäther mit Natrium zusammengebracht, so findet eine Entwicklung von Wasserstoff statt; aber wegen der Zähflüssigkeit des Aethers geht die Einwirkung nur sehr langsam vor sich. Wird jedoch der Aether durch Zumischung seines 5- bis 6fachen Volums wasserfreien Benzols dünnflüssiger gemacht, so geht die Einwirkung sehr rasch vor sich, und die Flüssigkeit erwärmt sich und nimmt eine blafs-gelbe Färbung an. Trennt man die Flüssigkeit von dem überschüssigen Natrium und verdampft die erstere zur Trockne, so wird ein blafs-gelblichbrauner unkrystallinischer aber zerreiblicher Rückstand erhalten, welcher in Folge der Absorption von Feuchtigkeit rasch kleberig wird; mit Wasser gemischt giebt er eine stark alkalische Flüssigkeit.

Eine abgewogene Menge Weinsäureäther wurde auf diese Art in einem Apparate behandelt, welcher eine Aufsammlung des Wasserstoffs möglich machte. Es wurde gefunden, daß die Einwirkung etwa eine halbe Stunde lang lebhaft vor sich ging, bis nahezu 1 Aeq. Wasserstoff ent-

wickelt war; dann liefs sie nach, die Lösung war noch klar und das Natrium ganz blank. Die Einwirkung verlangsamte sich dann noch mehr, und ein gelatinöses Product bildete sich allmählig auf dem Natrium, so dafs dadurch jede weitere Einwirkung aufgehoben wurde.

Hiernach ist das erste und hauptsächliche Product dieser Einwirkung Weinsäureäther, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Natrium ersetzt ist, und das gelatinöse Product Weinsäureäther, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Natrium ersetzt sind.

Bei dem Erhitzen des ersteren natriumhaltigen Productes mit Jodäthyl wird ein Oel gebildet, welches wahrscheinlich Aethylweinsäureäther ist.

Perkin knüpft an die Mittheilung dieser seiner Experimentaluntersuchungen noch eine Besprechung der Eigenschaften und des Verhaltens der von ihm erhaltenen Verbindungen und theoretische Betrachtungen; auch er kommt zu dem Resultat, dafs die vieratomige Weinsäure sich einerseits als eine zweibasische Säure, andererseits wie ein zweiatomiger Alkohol verhält, und dafs der von ihm in dem Weinsäureäther durch Säureradicale ersetzte Wasserstoff nicht basischer Wasserstoff, sondern alkoholischer Wasserstoff ist.

Ueber die Ausdehnung und das specifische
Gewicht des Benzols und seiner
Homologen ;
von *V. Louguinine* *).

Daran erinnernd, welches Licht die schönen Synthesen von Fittig und Tollens auf die Constitution der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe geworfen haben und das nun eine große Zahl isomerer Kohlenwasserstoffe bekannt ist und vorausgesehen werden kann, bemerkt Louguinine, das der Untersuchung der diese isomeren Körper unterscheidenden chemischen Eigenschaften die Feststellung einiger physikalischer Eigenschaften sehr nützlich zur Seite stehen kann; namentlich die der Spannkraft der Dämpfe, der Ausdehnung, und der Wärmecapacität. Er hat die in dieser Richtung von ihm auszuführenden Untersuchungen, im Collège de France unter Regnault's Leitung, mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Ausdehnung des Benzols und seiner Homologen begonnen.

Das für die Ermittlung der Ausdehnung in Anwendung gebrachte Verfahren bestand in der Bestimmung des spec. Gewichtes der zu untersuchenden Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Ein Glasgefäß, dessen Capacität, bis zu verschiedenen Strichen am dünnen Halse, bekannt und dessen Ausdehnung durch die Wärme ermittelt war, wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und diese bei einer längere Zeit constant erhaltenen Versuchs-Temperatur auf einen der Striche eingestellt, das Gewicht der Flüssigkeit dann bestimmt, hieraus das spec. Gewicht derselben

*) Im Auszug aus *Ann. chim. phys.* [4] XI, 463.

für die Versuchstemperatur, bezogen auf das des Wassers von 0° als Einheit, abgeleitet. Die bei diesen Versuchen zur Ermittlung der Ausdehnung angewendeten Glasgefäße waren beträchtlich groß, das kleinste fast 19, das größte fast 58 CC. fassend (ein kleineres Gefäß, immer noch 12 CC. fassend, diente einmal zur Ermittlung eines spec. Gewichtes bei 0°).

Beträchtliche Sorgfalt wurde für die Reindarstellung der untersuchten Kohlenwasserstoffe beabsichtigt. Das Toluol und das Xylol wurden in der Art zum Zweck der Reinigung behandelt, daß sie zu gepaarten Schwefelsäuren umgewandelt wurden, welche dann wieder durch Destillation zersetzt wurden. — Bei Versuchen, ob ein Gemische der homologen Kohlenwasserstoffe durch Erstarrenlassen desselben, partielles Schmelzen und Absondern des Flüssigen von dem noch Erstarren zerlegt werden könne, ergab es sich, daß weder das Toluol noch das Xylol, noch einer der beiden Kohlenwasserstoffe von der Formel des Cymols bei — 79 bis — 80° (in einer von starrer Kohlensäure umgebenen Glasröhre) erstarrt; und auch ein Gemische aus gleichen Theilen krystallisirbarem Benzol und Toluol blieb bei dieser Temperatur vollständig flüssig.

Benzol, C₆H₆. — Benzol aus Steinkohlentheer, bei 82 bis 83° siedend, wurde wiederholt durch Erstarrenlassen und Beseitigen des noch Flüssigen mittelst Auspressen zwischen Fließpapier gereinigt, das so gereinigte Benzol auch noch partiell erstarren gelassen und die einzelnen nach einander krystallinisch ausgeschiedenen Portionen und das zuletzt flüssig Gebliebene besonders untersucht. Aus Benzoëssäure durch Destillation mit dem dreifachen Gewicht Kalk, Schütteln mit wässerigem Kali, Entwässern mittelst Chlorcalcium und Rectificiren dargestelltes Benzol wurde untersucht, und eben so das bei partieller Erstarrung sich Ausscheidende und das da

noch flüssig Gebliebene. Der Siedepunkt wurde für die einzelnen Präparate nicht bestimmt, aber das spec. Gewicht bei verschiedenen Temperaturen, und daraus das bei 0° und die Ausdehnung abgeleitet. Im Mittel aus den Resultaten für die als reinste betrachteten Präparate setzt Louguinine das spec. Gew. des Benzols bei 0° = 0,8995, und er betrachtet ein solches Benzol als rein, welches dieses spec. Gewicht besitzt und bei 0° erstarrt (das Erstarren ist von beträchtlicher Contraction begleitet). Die bezüglich der Ausdehnung mit diesen Präparaten erhaltenen Resultate stimmten auch ziemlich nahe überein; für das aus Benzoësäure dargestellte und krystallisirt gewesene Benzol, als das reinste, giebt Louguinine die Ausdehnung *I* berechnet nach der (aus 3 Versuchen abgeleiteten) Formel

$$v = 1,0000 + 0,00116t + 0,000002226t^2,$$

II abgeleitet aus der nach den Versuchsergebnissen graphisch construirten Ausdehnungcurve:

	<i>I</i>	<i>II</i>		<i>I</i>	<i>II</i>		<i>I</i>	<i>II</i>
0°	1,0000	1,0000	30°	1,0368	1,0371	60°	1,0776	1,0774
10	1,0118	1,0122	40	1,0500	1,0500	70	1,0921	1,0919
20	1,0241	1,0245	50	1,0636	1,0622	80	1,1070	1,1065

Toluol, $C_7H_8 = C_6H_5(CH_3)$. — Toluol aus Steinkohlentheer dargestellt, welches bei der Destillation ohne grössere Schwankung des Siedepunktes, als von 110,7° auf 111,3° übergang, ergab das spec. Gew. 0,8753 bei 0°. Es wurde mit einer zur vollständigen Umwandlung desselben in eine gepaarte Schwefelsäure unzureichenden Menge rauchender Schwefelsäure behandelt, der unangegriffene Kohlenwasserstoff beseitigt, die nach einigen Stunden auskrystallisirte Sulfotoluolsäure auf einem Filter abtropfen gelassen, dann dieselbe in Wasser gelöst und die Lösung der Destillation unterworfen. Das hier wieder auftretende Toluol wurde aufgesammelt, durch Schütteln mit wässrigem Kali

von schwefliger Säure gereinigt, mittelst Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Der Siedepunkt hatte sich nur wenig geändert; das Meiste ging bei 111 bis 111,5° über, und das zwischen diesen Temperaturen Uebergegangene besafs das spec. Gew. 0,8841 bei 0°. Nach den Versuchen über das spec. Gewicht des in angegebener Art gereinigten Toluols bei verschiedenen Temperaturen giebt Louguinine das Volum desselben, das bei 0° = 1 gesetzt *), *I* berechnet nach der Interpolationsformel:

$$v = 1 + 0,001028 t + 0,000001779 t^2,$$

II abgeleitet aus der nach den Versuchen construirten Ausdehnungcurve :

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>		
0°	1,0000	1,0000	40°	1,0439	1,0438	80°	1,0937	1,0937
10	1,0104	1,0104	50	1,0558	1,0554	90	1,1069	1,1069
20	1,0212	1,0214	60	1,0681	1,0678	100	1,1206	1,1206
30	1,0324	1,0324	70	1,0807	1,0804			

Xylol, $C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$, aus Steinkohlentheer dargestellt, welches zwischen 138 und 139° destillirte, ergab das spec. Gew. 0,8697 bei 0°. — Ein anderes, weniger reines, zwischen 137 und 140° siedendes Xylol wurde in der eben angeführten Art, durch Ueberführen in Sulfoxylolsäure und Wiederabscheiden aus dieser Verbindung, gereinigt. Dieses gereinigte Xylol destillirte vollständig zwischen 138 und 138,5°; es besafs das spec. Gew. 0,8770 bei 0°. Das Volum desselben, das bei 0° = 1 gesetzt**), ist nach Louguinine, *I* berechnet nach der Interpolationsformel:

$$v = 1 + 0,0009506 t + 0,000001632 t^2,$$

*) Wir geben hier Formel und Tabelle dafür umgerechnet, dafs das Volum bei 0° = 1 gesetzt sei. Louguinine setzt das Volum des Benzols (spec. Gew. 0,8995) bei 0° = 1 und das des Toluols (spec. Gew. 0,8841) bei 0° = 1,0174.

**) Auch hier geben wir Formel und Tabelle dafür umgerechnet. Louguinine setzt das Volum des Xylols bei 0°, wiederum das des Benzols als Einheit annehmend, = 1,0257.

II abgeleitet aus der nach den Versuchen construirten Ausdehnungscurve:

	<i>I</i>	<i>II</i>		<i>I</i>	<i>II</i>		<i>I</i>	<i>II</i>
0°	1,0000	1,0000	40°	1,0407	1,0403	80°	1,0865	1,0859
10	1,0096	1,0094	50	1,0516	1,0513	90	1,0987	1,0985
20	1,0197	1,0195	60	1,0629	1,0626	100	1,1118	1,1113
30	1,0300	1,0297	70	1,0745	1,0739			

Cymol $C_{10}H_{14}$ aus Römisch-Kümmelöl. — Aus dem unterhalb 200° übergehenden Antheil von käuflichem Kümmelöl wurde das darin enthaltene Cuminol mittelst einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron ausgeschieden, das Cymol wiederholt über Aetzkali und schliesslich zweimal über Natrium rectificirt. Das Präparat destillirte größtentheils zwischen 175 und 176° über; das da Uebergegangene (*a*) besafs das spec. Gew. 0,8705 bei 0°; das noch zweimal über Natrium destillirte Präparat ergab das spec. Gew. fast genau eben so grofs, 0,8703 bei 0°. Auch die Ausdehnung beider Präparate wurde nahezu übereinstimmend gefunden; auf Grund der für das Präparat *a* gefundenen Resultate giebt Louguinine das Volum des Cymols, das bei 0° = 1 gesetzt *), *I* berechnet nach der Interpolationsformel:

$$v = 1 + 0,0008952 t + 0,000001277 t^2,$$

II abgeleitet aus der nach den Versuchen construirten Ausdehnungscurve:

	<i>I</i>	<i>II</i>		<i>I</i>	<i>II</i>		<i>I</i>	<i>II</i>
0°	1,0000	1,0000	40°	1,0378	1,0379	80°	1,0798	1,0800
10	1,0090	1,0093	50	1,0480	1,0478	90	1,0910	1,0912
20	1,0184	1,0190	60	1,0583	1,0583	100	1,1023	1,1026
30	1,0280	1,0285	70	1,0692	1,0690			

Cymol aus Campher. — Es wurde auf zweierlei Art

*) Auch hier geben wir Formel und Tabelle dafür umgerechnet (a. a. O. p. 473 muß stehen 0,00000132 statt 0,00000132). Louguinine setzt das Volum dieses Cymols bei 0° = 1,0333.

dargestellt: durch die Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Campher und, da eine Verunreinigung dieses Präparates mit gleichzeitig gebildetem Benzol, Toluol und Xylol zu befürchten, *b* durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Campher und Destillation des hierbei resultirenden Productes*). Das erstere Präparat, welches bei 177 bis 179° destillirte, ergab bei 0° das spec. Gewicht 0,8768 (auch die Aenderungen des spec. Gewichtes dieses Präparates mit der Temperatur wurden untersucht), und nach nochmaliger Rectification über Natrium 0,8772. Das Präparat *b*, welches durch einmalige Rectification über Natrium gereinigt war und bei 174 bis 175° destillirte, ergab das spec. Gewicht bei 0° = 0,8732. Für das letztere, von Louguinine als das reinere betrachtete Präparat *b* giebt Derselbe das Volum dieser Flüssigkeit, das bei 0° = 1 gesetzt**), *V* berechnet nach der Interpolationsformel:

$$v = 1 + 0,000898 t + 0,000001311 t^2,$$

*) Vgl. S. 260 dieses Bandes.

**) Auch hier versuchen wir, Formel und Tabelle dafür umzurechnen. Aber Unsicherheit bleibt, sofern in der von Louguinine gegebenen Tabelle offenbare Irrthümer sind. Er setzt das Volum bei 0° = 1,0301 und giebt die Interpolationsformel für das Volum bei *t* :

$$v = 1,0301 + 0,000925 t + 0,00000135 t^2,$$

welche bis 90° Resultate giebt, die mit den von ihm als berechnete Volume angegebenen Zahlen stimmen. Aber nach dieser Formel berechnet sich für 100° das Volum 1,1361, während in der von Louguinine gegebenen Tabelle als berechnetes Volum 1,1391 steht, und die letztere Zahl wird unterstützt durch die Angabe, das Volum leite sich (auch auf 1,0301 bei 0° bezogen) aus der nach den Versuchen construirten Ausdehnungscurve zu 1,1389 ab; und nur in neue Verwickelungen kommt man, wenn man aus den für verschiedene Temperaturen angegebenen spec. Gewichtes sich bezüglich des Verhältnisses der Volume für diese Temperaturen orientiren will.

II abgeleitet aus der nach den Versuchen construirten Ausdehnungscurve:

	I	II		I	II		I	II
0°	1,0000	1,0000	40°	1,0380	1,0378	80°	1,0802	1,0799
10	1,0090	1,0092	50	1,0481	1,0478	90	1,0914	1,0913
20	1,0184	1,0186	60	1,0586	1,0584	100	1,1029*	1,1056?
30	1,0282	1,0282	70	1,0693	1,0689			

„Die Vergleichung der beiden Cymole, aus Campher und aus Kümmelöl, zeigt, dafs dem ersteren ein gröfseres spec. Gewicht zukommt als dem letzteren. Die Differenz zwischen den spec. Gewichten bei 0° ist 0,0027, viel gröfser als die möglichen Versuchsfehler.“

Als *Schlussfolgerungen aus diesen Versuchen* giebt Louguinine Folgendes an:

„1) Die Dichtigkeiten bei 0° nehmen für die homologen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe in dem Mafse ab, als man in dieser Reihe, von dem Benzol bis zu dem Cymol aufsteigt.

2) Es scheint, dafs man bei Betrachtung der Dichtigkeiten dieser Körper bei 0° für diese Abnahme eine gewisse Regelmäfsigkeit finden kann. Die Differenz zwischen den Dichtigkeiten des Benzols und des Toluols bei 0° ist

$$0,8995 - 0,8841 = 0,0154;$$

die zwischen den Dichtigkeiten des Toluols und des Xylols bei 0° ist:

$$0,8841 - 0,8770 = 0,0071,$$

fast gleich der Hälfte der ersteren Differenz.

Wenn diese = a gesetzt wird, so wäre die Differenz zwischen dem Toluol und dem Xylol = $\frac{a}{2}$, und durch Ver-

*) Nach der S. 300 gegebenen Interpolationsformel. Vgl. die vorhergehende Anmerkung.

allgemeinerung würde man dazu kommen, daß die Differenz zwischen dem Xylol und dem Cumol $\frac{a}{4}$ und die zwischen dem Cumol und seinem oberen Homologen, dem Cymol, $\frac{a}{8}$ sei.

Man müßte also, um ausgehend von der Dichtigkeit des Benzols die des Cymols zu berechnen, von der ersteren abziehen :

$$a + \frac{a}{2} + \frac{a}{4} + \frac{a}{8},$$

$$\text{d. h. } 0,0154 + 0,0077 + 0,0039 + 0,0019 = 0,0289,$$

und man würde für die Dichtigkeit des Cymols erhalten :

$$d = 0,8995 - 0,0289 = 0,8706.$$

Der Versuch hat für die Dichtigkeit des Cymols aus Kümmelöl bei 0° 0,8705 ergeben, welche Zahl fast identisch ist mit der durch die regelmäßige Abnahme, welche ich beobachtet zu haben glaube, geforderten. Ohne dieser Thatsache eine allzugroße Wichtigkeit beizulegen, halte ich es für gut, auf sie aufmerksam zu machen, sofern sie die Dichtigkeit noch unbekannter oberer Homologe vorausszusehen erlaubt.

3) Die Ausdehnung ist um so kleiner, um je mehr man in der homologen Reihe, von dem Benzol an, aufwärts steigt. Die Ausdehnungs-Coëfficienten *) sind :

*) Diese Ausdehnungs-Coëfficienten, angehend welche Ausdehnung den Flüssigkeiten bei der Erwärmung von t^0 an um dieselbe sehr kleine Temperaturdifferenz zukomme, sind erhalten durch Differentiation der von Louguinine für das Volum der untersuchten Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen aufgestellten Interpolationsformeln :

$$\text{für Benzol : } v = 1,0000 + 0,00116 t + 0,000002226 t^2;$$

$$\text{„ Toluol : } v = 1,0174 + 0,001046 t + 0,00000181 t^2;$$

$$\text{„ Xylol : } v = 1,0257 + 0,000975 t + 0,000001674 t^2;$$

$$\text{„ Cymol a : } v = 1,0333 + 0,000925 t + 0,00000132 t^2;$$

$$\text{„ Cymol b : } v = 1,0301 + 0,000925 t + 0,00000135 t^2.$$

Es wurde bereits in dem Vorhergehenden bemerkt, daß L o u-

$$\text{f. d. Benzol } \frac{dv}{dt} = + 0,00116 + 0,000002226 \cdot 2 t;$$

$$\text{f. d. Toluol: } \frac{dv}{dt} = + 0,001046 + 0,00000181 \cdot 2 t;$$

$$\text{f. d. Xylol: } \frac{dv}{dt} = + 0,000975 + 0,000001674 \cdot 2 t;$$

$$\text{f. d. Cymol a: } \frac{dv}{dt} = + 0,000925 + 0,00000133 \cdot 2 t;$$

$$\text{f. d. Cymol b: } \frac{dv}{dt} = + 0,000925 + 0,00000135 \cdot 2 t.$$

Cymol a aus Kümmelöl, Cymol b aus Campher.

Es sind dieses die Resultate, zu welchen mich die jetzigen Untersuchungen geführt haben, welche ich übrigens auf die Isomeren des Toluols, Xylols, Cumols und Cymols auszudehnen gedenke, die man durch Synthese darstellen kann.“

Bemerkungen zu der vorhergehenden Ab- handlung;

von *Hermann Kopp*.

Ich habe so lange und so viel über die Beziehungen des specifischen Gewichtes zur chemischen Zusammensetzung bei Flüssigkeiten, und im Zusammenhange damit über die Ausdehnung der letzteren durch die Wärme, gearbeitet, dafs ich einen Beitrag zur weiteren Erkenntnifs dieses Gegenstandes, wie ihn die vorhergehende Untersuchung beabsichtigt, begrüfsen darf. Aber ich darf mir auch einige

guinine für die Aufstellung dieser Formeln die Volume der von ihm untersuchten Flüssigkeiten bei 0° verschieden grofs setzt; nämlich diejenigen Volume für diese Temperaturen, welche gleich viel wiegen, das Volum des Benzols = 1 gesetzt.

Bemerkungen erlauben, welche vielleicht zur Aufklärung darüber beitragen, ob die Versuchsergebnisse nicht mit ungleich gröfserer Leichtigkeit, als nach dem hier eingeschlagenen Verfahren, gewonnen und ihnen gröfsere Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit gesichert werden könnten.

Louguinine hat zur Ermittlung der Ausdehnung das mühsamste und zeitraubendste Verfahren angewendet. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei verschiedenen Temperaturen erheischt, dafs man nach jeder Füllung des Gefäfses bei einer gewissen Temperatur es wieder die Temperatur der Luft annehmen lassen mufs, um es zu wägen. Das Gefäfs mit der Flüssigkeit mufs dann wieder auf eine andere, genügend lange constant erhaltenen Temperatur erhitzt werden, um es wieder bis an die Marke gefüllt sein zu lassen, und dann mufs es wieder die Temperatur der Luft annehmen, u. s. w. Die Ausdauer ist anzuerkennen, mit welcher Louguinine nur für das Benzol (9 verschiedene Präparate desselben) im Ganzen 74 Versuche in dieser Art angestellt hat. Aber da wohl jedenfalls eine geringere Zahl von Versuchen zur Einübung dieses Verfahrens hinreicht, so fragt es sich doch, ob dieser Aufwand von Zeit und Mühe sich etwa dadurch lohne, dafs man damit genauere Resultate erhalte, als nach einer anderen, rascher und leichter auszuführenden Methode. Und dies mufs ich gegenüber dem Verfahren, die Ausdehnung mittelst thermometerförmiger Apparate (s. g. Dilatometer) zu untersuchen, entschieden verneinen, wenn nämlich dieses Verfahren so, wie ich es beschrieben *) und zur Untersuchung einer sehr grofsen Zahl von Flüssigkeiten benutzt habe, in Anwendung gebracht wird. Dieses Verfahren würde auch Louguinine leicht die Ausdehnung

*) Pogg. Ann. LXXII, 1 (1847) und namentlich Ann. Chem. Pharm. XCIV, 257 (1855).

höher siedender Flüssigkeiten noch oberhalb 100° haben bestimmen lassen, über welche Temperatur er seine Versuche nicht erstreckt hat.

Weshalb die Anstellung der Versuche mittelst der Dilatometer so viel weniger Zeit und Mühe beansprucht, hat man sich einmal genaue derartige Apparate construirt, bedarf hier wohl nicht besonderer Besprechung. Nur das will ich hervorheben, dafs bei Anwendung dieses Verfahrens die zu untersuchende Flüssigkeit viel rascher die constant erhaltene Temperatur des Bades annimmt, als bei dem von Louguinine befolgten Verfahren, weil man mit viel kleineren Mengen arbeitet. Louguinine hat seine Versuche mit Gefäfsen ausgeführt, welche etwa 18,8 bis 57,6 CC. fafssten, die meisten mit den gröfseren; die Kugeln der zu meinen Ausdehnungsbestimmungen angewendeten Dilatometer fassen etwa 1 bis 1,5 CC.

Sind die mittelst der letzteren Apparate erhaltenen Ausdehnungsbestimmungen weniger genau, als die nach der von Louguinine befolgten Methode gewonnenen? Zweierlei ist bezüglich der Genauigkeit bei Untersuchungen über die Ausdehnung flüssiger Verbindungen zu unterscheiden: in wiefern die untersuchten Flüssigkeiten wirklich reine Verbindungen von der Zusammensetzung waren, welche die ihnen beigelegten Formeln angeben, und wie grofs oder klein die zufälligen Fehler bei den einzelnen Beobachtungen sind. Letzteres kommt uns zunächst in Betracht. Darüber gewährt ein Urtheil die Uebereinstimmung der aus Interpolationsformeln sich berechnenden Volume mit den durch die einzelnen Versuche ergebenen. Louguinine hat für die Angabe des Volums bei verschiedenen Temperaturen Interpolationsformeln von der Form $v_t = v_0 + at + bt^2$ berechnet; besser hätte er, bei dem ziemlich grofsen Temperaturintervall, über welches sich seine Versuche erstrecken,

noch ein Glied ct^3 hinzugenommen. Zur Ableitung der Interpolationsformeln hat er bei jeder Flüssigkeit nur drei seiner experimentalen Bestimmungen benutzt und die Genauigkeit dieser Formeln dadurch, daß er alle anderen Versuche für die Ableitung derselben unberücksichtigt liefs, erheblich geschmälert. Ich habe schon vor langer Zeit und wiederholt *) ein Verfahren in Anwendung gebracht und empfohlen, welches, ohne die Langwierigkeit einer Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate zu theilen, sämtliche Beobachtungen in einer sehr einfachen und die Ausgleichung der Beobachtungsfehler befördernden Weise in Rechnung zu nehmen gestattet. — Louguinine hat die nach den Interpolationsformeln berechneten Resultate nicht direct mit denen seiner Versuche verglichen, sondern — für Temperaturen, die von 5 zu 5° steigen — mit den Ergebnissen, wie er sie aus Curven ableitete, welche er auf Grund der experimentalen Resultate construiert hat. Die nach beiden Arten erhaltenen Zahlen differiren unter einander im Allgemeinen bestimmt nicht weniger, in vielen Fällen entschieden mehr, als für die von mir untersuchten Verbindungen (für vielfach innerhalb beträchtlich weiterer Grenzen auseinander liegende Temperaturen) die nach den Interpolationsformeln berechneten und die direct beobachteten Volume. Einen Vorzug größerer Genauigkeit hat das viel umständlichere und zeitraubendere Untersuchungsverfahren, dessen sich Louguinine bedient hat, verglichen mit dem von mir angewendeten einfacheren, sicher nicht.

Unter den von Louguinine untersuchten Substanzen sind zwei, mit welchen auch ich mich beschäftigt hatte: das aus Benzoësäure dargestellte Benzol und das aus Römisch-Kümmelöl dargestellte Cymol. Für das Benzol hat er die

*) An den S. 304 angeführten Orten.

spec. Gewichte bei verschiedenen Temperaturen und damit die Ausdehnung unter Anwendung eines fast 58 CC. fassenden Glasgefäßes untersucht und das spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 0,8995$ abgeleitet. Ich *) habe das spec. Gewicht mittelst zweier, wenig über 3,5 CC. fassender Glasgefäße, die Ausdehnung in zwei Versuchsreihen mit zwei verschiedenen Dilatometern, deren Kugeln nahezu 1 und 1,1 CC. faßten, bestimmt und das spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 0,89914$ und $0,89908$ erhalten. Das Volum des Benzols, das bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt, fand Louguinine I aus der von ihm berechneten Interpolationsformel, II aus der nach den Versuchsergebnissen construirten Curve, ich aus den Interpolationsformeln 1 und 2, welche ich aus den zwei Versuchsreihen abgeleitet hatte:

	für 20°	40°	60°	80°
L. { I :	1,0241	1,0500	1,0776	1,1070
II :	1,0245	1,0500	1,0774	1,1065
Kp. { 1 :	1,0240	1,0495	1,0768	1,1064
2 :	1,0242	1,0497	1,0770	1,1065

Das Cymol untersuchte Louguinine mit Anwendung eines etwa 34,6 CC. fassenden Glasgefäßes; ich **) das spec. Gewicht mit Anwendung eines nicht ganz 3,1 CC. fassenden und die Ausdehnung mittelst eines Dilatometers, dessen Kugel etwa 1,4 CC. faßte. Das spec. Gewicht für 0° fand er $0,8705$, ich $0,8778$; das Volum (das bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt):

	bei 20°	40°	60°	80°	100°
L. { I :	1,0184	1,0378	1,0588	1,0798	1,1023
II :	1,0190	1,0379	1,0588	1,0800	1,1026
Kp. :	1,0190	1,0385	1,0589	1,0801	1,1028

Toluol und Xylol habe ich nicht untersucht. Ich zweifle nicht daran, daß die von Louguinine erhaltenen Zahlen das spec. Gewicht und die Ausdehnung der von ihm untersuchten Flüssigkeiten auch recht genau geben; aber dafür, daß diese durch fractionirte Destillation aus Steinkohlen-

*) Pogg. Ann. LXXII, 239 (1847).

**) Ann. Chem. Pharm. XCIV, 319 (1855).

theeröl dargestellten und durch partielle Umwandlung in eine gepaarte Schwefelsäure und Wiederabscheidung gereinigten Flüssigkeiten reines Toluol und reines Xylol gewesen seien, fehlt der Beweis, welcher durch nochmalige Anwendung dieser Reinigungsmethode und Ermittlung, ob die physikalischen Eigenschaften sich nicht ändern, hätte erbracht werden können.

Was Louguinine über Beziehungen der von ihm untersuchten physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} zu der Zusammensetzung oder den Formeln derselben angiebt, veranlaßt mich zu folgenden Bemerkungen.

Ich halte es noch für einen Fortschritt in der Erkenntnis solcher Beziehungen, daß man das spec. Gewicht in seinem Verhältnisse zum Moleculargewicht, d. h. das specifice Volum als das eigentlich zu Betrachtende nimmt, und zwar für die Siedetemperaturen der betreffenden Substanzen. Was für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise spricht, ist das Statthaben der Gesetzmäßigkeiten, welche ich nachgewiesen habe: daß sehr viele isomere Verbindungen bei ihren Siedepunkten gleiches spec. Volum besitzen; daß für die Siedetemperaturen in sehr vielen Fällen, bei den verschiedenartigsten Klassen von Verbindungen, sich für dieselbe Differenz in den Formeln dieselbe Differenz der spec. Volume ergibt und die Differenzen der spec. Volume den Differenzen der Formeln proportional sind, u. s. w. Ich habe festgestellt, innerhalb wie großer Gruppen von Verbindungen diese Regelmäßigkeiten statthaben: bei der Vergleichung der Substanzen nämlich, die unter sich die Art von Uebereinstimmung der chemischen Structur besitzen, welche man als Zugehörigkeit zu demselben Typus bezeichnet hatte. Ich habe jetzt noch keinen Zweifel darüber, daß die Betrachtung der spec. Volume für die Vorstellung, wie die in dem

Molecul einer Verbindung enthaltenen Atome unter einander gebunden seien, eine wesentliche und sichere Unterstützung abgeben wird *).

Die Betrachtung der spec. Gewichte bei derselben Temperatur, 0° z. B., zu welcher Louguinine zurückgeht, scheint mir für die Erkenntnifs der Beziehungen des spec. Gewichtes zur Zusammensetzung eine weniger richtige zu sein, weil sie im Allgemeinen für dieselbe Zusammensetzung, nämlich bei isomeren Körpern (wenn diese nicht gerade gleiche Siedetemperatur besitzen), ungleiche spec. Gewichte ergiebt, bei der Vergleichung verschiedener Flüssigkeiten für dieselbe Differenz der Formeln ungleiche Differenzen der spec. Gewichte und die Differenzen der spec. Gewichte den Differenzen der Formeln nicht proportionirt, u. s. w.

Ein Schatten der Regelmäßigkeiten, welche ich für die spec. Volume (V) bei den Siedepunkten flüssiger Verbindungen nachgewiesen habe, kann immerhin auch noch für die spec. Gewichte bei 0° (d_0) bemerkbar sein. Zwischen beiderlei Zahlen bestehen Beziehungen, durch die Intervention des Moleculargewichtes (M), der Siedetemperatur (t), der Ausdehnung von 0° an bis zur Siedetemperatur (sie sei durch das Verhältnifs $v_0 : v_t$ gegeben). Da $d_0 = \frac{M}{V} \cdot \frac{v_t}{v_0}$ und die Contraction analoger Flüssigkeiten, welche in ihrer Zusammensetzung nicht viel von einander verschieden sind, von den Siedepunkten an um gleichviel Temperaturgrade eine annähernd gleich große ist, so wird in Reihen, für deren Glieder M und V regelmässig wachsen und auch die Siedepunkte mit einer gewissen Regelmäßigkeit steigen, noch Etwas an eine Regelmäßigkeit Erinnerndes für d_0 bemerkbar sein. Für den Mehrgehalt um CH_2 in den Formeln der

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 193.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} wächst M um 14, V auch hier um etwa 22, also um mehr, und die Siedepunkte steigen auch mit einer gewissen Regelmäßigkeit. Darauf beruht das von Louguinine gefolgerte allgemeinere Resultat Nr. 1: „Die Dichtigkeiten bei 0° nehmen für die homologen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe in dem Maße ab, als man in dieser Reihe von dem Benzol bis zu dem Cymol aufsteigt.“ — Diese Abnahme wird mit dem Aufwärtssteigen in der Reihe immer kleiner, da die Veränderungen von M und V im Verhältnisse zu der Größe derselben immer kleiner werden und der Abstand der Temperatur 0° von der Siedetemperatur immer größer wird; Louguinine hat für dieses Kleinerwerden der Differenzen zwischen den spec. Gewichten einen empirischen Ausdruck gegeben (seine allgemeinere Schlussfolgerung Nr. 2), bezüglich dessen ich mit ihm darüber ganz einverstanden bin, daß demselben keine allzugroße Wichtigkeit beizulegen sei; ich glaube, daß der Satz: „für die Glieder einer Reihe homologer Verbindungen bilden die Formeln eine arithmetische Reihe, die Differenzen der spec. Gewichte bei 0° bilden aber eine geometrische Reihe, so daß jede folgende Differenz die Hälfte der vorhergehenden ist,“ wirklich schwer zu deuten wäre. — Was ich bezüglich der Contraction solcher Flüssigkeiten von den Siedepunkten an bereits bemerkt habe, zusammen mit der Eigenschaft solcher Flüssigkeiten, sich mit zunehmender Temperatur stärker, also bei größerem Abstände vom Siedepunkt weniger stark auszudehnen, und dem Steigen der Siedepunkte bei dem Aufwärtsgehen in der Reihe, läßt endlich auch die von Louguinine als Nr. 3 hingestellte allgemeinere Schlussfolgerung voraussehen, welche selbst bestehen bleibt, wenn die Ausdehnungs-Coëfficienten richtig angegeben werden*).

*) Es wurde S. 302 f. darauf aufmerksam gemacht, wie Lougui-

Einige allgemeinere Schlussfolgerungen, zu welchen Louguinine bei seinen Untersuchungen über isomere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} kommen wird, lassen sich ebenso mit Sicherheit voraussehen: Für isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedenen Siedepunkten wird er die spec. Gewichte bei 0° und die Ausdehnungs-Coëfficienten etwas verschieden finden, für den Kohlenwasserstoff mit dem höheren Siedepunkt nämlich das spec. Gewicht bei 0° etwas gröfser und den Ausdehnungs-Coëfficient etwas kleiner; und für isomere Kohlenwasserstoffe von demselben Siedepunkt wird er das spec. Gewicht bei 0° (auch den Ausdehnungs-Coëfficient) gleich finden, und er wird diese Gleichheit selbst anzunehmen haben, wenn die an den verschiedenen Präparaten gefundenen spec. Gewichte um 2 bis 3 in der dritten Decimalstelle differiren *).

nine die Ausdehnungs-Coëfficienten abgeleitet hat. Es macht nun praktisch nicht viel aus, daß er, statt sie für gleiche Ausgangs-Volumen (bei 0°) zu berechnen, dies für ungleiche gethan, z. B. die Ausdehnung von 1 Vol. Benzol (bei 0°) mit der von 1,0333 Vol. Cymol (auch bei 0°) verglichen hat. Aber diese Art der Ableitung der s. g. Ausdehnungs-Coëfficienten ist an sich um Nichts richtiger, als wenn man, zur Bemessung der Ausdehnung, die Volumänderungen von 1,4 Vol. des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{14}$ und 1 Vol. des Kohlenwasserstoffs C_4H_{10} mit einander vergleichen wollte (die spec. Gewichte dieser beiden Kohlenwasserstoffe sind ungefähr 0,84 und 0,6).

- *) Wenn man zwei Stäbe bezüglich ihrer Länge vergleichen will, so giebt für die Genauigkeit der Vergleichung nicht nur die Empfindlichkeit des Vergleichungs-Apparates — des Fühlhebels oder der Mikrometerschraube — einen Maßstab ab, sondern auch, wie die Stäbe selbst an den Enden begrenzt sind; eine noch so große Empfindlichkeit des Apparates kann dafür keinen Ersatz bieten, daß etwa die Stäbe rauh, uneben oder mit schiefer Abgrenzung enden. Die meisten chemischen Verbindungen, um deren Untersuchung es sich hier handelt, sind bis jetzt nicht im absolut reinen Zustande darstellbar.

Aber weshalb die Schatten von Regelmäßigkeiten zu bestimmen suchen, wenn diese selbst untersucht werden können und Interesse darbieten? — Louguinine hat sich um die Erkenntnifs von Regelmäßigkeiten in den spec. Volumen bei den Siedepunkten nicht gekümmert; seine Versuche erstrecken sich auch nur bei dem Benzol, annähernd etwa noch bei dem Toluol so weit, dafs man auf die spec. Volume bei den Siedepunkten dieser Körper schliesfen möchte. Für das Xylol, welches bei 138° etwa, für das Cymol, welches bei 175° etwa siedet, gehen, wie für das bei 111° siedende Toluol, Louguinine's Bestimmungen der Ausdehnung nur bis 100° . Seine Formeln zur Extrapolation so

Auch die von Louguinine untersuchten Flüssigkeiten waren diefs nicht, wenn auch namentlich sein aus Benzoësäure dargestelltes Benzol einen hohen Grad von Reinheit besafs. Für alle anderen von ihm untersuchten Flüssigkeiten läfst sich aus seinen Angaben ersehen, dafs sie keinen constanten Siedepunkt besafs; und selbst wenn man so oft, als diefs von Louguinine geschehen ist, wiederholt, dafs ein constanter Siedepunkt keine Garantie für die Reinheit einer Flüssigkeit abgiebt, bleibt das doch wahr, dafs ein nicht constanter dafür Garantie abgiebt, dafs die Flüssigkeit nicht eine unzersetzt siedende reine chemische Verbindung ist. Es geht über das Zulässige hinaus, dafs Louguinine, welcher das spec. Gewicht (bei 0°) des aus Römischem Kümmelöl dargestellten Cymols = 0,8705 und das des aus Campher dargestellten 0,8732 fand, diese beiden Cymole als nach ihrem spec. Gewichte wesentlich verschieden betrachtet (vgl. S. 301). Diese Behauptung hat als Unterlage die Beachtung der Angabe, das Cymol aus dem Kümmelöl und das aus dem Campher seien nur isomer (Fittig und Ferber, Zeitschr. f. Chemie, 1865, S. 289), und die Nichtbeachtung der berichtigen Angabe (Fittig, Köbrig und Jilke, Zeitschr. f. Chemie, 1867, S. 106), nach welcher diese beiden Cymole wahrscheinlich identisch sind. Dieselben Zahlen für die spec. Gewichte, welche nach Louguinine die Verschiedenheit dieser beiden Cymole beweisen, wird man wohl bald als dafür sprechend angeführt finden, dafs beide identisch seien.

weit über das Intervall der Versuchs-Temperaturen hinaus anzuwenden, kann bei der weniger sorgfältigen Art, wie diese Formeln aus den Versuchen abgeleitet wurden (vgl. S. 305), bedenklich erscheinen. Da ich aber ein wahres Interesse daran nahm, das Louguinine's mühsame Arbeit doch in Etwas zur Erkenntnis oder Controle jener Regelmäßigkeiten beizutragen, und das Verfahren der Extrapolation in anderen Fällen mit der Beobachtung gut stimmende Resultate ergeben hat *), so habe ich zusehen, welche spec. Volume

*) Wo Formeln aus einer größeren Anzahl von Beobachtungen unter Ausgleichung der zufälligen Fehler der letzteren abgeleitet sind, können dieselben allerdings zur Extrapolation auf ziemlich beträchtliche Temperatur-Distanzen hin benutzt werden. Einen bemerkenswerthen Beweis dafür geben Mendelejeff's Untersuchungen über die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt (Ann. Chem. Pharm. CXIX, 1) ab, bei welchen bis auf beträchtlich weit oberhalb der Siedepunkte liegende Temperaturen Volume beobachtet wurden, die mit denjenigen sehr wohl übereinstimmen, welche sich nach den auf Grund meiner Beobachtungen für Temperaturen zwischen 0° und dem Siedepunkt (bei Wasser zwischen 75 und 100°) von mir abgeleiteten Formeln berechnen. Es ist das Volum, das bei 0° = 1 gesetzt

	von Wasser		von Alkohol		
	bei 131,0°	156,8°	bei 99,87°	130,9°	
beob. v. Mend.	1,0722	1,1016	1,1294	1,1895	
ber. n. Kp.	1,0716	1,1014	1,1294	1,1893	
	von Aether				von Benzol
	bei 78,21°	99,82°	131,2°	157,0°	bei 99,6°
beob. v. Mend.	1,1508	1,2091	1,3150	1,4235	1,1380
ber. n. Kp.	1,1501	1,2095	1,3155	1,4233	1,1376

Nach der von Louguinine gegebenen Interpolationsformel (S. 297) wäre das Volum des Benzols bei 99,6°, wie nach der meinigen, = 1,1376. — Nach den von Pierre (Ann. chim. phys. [3] XV, 354 u. 362) aus seinen Ausdehnungsversuchen abgeleiteten Formeln berechnet sich das Volum des Alkohols bei 130,9° zu 1,1703, das des Aethers bei 157,0° zu 1,4507, stark abweichend

für die von Louguinine beobachteten Siedepunkte (für das Benzol, dessen Siedepunkt er nicht angegeben hat, setze ich 81°) sich aus den von ihm für 0° gefundenen spec. Gewichten nach den Interpolationsformeln, welche ich in dem vorhergehenden Aufsatz aus den von ihm gegebenen durch Reduction auf das Volum bei $0^{\circ} = 1$ abgeleitet habe, berechnen. Es haben sich folgende Zahlen ergeben, welchen ich die von mir für Benzol und Cymol gefundenen zur Vergleichung beisetze :

Spec. Vol. nach Louguinine's			Dif.	Spec. Vol. nach meinen Bestimmungen			Dif.
C_6H_6	f. 81°	96,1		} 22,1 22,3 } $2 \times 21,8$	C_6H_6	f. 81°	
C_7H_8	„ 111	118,2	$C_{10}H_{14}$				
C_8H_{10}	„ 138	140,5	a. Kümmelöl f. 175°		183,5		
$C_{10}H_{14}$							
aus Kümmelöl „	175	184,1 *)					

Ich gestehe, daß mich eine geringere Bestätigung der von mir **) gefundenen Regelmäßigkeit : daß bei flüssigen Verbindungen, welche demselben Typus angehören, einer Differenz um nCH_2 in den Formeln eine Differenz der spec. Volume bei den Siedepunkten von $n \cdot 22$ etwa entspricht, nicht überrascht haben würde. Um so mehr bedauere ich, daß Louguinine's so mühsam ausgeführte Arbeit nicht, durch Bestimmung der Ausdehnung der untersuchten Flüssigkeiten für höhere Temperaturen und Beachtung dessen, was jetzt als Gegenstand der Forschung angezeigt ist, directer unser

von Mendelejeff's Beobachtungen sowohl als den nach meinen Formeln sich berechnenden Zahlen.

*) Die S. 300 gegebene Interpolationsformel für das Cymol aus Campher gäbe, zusammen mit dem für dieses Präparat von Louguinine gefundenen spec. Gewichte 0,8732 bei 0° , das spec. Volum bei $175^{\circ} = 183,7$, von dem für das Cymol aus Kümmelöl erhaltenen nur wenig abweichend.

**) Ann. Chem. Pharm. XCVI, 170 (1855).

Wissen vorwärts bringt. Die Nichtbeachtung dessen, was Andere gearbeitet, giebt zwar eine gewisse Unbefangenheit, wie ich gern anerkenne, wenn ich es auch nie für recht hielt, diesen Vortheil mir zu Gute kommen zu lassen. Aber es kann auch zur Folge haben, dafs ein grofser Aufwand von Zeit und Mühe viel weniger Nutzen bringt, als es sonst der Fall wäre. — Die Beziehung des spec. Gewichtes zum Moleculargewicht, die Beachtung des spec. Volums läfst sich, vorerst wenigstens, noch nicht dadurch überflüssig machen, dafs man die Volume gleicher Gewichte solcher Kohlenwasserstoffe auf das des Benzols als Einheit bezieht, wie dies Louguine that. Möge die versprochene Fortsetzung seiner Arbeit Materialien zur Entscheidung der Frage geben, ob wirklich, wie dies aus meinen Untersuchungen zu folgern ist, die spec. Volume der isomeren Kohlenwasserstoffe bei den Siedepunkten derselben gleich grofs sind.

Ueber die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe



von *Hermann Kopp*.

Ich habe in dem Vorhergehenden wiederholt einer gewissen Regelmäßigkeit in dem Steigen des Siedepunktes bei dem Aufwärtsgehen in der Reihe C_nH_{2n-6} erwähnt; ich will bezüglich dieser Regelmäßigkeit noch einige erläuternde und frühere Auffassungen dieses Gegenstandes berichtigende Bemerkungen beifügen.

Die schönen Arbeiten über die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} , mit welchen uns die letzten Jahre bekannt werden liefsen,

haben die Existenz isomerer Verbindungen der einfachsten Art, nur aus zwei Elementen bestehender, aufser Zweifel gesetzt. Sie haben gezeigt, dafs für Verbindungen, welche früher als in der Beziehung wahrer Homologie zu einander stehend betrachtet wurden, diese Beziehung streng genommen so nicht existire; aber sie haben dafür auch Reihen wirklich homologer Verbindungen kennen gelehrt, deren Glieder grōfstentheils früher unbekannt, mindestens bezüglich ihrer Constitution unerkant waren.

In welchem Zusammenhange die Siedepunkte dieser Kohlenwasserstoffe mit den Formeln derselben stehen, ist mehrfach der Gegenstand von Betrachtungen gewesen. Dem früheren Stand unserer Kenntnisse über die Natur dieser Kohlenwasserstoffe entsprechend hatte ich vor längerer Zeit *) für die Betrachtung der Siedepunkte Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Cymol in Eine Reihe zusammengestellt, in welcher der Formeldifferenz $n \text{CH}_2$ eine Siedepunktdifferenz von $n \cdot 22,5^\circ$ etwa zu entsprechen schien; namentlich schienen Angaben von Church **), welche sich später als ungenau erwiesen, diese Siedepunktdifferenz für jene Zusammensetzungs-differenz zu ergeben. Die neueren Untersuchungen haben sie — unter gleichzeitigem Nachweis, in welcher Beziehung der Constitution diese Kohlenwasserstoffe unter einander stehen — grōfser ergeben. Beilstein ***) fand sie zwischen Benzol u. Toluol und Toluol u. Xylol 29 bis 28° . Fittig und Glinzer †) haben, nach genauer Erkenntnifs der Beziehungen der Constitution der Kohlenwasserstoffe, die Reihe

*) Ann. Chem. Pharm. XCVI, 29 (1855).

**) Phil. Mag. [4] IX, 256; Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1855, S. 634.

***) Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 37 (1865).

†) Daselbst CXXXVI, 317 (1865).

		Siedepunkt
Benzol	C_6H_6	82°
Methylbenzol (Toluol)	$C_6H_5(CH_3)$	111
Dimethylbenzol (Xylol)	$C_6H_4(CH_3)_2$	139
Trimethylbenzol (Cumol)	$C_6H_3(CH_3)_3$	166

hingestellt, welche grofse Regelmäßigkeit zeigt. Die Betrachtung, wie der Siedepunkt bei Zunahme der Formel um nCH_2 steigt, wurde dadurch etwas complicirter, dafs isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedenen Siedepunkten bekannt wurden; der Erkenntnifs der verschiedenen Constitution derselben trug Kekulé Rechnung *) : „Die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} zeigen, obgleich unsere Kenntnisse über diese Körper noch sehr mangelhaft sind, schon jetzt bemerkenswerthe Regelmäßigkeiten, die leicht aus folgender Tabelle ersichtlich sind :

	1 At. H ersetzt	2 At. H ersetzt	3 At. H ersetzt	4 At. H ersetzt
C_6H_6 82°	$C_6H_5(CH_3)$ 111°	$C_6H_4(CH_3)_2$ 139°	$C_6H_3(CH_3)_3$ 166°	$C_6H_2(CH_3)_4$ 193°?
	$C_6H_5(C_2H_5)$ 133°	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ 159°	$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ 184°	
	$C_6H_5(C_3H_7)$ 153°	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ 177°		
	$C_6H_3(C_3H_7)_2$ 195°			

„Man sieht leicht, dafs in der oberen Horizontalreihe einer Zusammensetzungs-differenz von CH_2 eine Siedepunkt-differenz von 25 bis 29° entspricht. Jedes eintretende Methyl erhöht also den Siedepunkt um etwa 27°.“

*) Lehrbuch d. organ. Chem. II, 524 (1866).

„Man bemerkt ferner, dafs in den Verticalreihen die Siedepunkte weniger rasch steigen; die Siedepunktsdifferenz ist hier annähernd gleich 19 bis 20°. Sie ist also etwa eben so grofs wie in der Reihe der einatomigen Alkohole oder der fetten Säuren, deren Homologie auf derselben Ursache beruht.“

„Aus beiden Betrachtungen ergibt sich dann direct, dafs isomere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verschiedene Siedepunkte besitzen. So siedet das Dimethylbenzol (Xylol) um 6° höher als das isomere Aethylbenzol; ebenso ist der Siedepunkt des Methyläthylbenzols 6° höher als der des isomeren Propylbenzols (Cumols).“

Die Zahl der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe hat sich jetzt vergrößert. Bezüglich des bei ihrer Vergleichung in Betracht zu Ziehenden scheint mir Etwas Wesentliches mehr Berücksichtigung zu verdienen, als ihm bisher zugewendet wurde. Die folgenden Zeilen sollen das über die Regelmäßigkeiten in den Siedepunkten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} bereits Ausgesprochene nach beiden Richtungen etwas ergänzen.

Derselben Formeldifferenz entspricht bekanntlich nicht immer dieselbe Siedepunktsdifferenz, sondern nur bei ähnlich constituirten Körpern. Wenn Wasser durch Eintreten von C_2H_5 an die Stelle von H in Alkohol und wenn dieser durch gleiche Veränderung der Formel in Aether umgewandelt wird, sind die derselben Aenderung der Formeln entsprechenden Siedepunktsdifferenzen ganz ungleich. Eben so wenig erwarten wir Regelmäßigkeiten in den Siedepunktsdifferenzen für eine bestimmte Formeldifferenz nCH_2 , wie sich solche Regelmäßigkeiten bei wirklich homologen Körpern zeigen, zu finden bei der Vergleichung eines Alkohols und eines Aethers, beide $C_nH_{2n+2}O$, oder eines Aldehyds und eines Acetons, beide $C_nH_{2n}O$, oder einer Säure und eines Aethers,

beide $C_nH_{2n}O_2$, u. s. w. Aber wenn in diesen Fällen der ganz verschiedene chemische Character der ungleich constituirten Verbindungen sofort davon abhielt, bei ihrer Vergleichung Siedepunktsgesetzmäßigkeiten in solcher Weise zu erwarten, wie sie sich bei der Vergleichung chemisch ähnlich constituirter Substanzen vielfach zeigen, so giebt es andere Fälle, in welchen ein Irrthum bezüglich dessen, was man bei solchen Vergleichungen erwarten dürfe, näher lag: solche Fälle nämlich, wo der chemische Character ungleich constituirter Verbindungen weniger auffallend verschieden ist. Ich erinnere daran, wie häufig früher flüchtige Basen ganz im Allgemeinen nach ihren Formeln, ohne Rücksicht auf ihre Constitution, bezüglich ihrer Siedepunkte verglichen wurden, und welche Widersprüche sich da ergaben; während bei der Vergleichung der einfach-substituirten Ammoniake unter sich, dann der zweifach-, endlich der dreifach-substituirten unter sich solche Widersprüche zurücktraten und Gesetzmäßigkeiten sich da erkennen ließen, von welchen bei der Vergleichung von Basen, die verschiedenen Klassen angehören, sich Nichts zeigte *).

Wie der gemeinsame basische Character so verschieden constituirter chemischer Verbindungen, wie es die einfach-, die zweifach- und die dreifach-substituirten Ammoniake sind, sie früher mit Unrecht unter einander bezüglich der Beziehung der Siedepunktdifferenzen zu den Formeldifferenzen vergleichen ließen, so hat auch die große Aehnlichkeit des chemischen Characters des Benzols und der Verbindungen, welche sich von ihm durch Ersetzung von 1, 2, 3... At. Wasserstoff durch 1, 2, 3... At. Alkoholradical C_nH_{2n+1} ableiten, zur Vergleichung dieser Verbindungen unter ein-

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. XCVI, 24 (1855); Handwörterbuch der Chemie VII, 877 (1859).

ander Anlaß gegeben. Aber der chemische Character dieser verschiedenen Verbindungen ist, wenn auch ein ähnlicher, nicht derselbe; und es gehört zu den schönsten Resultaten der neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, wie die Verschiedenheit des chemischen Characters dieser Verbindungen, d. i. die Ungleichartigkeit ihres Verhaltens bei gewissen chemischen Veränderungen nachgewiesen worden ist.

Die Erkenntnis, daß bei chemisch ähnlich constituirten Körpern aus derselben Reihe gleicher Formeldifferenz gleiche Siedepunktdifferenz entspricht, fordert also nicht, daß für dieselbe Formeldifferenz, CH_2 , die Differenz der Siedepunkte von Benzol und Toluol, Toluol und Xylol, Xylol und Cumol gleich seien; und wenn diese Differenzen auch unter sich nahezu gleich gefunden worden sind, so berechtigt dies nicht zu der Erwartung, dies müsse sich für das Cumol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ und die noch nicht dargestellte Verbindung $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ auch noch zeigen; der Siedepunkt der letzteren Verbindung kann von dem nach dieser Erwartung (vgl. S. 317) vorausgesehenen (193°) ganz verschieden sein, ohne daß dies die Richtigkeit jener Erkenntnis beeinträchtigt. Die annähernde Gleichheit der Differenzen zwischen den Siedepunkten von C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ erscheint jetzt für die Erkenntnis der Abhängigkeit der Siedepunktdifferenzen von den Formeldifferenzen als Etwas von ihr nicht Vorauszusehendes und insofern als Etwas Zufälliges; sie findet sich auch nicht wieder für die Differenzen der Siedepunkte von C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und wird sich auch nicht wiederfinden für die Differenzen der Siedepunkte von C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. . . Sie ist Etwas Zufälliges in demselben Sinne, wie die Gleichheit der Siedepunktdifferenzen für Wasser, Essigsäure und Essigsäureanhydrid (H_2O 100° ; $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ 119° ; $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ 148°).

138°), welche Gleichheit sich auch nicht wiederfindet für die Differenzen der Siedepunkte von $H_2\Theta$, $H(C_3H_5\Theta)\Theta$, $(C_3H_5\Theta)_2\Theta$ oder $H_2\Theta$, $H(C_4H_7\Theta)\Theta$, $(C_4H_7\Theta)_2\Theta$ u. s. w. Es ist von Wichtigkeit, solche bis jetzt noch als zufällige erscheinende gleiche Siedepunktdifferenzen nicht mit denen zu vermengen, welche als gleiche durch die Gleichheit der Formeldifferenzen bei gleichem chemischem Character der Verbindungen wesentlich bedingt sind.

Für das Vorhergehende wie für einige noch folgende Bemerkungen ist es zweckmäßig, die Uebersicht der Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} von genauer bekannter Constitution, so wie sie Kekulé gab, etwas abzuändern und zu vervollständigen. Die mir für das Benzol und die von ihm durch Substitution normaler Alkoholradicale C_nH_{2n+1} an die Stelle von 1, 2 und 3 At. Wasserstoff sich ableitenden Kohlenwasserstoffe bekannten Siedepunkte sind in der S. 323 befindlichen Tabelle enthalten.

Autoritäten für die in der nachstehenden Tabelle als beobachtet angegebenen Siedepunkte sind (es ist nicht nöthig, noch mehr Beobachtungen anzuführen) :

Benzol C_6H_6 . Freund (Ann. Chem. Pharm. CXX, 77 und 81) 82° für Benzol aus Benzoëssäure und für das aus Benzolschwefelsäure abgeschiedene. Beilstein (Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 87) 82° für Benzol aus Steinkohlentheer. Mansfield (Ann. Chem. Pharm. LXIX, 174) : zwischen 80 und 81° für Benzol aus Steinkohlentheer und solches aus Benzoëssäure. Kopp (Pogg. Ann. LXXII, 240) 80,4° ganz constant für Benzol aus Benzoëssäure.

Toluol $C_6H_5(GH_3)$. Wilbrand und Beilstein (Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 259), H. Müller (Zeitschr. f. Chem. 1864, 162), Tollens und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 320) 111 bis 112° für Toluol aus Steinkohlentheer. Tollens und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 306) 111° für synthetisch dargestelltes einfach-methylirtes Benzol.

Aethylbenzol $C_6H_5(C_2H_5)$. Tollens und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 310) 133°, Fittig (Göttinger Nachrichten 1866, 204) 135° als richtiger für synthetisch dargestelltes Aethylbenzol.

Cumol aus Cuminsäure $C_6H_5(C_3H_7)$. Gerhardt (Ann. chim. phys. [8] XIV, 111) 158°, Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXVI,

- 313) 151 bis 152°. Darüber, daß dieses Cumol wahrscheinlich die angegebene Constitution habe, vgl. Fittig in Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 319 u. Kekulé's Lehrb. d. org. Chem. II, 523.
- Amylbenzol** $C_6H_5(C_5H_{11})$. Tollens und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 313; vgl. daselbst CXLI, 160) 198° für synthetisch dargestelltes.
- Xylol** $C_6H_4(CH_3)_2$. H. Müller (Zeitschr. f. Chem. 1864, 161) 140° für Xylol aus Steinkohlentheer; Beilstein (Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 36) 189° für aus Xylolschwefelsäure abgeschiedenes. Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 47) 139°, Fittig u. Glinzer (CXXXVI, 303) 139 bis 140° für einfach-methylirtes Toluol o. zweifach-methylirtes Benzol. Ueber gewisse Verschiedenheiten der in beiderlei Art erhaltenen Kohlenwasserstoffe vgl. Fittig (Nachrichten v. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. u. s. w. zu Göttingen 1867, 365, 369).
- Aethyltoluol** $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$. Glinzer und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 312) 159 bis 160° für synthetisch dargestelltes.
- Cymol** $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$. Für Cymol aus Römisch-Kümmelöl Gerhardt und Cahours (Ann. Chem. Pharm. XXXVIII, 346) 175°, Kopp (daselbst XCIV, 319) 176,5°, Louguinine (vgl. S. 299 dieses Bandes) 175 bis 176°; Kekulé (Lehrb. d. organ. Chem. II, 541) giebt 175 bis 178° an. Für Cymol aus Campher Delalande (Ann. Chem. Pharm. XXXVIII, 348) 175°, Louguinine u. Lippmann (S. 260 dieses Bandes) 175 bis 178°, Louguinine (S. 300 dieses Bandes) 174 bis 175°; Kekulé giebt (a. a. O.) 177 bis 179° an. Ueber die Constitution des Cymols aus Römisch-Kümmelöl vgl. Fittig in Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 319 und Kekulé's Lehrb. d. org. Chem. II, 523 f.; über die Identität beider Cymole Fittig in Zeitschr. f. Chem. 1867, 106,
- Didhyllbenzol** $C_6H_4(C_2H_5)_2$. Fittig (Göttinger Nachrichten 1866, 205) 178 bis 179° für synthetisch dargestelltes.
- Amyltoluol** $C_6H_4(CH_3)(C_5H_{11})$. Bigot und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXLI, 163) 213° für synthetisch dargestelltes.
- Cumol aus Steinkohlentheer** $C_6H_5(CH_3)_2$. Beilstein (Zeitschr. f. Chem. 1865, 277) 166°, Beilstein und Kögler (Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 322) 166°. Ernst u. Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 186 f.) 165 bis 166° für synthetisch dargestelltes Methylxylol.
- Aethylxylol** $C_6H_5(CH_3)_2(C_2H_5)$. Ernst und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 193) 188 bis 184° für synthetisch dargestelltes.
- Amylxylol** $C_6H_5(CH_3)_2(C_5H_{11})$. Bigot und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXLI, 169) 232 bis 233° für synthetisch dargestelltes.

	A	B	C	D
	Benzol beob.	1f.-substit. Benzol beob. ber.	2f.-substit. Benzol beob. ber.	3f.-substit. Benzol beob. ber.
a) C_8H_6 :	C_8H_6 81-82°			
b) C_7H_8 :		$C_6H_5\{CH_3$ 111-112° 111°		
c) C_8H_{10} :		$C_6H_5\{C_2H_5$ 133-135° 131,5°	$C_6H_4\{CH_3$ 139-140° 139° CH_3	
d) C_9H_{12} :		$C_6H_5\{C_2H_5$ 151-153° 152°	$C_6H_4\{CH_3$ 159-160° 157,5° C_2H_5	$C_6H_3\{CH_3$ 165-166° 166° CH_3 CH_3
e) $C_{10}H_{14}$:		$C_6H_5\{C_4H_9$ 172,5°	$C_6H_4\{CH_3$ 175-178° C_2H_5	$C_6H_3\{CH_3$ 183-184° 182,5° CH_3 C_2H_5
f) $C_{11}H_{16}$:		$C_6H_5\{C_3H_{11}$ 193° 193°		199°
g) $C_{13}H_{18}$:		$C_6H_5\{C_6H_{13}$ 213,5° 213,5°	$C_6H_4\{CH_3$ 213° 213° C_2H_{11}	215,5°
h) $C_{15}H_{20}$:		$C_6H_5\{C_7H_{15}$ 234°		$C_6H_3\{CH_3$ 231,5° 232° CH_3 C_2H_{11}

Innerhalb jeder einzelnen Verticalreihe sind die beobachteten Siedepunkte damit in Uebereinstimmung, daß gleichen Formeldifferenzen gleiche Siedepunktsdifferenzen entsprechen. Die als *berechnete* gegebenen Siedepunkte sind aus jedem ersten und dem letzten Glied einer solchen Reihe, für welches eine Siedepunktbeobachtung noch vorliegt, unter dieser Voraussetzung abgeleitet. Der Formeldifferenz $n\text{CH}_2$ entspricht in der Columnne B eine Siedepunktsdifferenz von $n \times 20,5^\circ$, in C von $n \times 18,5^\circ$, in D von $n \times 16,5^\circ$. Ich sehe diese Differenzen noch nicht als genau festgestellte an; Fittig, welchem man fast alle hier in Betracht kommende Beobachtungen verdankt, sagt in einer seiner neueren Abhandlungen*), daß alle in der da mitgetheilten und in den früheren Untersuchungen angegebenen Siedepunkte nicht corrigirt sind, indessen alle mit demselben Thermometer bestimmt wurden, welches sich bei wiederholter Prüfung als sehr genau erwies. Spätere Berücksichtigungen der Correction, welche für den aus dem Siedegefäß herausragenden Theil des Quecksilberfadens des Thermometers nöthig ist, werden die höheren Siedepunkte zunehmend noch etwas höher, die Siedepunktsdifferenzen etwas größer sich ergeben lassen. Aber die Vergleichbarkeit dieser Siedepunktbeobachtungen für die jetzt uns beschäftigende Frage leidet darunter nicht, und die Regelmäßigkeit der Aenderung des Siedepunktes in jeder Vertical-Columnne scheint mir außer Zweifel zu stehen.

Ich habe schon bemerkt, daß eine Vergleichung der Siedepunkte in schiefer Richtung (für Aa, Bb, Cc, Dd, oder für Aa, Bc, Ce u. s. w.) jetzt a priori als unstatthaft erscheint, und sie giebt auch in der That im Allgemeinen für

*) Ann. Chem. Pharm CXLI, 160 (1867).

dieselbe Formeldifferenz GH_2 , nicht gleiche Siedepunktsdifferenzen; dies muß der Fall sein, schon deshalb, weil in den verschiedenen Vertical-Columnen die dieser Formeldifferenz entsprechenden Siedepunktsdifferenzen *verschieden* groß sind.

Auch die Ansicht, daß isomere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} allgemein verschiedene Siedepunkte besitzen, ist nicht richtig. Zunächst werden analog constituirte (derselben Vertical-Columnne zugehörige) Kohlenwasserstoffe, für welche die Summen der Formeln der, der Zahl nach gleichen substituierenden Alkoholradicale gleich sind, denselben Siedepunkt haben. Ebenso, wie für Methylpropyläther und für Aethyl- (richtiger Diäthyl-)äther oder für Methylpropylamin und Diäthylamin derselbe Siedepunkt zu erwarten ist. Die Beobachtungen haben auch denselben Siedepunkt ergeben für solche isomere Kohlenwasserstoffe : für C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_3 \\ C_6H_7 \end{array} \right.$ und C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$. — Ganz nahe derselbe Siedepunkt kann aber auch, nicht als ein wesentlich sondern mehr als ein zufällig gleicher, isomeren Kohlenwasserstoffen von ungleicher Constitution zukommen : wenn nämlich ihrer Molecularformel nahezu die Stelle entspricht, wo sich — wenn man für die Formeln oder Atomgewichte als Abscissen die Siedepunkte als Ordinaten aufträgt und die für Verbindungen von derselben Constitution geltenden Siedepunkte durch (gerade) Linien verbindet — ungleich gegen die Abscissen-Axe geneigte Siedepunktlinien schneiden; Beispiele hierfür giebt die Betrachtung der für Bg und Cg oder der für Ch und Dh angegebenen Siedepunkte ab.

Aber in anderen Horizontal-Reihen der Tabelle S. 323 zeigen die Siedepunkte der isomeren Kohlenwasserstoffe größere Verschiedenheit, und gewiß ist, daß Dies zur Unterscheidung solcher Kohlenwasserstoffe von ungleicher Constitution dienen kann. Der Lösung der Aufgabe : aus der

Molecularformel und dem Siedepunkt eines solchen Kohlenwasserstoffs auf seine Constitution zu schliessen — ob er ein 1 fach- oder ein 2 fach- oder ein 3 fach-substituirtes Benzol sei —, stehen jedoch noch Hindernisse entgegen, deren hier zu erwähnen ist.

Eine geringere Schwierigkeit erwächst wohl daraus, dass vielleicht bei Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch dieselben Alkoholradicale, je nach der Stelle wo diese Ersetzung erfolgt, auch bezüglich des Siedepunktes etwas verschiedene Derivate entstehen können. Eine merkliche Verschiedenheit der Siedepunkte ist für den Fall von Isomerie, welcher als hierauf beruhend betrachtet worden ist *), nicht wahrgenommen worden.

Eine ernstlichere Schwierigkeit erwächst aber daraus, dass wir jetzt aufser mit den, bisher ausschliesslich betrachteten, s. g. normalen Alkoholradicalen auch mit isomeren, den s. g. Pseudo- oder Iso-Alkoholradicalen bekannt sind. Je nachdem die letzteren oder die ersteren Radicale mit anderen Körpern vereinigt sind, entstehen isomere, dem chemischen Verhalten, aber namentlich auch dem Siedepunkt nach verschiedene Verbindungen. Dass die Pseudopropyl- oder Isopropyl-Verbindungen niedriger sieden als die isomeren Verbindungen des normalen Propyls, dass die Pseudoamyl- oder Isoamyl-Verbindungen niedriger sieden als die isomeren Verbindungen des normalen Amyls, ist bekannt. Wenn für die einfach-substituirtes Ammoniak das Amylamin (Siedep. 94°) sich mit den anderen, ihm homologen Basen in eine auch den Siedepunkten nach Regelmässigkeit

*) Vgl. Ernst und Fittig in Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 189 f. bezüglich der Ursache der geringen Verschiedenheiten, welche das synthetisch dargestellte Methyltoluol im Vergleich zum Xylol des Steinkohlentheers zeigt.

zeigende Reihe stellt, dürfen wir dieß, bei Einschaltung in dieselbe Reihe, nicht mehr erwarten für das Isoamylamin, dessen Siedepunkt ($78,5^{\circ}$) dem des normalen Butylamins (69°) näher liegt als dem des normalen Amylamins. Auch im Benzol werden Wasserstoffatome durch Iso- oder Pseudo-Alkoholradicale ersetzbar sein, und für die Erkenntniß der Constitution solcher Verbindungen geben die in der Tabelle S. 323 als berechnete angegebenen Siedetemperaturen keine directen Anhaltspunkte; die Siedetemperaturen dieser Verbindungen werden niedriger liegen, als die der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen von gleicher Molecularformel und gleicher Constitution.

Es läßt sich hiernach erwarten, daß Kohlenwasserstoffe existiren, deren Siedepunkte so von den in der obigen Tabelle angegebenen abweichen, daß die Betrachtung, ob sie überhaupt oder nur normale Alkoholradicale enthalten, damit näher gerückt wird. In der That haben Louguinine und Lippmann*) durch Einwirkung von Chlorbenzol $C_6H_5\{Cl_2H$ auf Zinkäthyl einen bei 175 bis 180° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16} = C_6H_5\{C(C_2H_5)_2H$ erhalten, welchen sie als diäthylirtes Toluol bezeichnen; sie heben selbst die Differenz der Siedepunkte dieser Verbindung und des isomeren Amylbenzols $C_6H_5\{C_5H_{11}$ (193°) hervor und schließsen, daß die Constitution des in ihrem Kohlenwasserstoff enthaltenen Radicals von der des gewöhnlichen Amyls verschieden sei. — Ich kann gerade jetzt noch ein anderes Beispiel zufügen. Nach einer Mittheilung Fittig's**) ist unter den Producten der Zersetzung des Camphers durch schmelzendes Chlorzink

*) Compt. rend. LXV, 349.

**) Zeitschr. f. Chemie 1867, 106.

auch ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, welcher bei 186 bis 187° siedet; nach der ausführlicheren Abhandlung von Fittig, Köbrich und Jilke über die Zersetzung des Camphers durch schmelzendes Chlorzink*) siedet dieser, als Lauro benannte Kohlenwasserstoff nahezu constant bei 188° und kommt ihm, nach der Untersuchung seiner Umwandlungsproducte, die Constitution $C_6H_5 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ zu. Für einen solchen Kohlenwasserstoff wäre, wenn er normales Propyl enthielte, der Siedepunkt 199° zu erwarten; ein dreifach-substituirtes Benzol von dieser Formel, welches bei 188° siedet, kann hiernach wohl nicht normales Propyl enthalten.

Recht complicirt wird also die Betrachtung, wie die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} von der Zusammensetzung derselben abhängen; namentlich im Vergleich zu der Einfachheit der Betrachtung, wie sie früher als zulässig erschien. Aber es ist zu beachten, dass dies auf der weiter vorgeschrittenen Erkenntnis der Complication des bedingenden Umstandes, auf der Erkenntnis so zahlreicher Isomerieen beruht, und dass mit dieser Erkenntnis das Statt haben der Siedepunktregelmäßigkeiten nur bestätigt wird und Fälle, welche früher als diese Regelmäßigkeiten störend oder Ausnahmen von ihnen abgehend zu betrachten gewesen wären, jetzt ihre genügende Erklärung finden.

*) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 129.

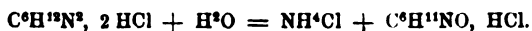
Ueber Aldehydbasen ;

von *Hugo Schiff*.

Vorläufige Mittheilung.

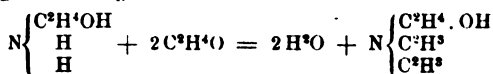
In dem Ende Juni ausgegebenen ersten Hefte dieses V. Supplementbandes der Annalen hat Baeyer einige Betrachtungen über von dem Acetaldehyd abzuleitende Basen veröffentlicht, welche mich zu den folgenden vorläufigen Mittheilungen veranlassen.

Vor nahezu drei Jahren habe ich bereits (III. Supplementbd. S. 367) das Hydrönanthylamid $N^2(C^7H^{14})^3$ und einen ähnlichen Amylkörper beschrieben und auf eine Verbindung $N^2(C^2H^4)^3$ hingewiesen. Seit dieser Zeit habe ich mich mehrfach mit der Zersetzung des Aldehyds durch Ammoniak beschäftigt. Aldehyd und ein Ueberschufs weingeistigen Ammoniaks, mehrere Monate bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen, geben eine gelbbraune Flüssigkeit. Diese bei 60 bis 70° destillirt giebt neben Ammoniak eine flüchtige Base vom Geruch des zersetzten Coniins, löslich in Wasser und von der Zusammensetzung C^6H^9N oder C^6H^7N (Picolin?). Der Rückstand der Destillation ist harzig, giebt aber nach der Reinigung ein gelbes Pulver, welches sich in Wasser löst, lösliche Salze und ein krystallinisches Chloroplatinat bildet und der Zusammensetzung $N^2(C^2H^4)^3$ entspricht. In warmem Wasser und besonders bei Gegenwart von Säuren zersetzt dieser Körper sich leicht :



Die Base $C^6H^{11}NO$ ist zimmtfarbig, amorph und löslich in Wasser. Die Reactionen und die Zusammensetzung der Salze deuten an, dafs die Base kein Ammoniumhydrat sei, sondern ein tertiäres Monamin. Man kann sie erzeugen,

wenn man Aldehyd auf Aldehydammoniak bei 50 bis 60° in weingeistiger Lösung auf einander einwirken läßt.



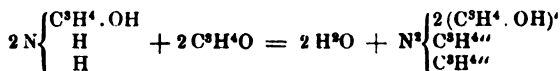
Bei Zersetzung des Aldehyds durch weingeistiges Ammoniak bei 100° entstehen noch zwei ähnliche Basen $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{NO}$ und $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{NO}$, von denen die letztere bereits von Heintz und Wislicenus beobachtet wurde.

Von dem Hydrōnanthylamid ausgehend gelangt man zur Verbindung $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{C}^7\text{H}^{14} \cdot \text{OH} \\ \text{C}^7\text{H}^{13} \\ \text{C}^7\text{H}^{13} \end{Bmatrix}$, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

Hierher gehören auch das Valeralammoniak und Trioxymyliden von Erdmann :



Das Acrolēin führt zu einem Diamin :



Diese Base ist den Basen aus Acetaldehyd sehr ähnlich, weniger gefärbt, bildet schwieriger Salze, mit Leichtigkeit aber ein Chloroplatinat, welches obiger Formel entspricht.

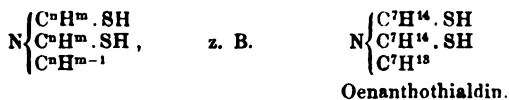
Das Studium der Zersetzung der Aldehydammoniake mittelst Schwefelwasserstoff statt des Wassers führte zunächst auf das Thialdin.

Gesättigtes wässeriges farbloses Schwefelammonium giebt mit den Aldehyden direct die entsprechenden Thialdine, und ich darf wohl sagen, daß die Thialdinbildung ebensowohl zu dem allgemeinen Character der Aldehyde gehört, wie die Verbindungsfähigkeit mit alkalischen Sulfiten, oder wie die von mir beschriebene Bildung von Diamiden bei Einwirkung der primären und secundären organischen Basen.

Acrothialdin $C^9H^{13}NS$ ist weiß, krystallinisch, weniger flüchtig als Acetothialdin, der basische Character tritt weniger hervor und es eignet sich diese Verbindung weniger noch als Acetothialdin zum Studium der Zersetzungserscheinungen dieser Körperklasse.

Oenanthothialdin $C^{21}H^{43}NS^3$ hingegen ist flüssig (0,986 bei 24^0), zwar nicht ohne Zersetzung destillirbar, aber doch von ausgesprochen basischem Character. Sulfat und Chlorhydrat bilden farblose Krystalle. An dieser Base nun habe ich das Verhalten des Wassers bei höherer Temperatur, der schwefligen Säure, des Jodwasserstoffs, des Jods, des Jodäthyls, der Aldehyde, des Chlorphosphors und der Metalloxyde studirt.

Diese Reactionen deuten darauf hin, dafs die Thialdine tertiäre Monamine sind (Acetothialdin, A. W. Hofmann, 1857), in welchen der Wasserstoff nicht durch ein einziges trivalentes Radical ersetzt ist, sondern durch drei Radicale, welche den Schwefel als Sulfhydryl SH enthalten, wie obige Aldehydbasen den Sauerstoff als Oxhydryl OH. Die allgemeine Thialdinformel ist hiernach :



Nicht alle Thialdine haben basische Eigenschaften, Benzothialdin z. B. ist indifferent. Alle diese Verbindungen sind Aldehydderivate, welche in gewissem Sinne den Oxyäthylenbasen von Wurtz analog sind. Hierher gehören vielleicht auch Carbothialdin und Carbothiacetonin mit den analogen Formeln :



Destillirt man die Thialdine und die sauerstoffhaltigen Aldehydbasen mit Natronkalk, so bilden sich flüssige, flüch-

tige Basen, welche sich in Wasser lösen, alkalische Reaction besitzen und zu den Anderson'schen Basen aus dem Knochenöl jedenfalls in naher Beziehung stehen.

Die Existenz aldehydischer Harnstoffe habe ich bereits Bd. CXL, 114 der Annalen der Chem. u. Pharm. angezeigt. Mit weit größerer Leichtigkeit als in den Harnstoff lassen sich die Aldehydresidua in die substituirtten Harnstoffe einführen, namentlich in die phenylsubstituirtten Carbamide und Sulfocarbamide. Alle diese Verbindungen sind krystallinisch.

Auch das Oxamid erlaubt den Eintritt von Aldehydresidua, weniger leicht andere Säureamide. Auch in diesen Fällen wird die Einführung der Aldehydresidua durch den vorherigen Eintritt eines Alkoholradicals wesentlich erleichtert. Bittermandelöl z. B. wirkt aus leicht zu begreifenden Gründen nicht auf Benzamid ein, wohl aber auf Benzanilid, leichter noch auf Succinanilid.

Ich hoffe, einen Theil der hierher gehörigen Untersuchungen noch im Laufe dieses Jahres ausführlicher mittheilen zu können.

Florenz, 12. August 1867.

Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte; von *A. Matthiessen* und *G. C. Foster* *).

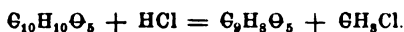
In der hier auszugsweise zu besprechenden Fortsetzung unserer Arbeit**) sind die folgenden Reactionen untersucht worden :

*) Proceedings of the London Royal Society XVI, 89.

**) Frühere Mittheilungen vgl. Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. I, 330 und Suppl.-Bd. II, 377.

I) *Einwirkung der Chlorwasserstoff- und der Jodwasserstoffsäure auf Opiansäure.*

Wenn concentrirte Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure eine Zeit lang bei 100° auf Opiansäure einwirkt, so wird Methylchlorür oder Methyljodür entwickelt und eine neue Säure gebildet :



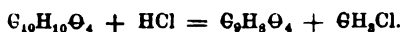
Wir schlagen für diese neue Säure die Bezeichnung *Methylnoropiansäure* vor, da sie zwischen der Opiansäure und der normalen Opiansäure intermediär ist :

Normale Opiansäure	$C_9H_8O_5$
Methylnoropiansäure	$C_9H_8O_5$
Opiansäure oder Dimethylnoropiansäure	$C_{10}H_{10}O_5$

Die neue Säure ist löslich in kaltem Wasser, aber noch viel löslicher in heissem, aus welcher Lösung sie bei dem Abkühlen derselben mit 2¹/₂ Mol. Wasser krystallisirt. Wie Hypogallussäure giebt sie mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, aber auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak entsteht eine hellrothe Lösung, wonach die blaue Färbung in diesem Falle sich von der durch Hypogallussäure hervorgerufenen unterscheidet, sofern die letztere Färbung durch Ammoniak zu Blutroth umgewandelt wird. Nach der Analyse des Silbersalzes ist die Methylnoropiansäure als einbasisch zu betrachten.

II) *Einwirkung der Chlorwasserstoff- und der Jodwasserstoffsäure auf Meconin.*

Wird Meconin mit concentrirter Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure einige Zeit auf 100° erhitzt, so spaltet es sich zu Methylchlorür oder Methyljodür und einer Säure von der Zusammensetzung $C_9H_8O_4$. Die Reaction ist :



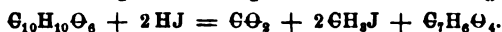
Die neue Säure können wir *Methylnormeconsäure* nennen, da sie zwischen dem Meconin und dem normalen Meconin steht :

Meconin	$C_{10}H_{10}O_4$
Methylnormeconin oder Methylnormeconsäure	$C_9H_8O_4$
Normales Meconin	$C_8H_6O_4$

Die Methylnormeconsäure ist löslich in kaltem, aber viel löslicher in heißem Wasser; sie löst sich auch leicht in Alkohol und etwas in Aether. Sie reducirt Lösungen von Silbersalzen in der Kälte und verhält sich zu Eisenchlorid genau so wie die Methylnoropiansäure. Nach der Analyse des Baryumsalzes ist die Methylnormeconsäure einbasisch.

III) *Einwirkung der Chlorwasserstoff- und der Jodwasserstoffsäure auf Hemipinsäure.*

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Hemipinsäure wurde bereits in einer früheren Mittheilung von uns beschrieben. Die Reaction, welche statt hat, geht nach unserer Untersuchung vor sich gemäß der Gleichung :



Den Körper $C_7H_6O_4$ hatten wir als *Hypogallussäure* bezeichnet.

Es war auch erwähnt worden, daß bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Hemipinsäure die folgende Reaction vor sich geht :



Die Formel $C_8H_8O_4$ ist durch weitere Analysen bestätigt worden, und die Analyse des Silbersalzes dieser Säure hat ergeben, daß dieselbe einbasisch ist. Diese Säure kann als *Methylhypogallussäure* bezeichnet werden, da sie 1 At. Methyl mehr enthält, als die Hypogallussäure, und in diese letztere Säure durch lange andauernde Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure umgewandelt werden kann.

Bei unseren Versuchen mit Hemipinsäure fanden wir, daß diese Säure in verschiedenen Formen krystallisiren kann. Die verschiedenen Krystalle enthalten ungleiche Mengen Wasser. So enthält die aus verdünnter Lösung bei dem freiwilligen Verdunsten derselben krystallisirte Säure $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; die aus einer übersättigten Lösung krystallisirte 1 Mol. Wasser; und endlich die in gewöhnlicher Weise, durch Abkühlen einer heifs bereiteten Lösung, krystallisirte Säure $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Aus den hier und den in unseren früheren Mittheilungen angegebenen Versuchen ergibt sich, daß folgende von der Opiansäure sich ableitende Verbindungen existiren.

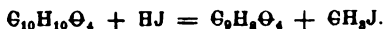
$C_{10}H_{10}O_4$	$C_{10}H_{10}O_5$	$C_{10}H_{10}O_6$
Dimethylnormeconin (gewöhnl. Meconin)	Dimethylnoropiansäure (gewöhnl. Opiansäure)	Dimethylnorhemipinsäure (gewöhnl. Hemipinsäure)
$C_9H_8O_4$	$C_9H_8O_5$	$C_9H_8O_6$
Methylnormeconin	Methylnoropiansäure	Methylnorhemipinsäure
$C_8H_6O_4$	$C_8H_6O_5$	$C_8H_6O_6$
Normeconin	Noropiansäure	Norhemipinsäure
$C_8H_6O_2$	$C_8H_6O_3$	$C_8H_6O_4$
		Methylhypogallussäure
$C_7H_6O_2$	$C_7H_6O_3$	$C_7H_6O_4$
		Hypogallussäure.

Von diesen Körpern sind die folgenden dargestellt worden :

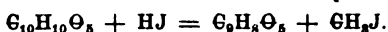
- 1) $C_{10}H_{10}O_4$, $C_{10}H_{10}O_5$ durch die Einwirkung von Kali auf Opiansäure :



- 2) $C_9H_8O_4$ durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure auf Meconin :



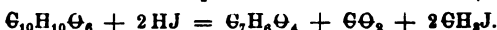
- 3) $C_9H_8O_5$ durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure auf Opiansäure :



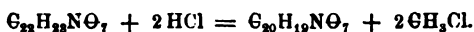
- 4) $C_8H_8O_4$ durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Hemipinsäure :



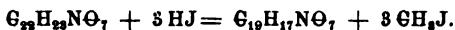
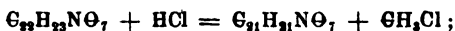
- 5) $C_7H_6O_4$ durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hemipinsäure :



Ein zweiter Theil der Untersuchungen, über welche wir hier in Kürze Mittheilung machen, betrifft die Darstellung und die Eigenschaften einer neuen aus dem Narcotin zu erhaltenden Base. Wird Narcotin 6 bis 8 Tage lang mit starker Chlorwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, so werden 2 Mol. Methylchlorür ausgegeben und die Chlorverbindung der neuen Base gebildet. Die Reaction, welche hierbei statt hat, ist :



Diese Base haben wir als *Methylnornarcotin* benannt; sie bildet ein fast weißes amorphes Pulver, welches in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol etwas löslich ist; es ist leicht löslich in kohlen-saurem Natrium, und auf diese Art kann die neue Base vom Narcotin getrennt werden. Keines ihrer Salze ist krystallisirbar (die Chlorverbindung, das schwefelsaure und das salpetersaure Salz wurden dargestellt). — In unserer ausführlicheren Abhandlung erwähnen wir auch zwei anderer neuer Basen, welche sich von dem Narcotin ableiten; diese sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Sie sind das Dimethylnornarcotin und das Nornarcotin; das erstere bildet sich bei kürzerer Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Narcotin, und das letztere bei der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Narcotin. Diese Reactionen können formulirt werden :



Es existiren also vier Narcotine :

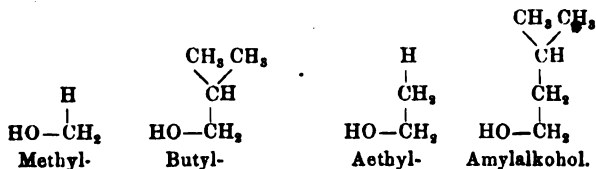
- | | | |
|----|--|--------------------|
| 1) | Gewöhnl. Narcotin o. Trimethylnarcotin | $C_{22}H_{22}NO_7$ |
| 2) | Dimethylnarcotin | $C_{21}H_{21}NO_7$ |
| 3) | Methylnarcotin | $C_{20}H_{19}NO_7$ |
| 4) | Narcotin | $C_{19}H_{17}NO_7$ |

Die Beschreibungen und Eigenschaften der erst-erwähnten neuen Basen werden den Gegenstand einer späteren Mittheilung abgeben.

Ueber die relative Constitution des Gährungs- Butyl- und Amylalkohols;

von *Emil Erlenmeyer*.

Vor einiger Zeit habe ich in der Zeitschrift f. Chemie 1867, S. 117 mitgetheilt, dafs nach meinen Untersuchungen der Gährungsbutylalkohol und der Gährungsamylalkohol nicht, wie man bis dahin angenommen hatte, Normalalkohole sind, sondern zu dem Methyl- resp. Aethylalkohol in folgender constitutionellen Relation stehen :



Ich versprach in jener Mittheilung, die experimentellen Belege in einer ausführlichen Abhandlung zu geben.

Da ich aber die Absicht habe, auch alle Zwischenproducte, welche ich bei meiner Untersuchung erhalten habe,

in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften mit den auf anderem Wege erhaltenen genau zu vergleichen, sowie die übrigen Gährungsalkohole, zumal den Propyl- und Hexylalkohol, erst noch zu studiren, so halte ich es für zweckmäfsig, vorläufig nur den Weg anzugeben, auf welchem ich zu den oben angeführten Resultaten gelangt bin.

Der Gährungsbutylalkohol wurde oxydirt, und er lieferte (neben Essigsäure und anderen, noch zu untersuchenden, nicht sauren Producten) *nicht Normalbuttersäure, sondern Isobuttersäure*, ein Beweis, dafs der Gährungsbutylalkohol nicht Normal- sondern Isobutylalkohol ist.

In Betreff des Gährungsamylalkohols hatte ich zwar schon durch die Untersuchung des Amylens *), welches mit Chlorzink daraus dargestellt war, die Ueberzeugung gewonnen, dafs der Gährungsamylalkohol selbst das Radical Pseudopropyl enthält; weil man aber sagen könnte, durch die heftige Wirkung des Chlorzinks bei hoher Temperatur sei neben der, welche zur Bildung des Amylens erfolgen mufs, noch eine andere Umsetzung der Bestandtheile des Amylalkohols vor sich gegangen, habe ich noch durch einen weniger energischen Procefs Amylen dargestellt.

Wenn man Amyljodür, das auf gewöhnliche Weise aus Gährungsamylalkohol gewonnen ist, mit weingeistigem Kali auf dem Wasserbade behandelt, so bildet sich neben Amyl-äthyläther auch Amylen. Es wird wohl Niemand daran zweifeln, dafs dieses Amylen auf die einfachste Weise entsteht, indem durch das Kalihydrat Jod und Wasserstoff aus dem Amyljodür herausgenommen werden.

Auch dieses Amylen lieferte bei der Oxydation Aceton.

Trotzdem, dafs es nach diesen Erfahrungen kaum mehr in Frage gestellt werden konnte, dafs der Gährungsamyl-

*) Verhandl. d. naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg III, 197.

alkohol in der That nach der obengegebenen Formel constituirt sei, hielt ich es doch für rathsam, noch einen weiteren Beweis dafür aufzusuchen.

Nachdem ich gefunden hatte, dafs der Gährungsbutylalkohol die oben angegebene Constitution besitzt, benutzte ich hierzu die Synthese der Valeriansäure aus dem Butylcyanür. Das aus dem Butyljodür mit Cyankalium dargestellte Valeronitril, welches mit dem aus Leucin durch Oxydation erhaltenen identisch zu sein scheint, wurde mit Kalihydrat in valeriansaures Kali übergeführt. Die daraus abgeschiedene Säure fand ich mit der aus dem Gährungsamylalkohol direct erhaltenen in allen wesentlichen Eigenschaften und in ihren Salzen vollkommen übereinstimmend.

Nur das Eine mufs ich gestehen, ich habe bisher das optische Verhalten meiner künstlichen Valeriansäure zu ermitteln unterlassen, einestheils, weil mir die dazu nöthigen Instrumente nicht zu Gebote standen, anderentheils aber auch, weil ich darauf für die Entscheidung der Frage, ob zwei Substanzen chemisch identisch oder isomer sind, keinen Werth lege und der Meinung bin, dafs die Resultate der bisher angestellten chemischen Experimente vollkommen ausreichend sind, um zu beweisen, dafs der Gährungsamylalkohol nichts anderes ist, als isobutylirter Methyl- oder pseudopropylirter Aethylalkohol.

Ich zweifle deshalb auch keinen Augenblick daran, dafs die von Frankland und Duppa (*Zeitschr. f. Chem.* 1867, 120) beschriebene Isopropessigsäure mit der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol chemisch identisch ist.

Der Vollständigkeit wegen will ich auch aus dem Butylcyanür den Amylalkohol selbst darstellen, sowie die optischen Eigenschaften dieses und aller anderen bisher erhaltenen Producte ermitteln.

Ueber Julin's Chlorkohlenstoff; von *H. Bassett* *).

Im Anfang des Jahres 1864 **) beschrieb Dr. Hugo Müller eine durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Benzol erhaltene Substanz von der Formel C_6Cl_6 , d. i. Benzol, in welchem aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Er wies weiter auf die Wahrscheinlichkeit hin, daß Julin's Chlorkohlenstoff dieselbe rationelle Formel habe, während Berthelot demselben die weniger wahrscheinliche Formel $C_{10}Cl_{10}$ zugeschrieben hatte, wohl weil er durch Einwirkung von Wasserstoff bei Rothglühhitze aus demselben Naphtalin erhalten hatte; aber da Naphtalin sich bekanntlich aus niedrigeren Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen bildet, konnte diese Thatsache nicht als die von Berthelot gegebene Formel beweisend betrachtet werden.

Ich habe einige Versuche mit Julin's Chlorkohlenstoff angestellt, welche zeigen, daß derselbe wirklich C_6Cl_6 ist.

Diese Substanz wurde in der Art dargestellt, daß Chloroformdampf durch eine lange, mit Porcellanstücken gefüllte und bei Hellroth-Glühhitze erhaltene Röhre geleitet wurde. Das resultirende halbfeste Product wurde in dem Wasserbade zur Trockne gebracht, dann mit etwas ziemlich verdünntem Alkohol gekocht, und der Rückstand einmal aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Das Product war bräunlich gefärbt, was sich durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht beseitigen liefs; aber durch Sublimation wurde es vollkommen weiß und durch nochmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten. Es ergab 75,26 pC. Chlor, während sich 74,74 berechnen. — Die so erhaltene Substanz

*) Journal of the chemical society, new series, V, 443.

**) Zeitschr. f. Chem. 1864, S. 40.

ist nur wenig löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform. Man krystallisirt sie am Besten aus einer heissen Mischung von Benzol und Alkohol, aus welcher Lösung sie sich bei dem Abkühlen derselben in farblosen feinen langen Nadeln ausscheidet, welche geschmack- und geruchlos sind. Sie verflüchtigt sich wenig bei 100° , und hat dann einen sehr schwachen eigenthümlichen Geruch. Durch siedende Säuren oder Alkalien, übermangansaures Kali u. s. w. wird sie nicht angegriffen. — Mit dieser Substanz konnte ich eine Probe des von Dr. Müller dargestellten Benzol-Derivates vergleichen, und ich fand zwischen beiden Körpern schlechterdings keinen Unterschied; beide schmelzen bei 231° (corrigirt) und erstarren wieder bei 226° . — Eine Dampfdichte-Bestimmung der aus Chloroform dargestellten Substanz (die Bestimmung wurde wegen des oberhalb 300° liegenden Siedepunktes im Quecksilberdampf ausgeführt) ergab 10,06, während die für C_6Cl_6 sich berechnende Dampfdichte 9,87 ist; beide Zahlen stimmen hinlänglich nahe überein, um zu zeigen, dass dem als Julin's Chlorkohlenstoff bezeichneten Körper diese Formel wirklich zukommt.

Ueber Dissociation;

von Privatdocent Dr. *Alex. Naumann*.

1) *Berechnung der Grösse der Dissociation aus den beobachteten Dampfdichten.*

Für die, verschiedenen Temperaturen zugehörige, Grösse der Dissociation gasförmiger Körper sind die specifischen Gewichte der entstehenden Gasmischungen keine unmittelbar vergleichbaren Ausdrücke. Dagegen ist als solches Grössemaass das, zweckmässig in Procenten anzugebende, Verhältniss

der dissociirten Molecule der ursprünglichen Verbindung zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen zu betrachten. Diese zu suchenden Zahlenwerthe leiten sich aus dem (theoretischen) spec. Gewicht der unzersetzten Verbindung und der beobachteten Dampfdichte der Gasmischung ab.

Ich halte es nicht für überflüssig, Einsicht in die Entwicklung der zu den betreffenden Berechnungen benutzten Formel zu geben, zumal da bezüglich der Dissociationstension vorliegende Zahlen *) geradezu falsch und bezüglich der relativen Menge des Zersetzten aufgeführte Werthe**), wenn sich denselben auch ein Sinn beilegen läßt, doch Das nicht sind, was sie der gewöhnlich üblichen und Deville's eigener Auffassung nach sein sollten. H. Deville ***) bezeichnet nämlich früher mit dem Worte *Dissociationstension* „die relative, mit der ganzen der Einwirkung der Hitze unterworfenen Masse verglichene Menge eines Körpers, welcher sich in seinem eigenen Dampfe zersetzt.“ Später sagt Deville †): „Wenn man das Sieden der vollständigen Zersetzung vergleicht, so würde die Dampfspannung unterhalb des Siedepunkts der Dissociationstension (der theilweisen Zersetzung) entsprechen.“ Deville ††) drückt dem Letzteren gemäß die Dissociationstension in Millimetern Quecksilberhöhe aus. Hat z. B. der Wasserdampf sich theilweise zerlegt, befindet sich also in einem Gefäße Wasserdampf und Knallgas und ist der Gesamtdruck = 760^{mm} , so berechnet Deville den Partialdruck des gebildeten Knallgases und nennt diesen die Dissociationstension des Wasserdampfs bei

*) Deville, Compt. rend. LXIV, 71.

**) Deville, daselbst und Wurtz, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 318.

***) Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 109.

†) Bull. soc. chim. Févr. 1866, p. 115.

††) Siehe auch Ann. Chem. Pharm. CXXI, 46.

der herrschenden Temperatur. Deville *) hat nun in neuester Zeit falsche Zahlen für die, verschiedenen Temperaturen entsprechende, Dissociationstension des Bromwasserstoff-Amylens berechnet. Deville sagt nämlich: „Es sei D die Dampfdichte des Bromwasserstoff-Amylens zwischen 113 und 153° ; d das Mittel zwischen der Dampfdichte des Bromwasserstoffs und derjenigen des Amylens; Δ die von 153 bis 360° regelmäfsig abnehmenden Dampfdichten des Bromwasserstoff-Amylens, wie solche von Wurtz bestimmt worden sind; so hat man für q die dissociirte Gasmenge in diesen verschiedenen Mischungen (on a pour q la masse gazeuse dissociée dans ces mélanges divers):

$$q = \frac{D-\Delta}{D-d} = \frac{5,23-\Delta}{5,23-2,62} = \frac{5,23-\Delta}{2,61}.$$

Es sei Q die Dissociationstension des Gases, so hat man für ihren Werth, da hier $D = 2d$ ist:

$$Q = 760 \cdot \frac{\frac{q}{d}}{\frac{q}{d} + \frac{1-q}{D}} = 760 \cdot \frac{2q}{q+1}.$$

Hierauf stellt Deville die nach beiden Formeln aus den Beobachtungsergebnissen von Wurtz berechneten Zahlenwerthe von q und Q in einer Tabelle zusammen. Wie eine einfache Ueberlegung lehrt, hat die Deville'sche Ableitung von Q aus q nur dann einen Sinn, wenn q das Gewichtsverhältnifs des zersetzten Bromwasserstoff-Amylens (des gebildeten Bromwasserstoffs und Amylens) zu dem gesammten, der Einwirkung der Hitze unterworfenen oder ursprünglich vorhandenen Bromwasserstoff-Amylen, oder, was dasselbe sagt, zu der gesammten Gasmischung vorstellt. Dieses Gewichtsverhältnifs wird aber keineswegs durch die Deville'sche Formel $q = \frac{D-\Delta}{D-d}$, sondern, wie aus der nachher

*) Compt. rend. LXIV, 71.

folgenden Entwicklung hervorgeht, durch die Formel $q = \frac{D-\Delta}{\Delta}$ ausgedrückt. Es sind somit Deville's Zahlen für die Dissociationstension des Bromwasserstoff-Amylens unrichtig. Der Umstand, daß die Deville'sche Formel für q auf die Grenzwerte 0 und 1 paßt, scheint hinreichende Veranlassung gewesen zu sein, dieselbe überhaupt aufzustellen. Will man derselben einen anderweitigen Sinn beilegen, so bezeichnet sie das Verhältniß des entstandenen Volums von Bromwasserstoff und Amylen zu dem gesammten entstandenen Gasvolum. Deville würde also die richtigen Werthe für die Dissociationstension des Bromwasserstoff-Amylens erhalten haben, wenn er einfach seine Werthe von q mit 760 multiplicirt hätte. In gleicher Weise kann die von Wurtz *) aus der für 314° stattfindenden Dampfdichte 2,98 des Bromwasserstoff-Amylens berechnete Procentzahl 86,2 nur Volumprocente der Zersetzungsproducte Amylen und Bromwasserstoff bezogen auf das Gesamtvolum der entstandenen Gasmischung bezeichnen, und nicht, wie man glauben könnte, Gewichtsprocente. Für letztere würde sich aus der beobachteten Dampfdichte 2,98 unter gleichzeitiger Zugrundelegung der von Wurtz benutzten theoretischen Dampfdichte 5,24 die Zahl 75,83 ergeben, wie die jetzt zu entwickelnde Formel lehrt.

Das theoretische spec. Gewicht eines dissociationsfähigen Körpers sei $d = \frac{m}{28,94}$, wo m das Moleculargewicht vorstellt. Bei der Dissociation zerfalle ein Molecul in a Molecule, so ist die Dampfdichte der Mischung der Zersetzungsproducte $\frac{d}{a}$. Es seien nun $x + y$ Molecule der ursprünglichen Verbindung einer gewissen Temperatur ausgesetzt worden, x seien

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 318.

unzersetzt, y zersetzt in $a y$ Molecule der Zersetzungsproducte; so ist das spec. Gewicht der gesammten Gasmischung:

$$D = \frac{(x + y) d}{x + ay},$$

woraus

$$x (d-D) = y (aD-d) \text{ und } \frac{y}{x} = \frac{d-D}{aD-d}.$$

Folglich ist das Verhältniß der dissociirten Molecule zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen:

$$\frac{y}{x + y} = \frac{d-D}{(a-1)D}. \quad (1)$$

Hieraus erhält man die Zahl der dissociirten Molecule der ursprünglichen Verbindung in Procenten der ursprünglich vorhandenen, wenn man die Zahl der letzteren $x + y = 100$ setzt, alsdann wird $y = p$ und Gleichung (1) geht über in:

$$\frac{p}{100} = \frac{d-D}{(a-1)D},$$

wonach

$$p = \frac{100 (d-D)}{(a-1)D}. \quad (2)$$

Für $a = 2$ erhält diese Formel die Gestalt:

$$p = \frac{100 (d-D)}{D}. \quad (3)$$

D ist durch den Versuch festzustellen.

Nach dieser Formel sind für die folgenden Tabellen die den beigefügten Temperaturen und Dampfdichten entsprechenden Procenttheile der zersetzten Verbindung berechnet. Um die Uebersicht über den Verlauf der Dissociation zu erleichtern, ist in einer ferneren Columne der bei steigender Temperatur erfolgende Zuwachs der Zersetzung auf eine Temperaturerhöhung von 10^0 bezogen.

Die mir bekannten dissociationsfähigen Körper, für welche die Zusammensetzung des Moleculs unzweifelhaft ist und zugleich Dampfdichtebestimmungen für verschiedene,

innerhalb der Grenzen der Dissociation liegende Temperaturen vorliegen, sind :

1) *Bromwasserstoff-Amylen*, $C_5H_{10} \cdot HBr$. — Wurtz *) hat nachgewiesen, „dafs dieser Körper bei 40, 50, 60° oberhalb seines Siedepunkts die normale Dampfdichte zeigt, während bei noch höherer Temperatur die Dampfdichte kleiner wird, bis sie nur noch die Hälfte der normalen beträgt.“ Bei der beim Erkalten eintretenden Wiedervereinigung der Bestandtheile bleibt etwas Bromwasserstoff unverbunden, „als Zeuge für die Zersetzung.“ Später hat Wurtz **) gezeigt, dafs beim Zusammenbringen von Amylen und Bromwasserstoff in einem geeigneten Apparat zwischen 120 und 130°, wo Bromwasserstoff-Amylen noch normale Dampfdichte zeigt, eine beträchtlich gröfsere Temperaturerhöhung des Gasgemenges eintritt, als zwischen 215 und 225°, wo die Dampfdichte des Bromwasserstoff-Amylens auf theilweise Zersetzung hindeutet. Dieses Ergebnifs weist darauf hin, dafs zwischen den letzteren Temperaturen eine weniger vollständige Verbindung der gemischten Gase stattgefunden hat, als zwischen den ersteren niederen. Es zerfällt sonach das Bromwasserstoff-Amylen unzweifelhaft bei steigender Temperatur allmählig in Amylen und Bromwasserstoff. Es folgen nachstehend die Wurtz'schen Beobachtungswerthe sammt den daraus abgeleiteten Zahlen. Das Bromwasserstoff-Amylen siedet bei 113°. Die theoretische Dampfdichte ist 5,22. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Amylen und Bromwasserstoff, $\frac{5,22}{2} = 2,61$.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 315, 1865.

**) Compt. rend. LXII, 1182 und Ann. Chem. Pharm. CXL, 171.

Temperatur (corrig.)	Dampfdichte	Procentheile der Zersetzung	Zuwachs an Procent- theilen d. Zersetzung für 10° Temperatur- erhöhung
152°	5,37		
155,8	5,18		
160,5	5,32		
165	5,14	1,6	
171,2	5,16		
173,1	5,18		
183,3	5,15	1,4	
185,5	5,12	2	7,7
193,2	4,84	7,9	
195,5	4,66	12	9,2
205,2	4,39	18,9	
215	4,12	26,7	8
225	4,69 3,68 } 4,18		4,5
236,5	3,83	36,3	
248	3,30	58,2	19
262,5	3,09	68,9	7,4
272	3,11		
295	3,19		1,2
305,3	3,19		
314	2,98	75,1	
319,2	2,88	81,2	11,7
360	2,61	100	4,6

2) *Jodwasserstoff-Amylen*, C_5H_{10} . HJ. — Dieser Körper zeigt nach den Untersuchungen von Wurtz ähnliches Verhalten wie der vorhergehende. Nur kann derselbe oberhalb seines Siedepunkts gar nicht Gasform annehmen, ohne theilweise Zersetzung zu erleiden. Es liegen von Wurtz zweimal je drei Dampfdichtebestimmungen vor. Die zuerst aufgeführten sind die später *), die drei letzten die früher **) veröffentlichten. Das Jodwasserstoff-Amylen siedet bei 130°. Die theoretische Dampfdichte ist 6,84. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Amylen und Jodwasserstoff, $\frac{6,84}{2} = 3,42$.

*) Compt. rend. LXII, 1182, 1866 u. Chem. Centralbl. 1866, 588.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 314, Anmerkung.

Temperatur	Dampfdichte	Procenttheile der Zersetzung	Zuwachs an Procenttheilen d. Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
143°	6,05	13,1	1,4
153,5	5,97	14,6	1,2
168	5,88	16,3	
160	5,73	19,4	
210	4,66	46,8	5,5
262	4,38	56,2	1,8

3) *Phosphorchlorid*, PCl_5 , unterliegt der Dissociation, indem es in Phosphorchlorür und Chlor zerfällt. Nach Versuchen von Wanklyn und Robinson *) geht bei der Diffusion des von Phosphorchlorid gelieferten Dampfs in Kohlensäuregas freies Chlor in dieses über und das in dem Kolben Rückständige enthält Phosphorchlorür. Neuerdings erkannte H. Deville **), dafs der von Phosphorchlorid gelieferte Dampf gelbgrün ist, also freies Chlor enthält, während nach allen Analogieen der Dampf des Phosphorchlorids farblos sein sollte. Dabei sah man die Farbe des Chlors sich allmählig mit steigender Temperatur mehr und mehr entwickeln. Die folgenden, von Cahours ***) ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zeigen, dafs auch dieser Körper oberhalb seines Siedepunkts nicht Gasform annehmen kann, ohne dissociirt zu werden. Neuere Bestimmungen, welche Cahours †) bei 170 und 172° ausgeführt hat, ergaben Zahlen, die, wenn auch beträchtlich gröfser als die früher bei 182 und 185° erhaltenen, doch noch weit entfernt von den der

*) Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 110 u. 111, Anmerk. u. Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1863, 39.

**) Compt. rend. LXII, 1157, 1866; Chem. Centralbl. 1866, 586; Ann. Chem. Pharm. CXLI, 47.

***) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1847 u. 1848, 364.

†) Ann. Chem. Pharm. CXLI, 42.

normalen Dampfdichte entsprechenden sind. Dieselben sind bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden. Das Phosphorchlorid siedet bei 160 bis 165°. Die theoretische Dampfdichte ist 7,2. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Phosphorchlorür und Chlor, $\frac{7,2}{2} = 3,6$.

Temperatur	Dampfdichte	Procentheile der Zersetzung	Zuwachs an Procentheilen d. Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
182°	5,08	41,7	3,25
190	4,99	44,3	4,2
200	4,85	48,5	6,3
230	4,30	67,4	6,3
250	4	80	3,1
274	3,84	87,5	6,2
288	3,67	96,2	0,9
289	3,69		
300	3,65	97,3	

4) *Schwefelsäurehydrat*, SH_2O_4 . — Nach Wanklyn und Robinson *) geht bei der Diffusion des von Schwefelsäurehydrat gelieferten Dampfs in atmosphärische Luft vorzugsweise leichter Wasser Dampf weg und das in dem Kolben Rückständige besteht dann aus Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure. Auch hier ist die untere Temperaturgrenze der Dissociation nicht bekannt, weil, wie die nachfolgenden, von Bineau **) ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zeigen, oberhalb des Siedepunkts der Dampf schon theilweise zersetzt ist. Die theoretische Dampfdichte des Schwefelsäurehydrats ist 3,386. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, wasserfreie Schwefelsäure und Wasser, $\frac{3,386}{2} = 1,693$.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 110 u. 111, Anmerk. u. Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1863, 38.

**) Ann. Chem. Pharm. LX, 161.

Temperatur	Dampfdichte	Procenttheile der Zersetzung	Zuwachs an Procenttheilen d. Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
332°	2,50	35,4	12,2
345	2,24	51,2	4,3
365	2,12	59,7	5
416	1,69	100,3	
498	1,68		

Aus einer vergleichenden Betrachtung der, Temperaturerhöhungen von je 10° entsprechenden, Zuwachse der Zersetzung läßt sich der Schluss ziehen, daß der Temperaturumfang der Dissociation, d. i. der Temperaturabstand des Beginns und der Vollendung derselben für verschiedene Körper verschieden groß ist. Ueber den Verlauf der Dissociation aber, wie die Zersetzung für denselben Körper mit der Temperatur vorschreite, darüber läßt sich bei den verhältnißmäßig wenigen vorliegenden Beobachtungswerthen und bei der nicht großen Zuverlässigkeit der einzelnen Dampfdichtebestimmungen *) noch kein sicheres Urtheil abgeben. Die Ergebnisse nachfolgender Betrachtungen weisen zwar darauf hin, daß die Zersetzung nicht genau proportional den Temperaturunterschieden zunehmen kann, aber die bis jetzt noch unvollkommenen Versuchswerthe reichen nicht aus, um dieß mit Sicherheit erkennen zu lassen. Anderweitige Beziehungen und mehrfache Anwendung in obigen Tabellen verzeichneter Werthe werden sich in der Folge ergeben, wo ich gemäß der auf Grund der mechanischen Wärmetheorie erwachsenen Moleculartheorie der Gase die Beziehungen, welche zwischen den bei der Dissociation in Betracht kom-

*) Wurtz : Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 317; man vergleiche auch in obiger Tabelle für Jodwasserstoff-Amylen die von Wurtz bei verschiedenen Versuchsreihen für 160° und 168° gefundenen Werthe.

menden Gröfsen zwischen den Temperaturen des Beginns und der Vollendung der Dissociation und der eigentlichen Zersetzungstemperatur statthaben, entwickelt, ferner das Verhältnifs der Temperaturumfänge der Dissociation verschiedener Körper abgeleitet und über den Verlauf der Dissociation Andeutungen gegeben habe.

2) *Eigentliche Zersetzungstemperatur dissociationsfähiger Körper.*

Für gasförmige Körper wenigstens ist die lebendige Kraft der Atombewegungen, unabhängig *) von der Natur der Atome, der absoluten Temperatur proportional. An den Hinweis auf die Nothwendigkeit, die Bewegungen der Atome innerhalb des Molecüls als in Schwingungen bestehend aufzufassen, knüpfte ich früher **) die Folgerung : „dafs jede Verbindung durch Hitze zersetzbar sein mufs, indem bei fortwährender Vermehrung der lebendigen Kraft der Atombewegung und damit verbundener Vergröfserung der Schwingungsweite die anziehenden Kräfte von einer gewissen Grenze ab nicht mehr im Stande sein werden, die betreffenden Atome innerhalb der Sphäre des Molecüls zurückzuhalten.“

Diese Grenze ist durch die Zersetzungstemperatur bezeichnet, und es bietet uns die mit der letzteren gegebene lebendige Kraft der Atombewegungen einen Anhalt zur Beurtheilung des Widerstands, welchen verschiedene Körper zersetzenden Einflüssen entgegenstellen, zur Beurtheilung der Stärke, mit welcher die Bestandtheile verschiedener Verbindungen sich anziehen, da bei alleiniger Einwirkung der Wärme der störende Einfluss anderer Körper ausgeschlossen ist.

*) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 271 u. 284, 1867.

**) Dasselbst CXLII, 286.

Bis jetzt sind Temperaturen, bei welchen Molecule in einzelne elementare Atome zerfallen, nicht ermittelt. Für Quecksilber und Cadmium liegen dieselben unterhalb der Temperaturen, bei welchen man ihre Dampfdichten untersucht hat, da aus letzteren hervorgeht, dafs für beide Körper das Atom zugleich auch das Molecul bildet.

Bei den gewöhnlich unter dem Namen der Dissociationserscheinungen zusammengefafsten Vorgängen findet ein Zerfallen des Moleculs in zwei oder mehrere Atomgruppen statt, die ihrerseits die Fähigkeit besitzen, als Molecule zu bestehen. Und zwar nimmt dieses Zerfallen mit steigender Temperatur zu, so dafs es den Anschein hat, als ob von einer ganz bestimmten Zersetzungstemperatur nicht die Rede sein könne. L. Pfaunder hat jedoch jüngst — auf Grund der von Clausius in seiner Abhandlung *) : „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“ entwickelten Lehren, die durch die seitherige Ausbildung der mechanischen Wärmetheorie fortwährende Bestätigung gefunden haben, — der von Clausius **) gegebenen Erklärung des Vorgangs der Verdampfung eine Theorie der Dissociationserscheinungen nachgebildet, welche von letzteren in folgender Weise Rechenschaft giebt ***).

„So lange die Verbindung noch gar nicht zersetzt ist, haben alle Molecule die Zusammensetzung A B. Sie bewegen sich geradlinig fort. Aufserdem bewegen sich die Bestandtheile dieser Molecule gegeneinander. Diese Bewegung der Bestandtheile ist aber (so wenig wie die geradlinige) nicht bei allen Moleculen gleich grofs; denn wäre sie es auch in einem gegebenen Momente, so könnte sie es in Folge der

*) Pogg. Ann. C, 353 ff.

**) Dasselbst C, 361.

***) Dasselbst CXXXI, 60, 1867.

Zusammenstöße und der Stöße an die Wände nicht bleiben. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur gleich groß und in bestimmtem Verhältniß zur lebendigen Kraft der geradlinigen Bewegung der Molecule. In den einzelnen Moleculen muß sie aber bald größer bald kleiner sein. Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft beider Bewegungen. Es kann daher kommen, daß die Steigerung der Inneren Bewegung bei jenen Moleculen, bei denen sie im Momente schon sehr groß ist, so groß wird, daß sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile A und B führt. Diese Trennung kann unmöglich alle Molecule *zugleich* ergreifen, sondern muß bei jenen zuerst eintreten, bei denen die innere Bewegung größer ist als bei den übrigen. Diese getrennten Bestandtheile, welche nun selbst freie Molecule geworden sind, folgen von nun an ebenfalls der geradlinigen Bewegung. Inzwischen hat eine neue Anzahl bisher unzersetzter Molecule jenes Maximum innerer Bewegung erreicht, in Folge deren sie zerfallen. Diefes wird in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl treffen und die Menge der gespaltenen Molecule fortwährend vermehren. Diese werden sich aber zum Theil wieder begegnen. Nicht alle sich begegnenden gespaltenen Molecule können sich wieder vereinigen, sondern nur solche, deren Bewegungszustände derartig sind, daß aus diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine größere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mußten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur muß folglich die Vermehrung der freien Theilmolecule so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraums wieder vereinigenden Molecule so groß geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkt an herrscht dann *Gleichgewicht* zwischen den Zersetzungen und Verbin-

dungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so muß die Anzahl der sich spaltenden Molecule größer, zugleich die der sich wieder vereinigenden Molecule zunächst kleiner werden. Das Gleichgewicht kann erst dann wieder hergestellt sein, wenn die Anzahl der im freien Zustand befindlichen Molecule A und B so groß geworden ist, daß sich wiederum eben so viele verbinden, als sich zersetzen. Steigt die Temperatur immer höher, so muß endlich ein Zeitpunkt kommen, wo alle Molecule sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Momente endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritt der vollständigen Zersetzung.“

Es drückt Dasjenige, was wir Temperatur nennen, die dem Bewegungszustand der Molecule entsprechende mittlere lebendige Kraft aus und bezeichnet zugleich den mittleren Bewegungszustand der Atome, da die lebendige Kraft der Atombewegungen zu derjenigen der Molecularbewegungen, wie schon Clausius *) gezeigt hat, in einem constanten Verhältniß steht, als welches ich **) das Verhältniß von $n : 3$ erkannt habe, wo n die Anzahl der das Molecule zusammensetzenden Atome bezeichnet. Zum Unterschied von dieser Mitteltemperatur möge die der lebendigen Kraft der augenblicklichen Bewegung eines einzelnen Molecules entsprechende Temperatur *Moleculartemperatur* heißen, die der lebendigen Kraft der Bewegungen der einzelnen Bestandtheile des Molecules innerhalb der Sphäre des letzteren entsprechende Temperatur sei durch *Atomtemperatur* bezeichnet. Befänden sich einerseits alle Molecule untereinander und andererseits die Atome aller Molecule in gleichen, d. h. gleiche lebendige Kraft darstellenden Bewegungszuständen, so wären sowohl alle Moleculartempera-

*) Pogg. Ann. C, 855, 1857.

**) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 271.

turen, als auch alle Atomtemperaturen gleich der Mitteltemperatur. In Wirklichkeit sind aber in Folge des Anstossens der Molecule die Temperaturen der einzelnen Molecule unter sich und diejenigen der Atome verschiedener Molecule unter einander verschieden; beide schwanken, je nach der Zahl und Stärke der Molecularstöße, bis zu merklich weiteren oder engeren Grenzen um die Mitteltemperatur, so daß diese einerseits das Mittel der Moleculartemperaturen und andererseits dasjenige der Atomtemperaturen ausdrückt.

Es ist nun die eigentliche Zersetzungstemperatur diejenige Atomtemperatur, welche gerade den Bewegungszustand der Bestandtheile eines Moleculs ausdrückt, bei welchem das in Folge der lebendigen Kraft der Atomschwingungen herrschende Streben zu zerfallen und der in der gegenseitigen Anziehung der Atome liegende Widerstand gegen Zersetzung gerade im Gleichgewicht stehen. Beim Ueberschreiten derselben tritt ein Zerfallen des Moleculs in solche Bestandtheile ein, welchen bei den geänderten Verhältnissen die Fähigkeit als Molecule zu bestehen zukommt. *Es ist somit nach der angeführten Pfaunder'schen Theorie der Dissociation die Zersetzungstemperatur auch für dissociationsfähige Körper ein ganz bestimmter Temperaturpunkt.*

Wie weiter unten gezeigt wird, ergeben sich annähernd folgende Zersetzungstemperaturen *) :

	t	T
für Phosphorchlorid	200°	478
für Bromwasserstoff-Amylen	244°	517
für Schwefelsäurehydrat	345°	618.

Da nach den absoluten Zersetzungstemperaturen sich die Widerstände gegen Zersetzung bemessen lassen, so sind die Anziehungen zwischen Phosphorchlorür und Chlor kleiner

*) Durch t sind hier und in der Folge Temperaturgrade nach Celsius, durch T absolute, d. h. von -273° C. an gezählte Temperaturen bezeichnet.

als diejenigen zwischen Amylen und Bromwasserstoff und diese wiederum kleiner als diejenigen zwischen Schwefelsäureanhydrid und Wasser.

3) *Beziehungen zwischen den Temperaturen des Beginns und der Vollendung der Dissociation und der Zersetzungstemperatur.*

Würden nur die Atome eines Körpers sich innerhalb des Moleculs bewegen, die Molecule selbst aber sich in Ruhe befinden, d. h. die Moleculartemperaturen gleich Null sein; so würden die Atomtemperaturen aller Molecule mit einander übereinstimmen, und es müßten bei der, den Atomen aller Molecule dann gleichzeitig zukommenden, Zersetzungstemperatur Beginn und Vollendung der Zersetzung zusammenfallen, der Temperaturumfang der Dissociation wäre gleich Null. Die den Moleculen zukommende fortschreitende Bewegung führt aber ein häufiges Zusammenstoßen *) derselben und dadurch in der von Pfaunder ausgeführten Weise Aenderungen der Atomtemperaturen mit sich, in Folge deren schon unterhalb der eigentlichen Zersetzungstemperatur letztere von einem Theil der Atome erreicht wird, also theilweise Zersetzung eintritt, und andererseits oberhalb derselben theilweises Herabdrücken der Atomtemperaturen der Bestandtheile unter die Zersetzungstemperatur. also theilweise Wiedervereinigung statthat. Möglicherweise ist für einzelne Molecule die Schwankung in der Atomtemperatur eine sehr große. Hier soll jedoch immer nur von dem merkbaren Temperaturumfang der Dissociation die Rede sein, welcher sich von dem durch Dampfdichtebestimmungen nach-

*) O. E. Meyer berechnet z. B., daß jedes der die Luft zusammensetzenden Molecule bei 0° in einer Secunde etwa 3000 millionenmal mit anderen zusammenstößt (Pogg. Ann. CXXV, 597, 1865).

weisbaren Beginn der Zersetzung bis zu der gleicherweise nachweisbaren Vollendung derselben erstreckt.

Als Ursache der Dissociationserscheinungen wurde das Zusammenstoßen der Molecule erkannt. Die Veranlassung zur Dissociation wird deshalb für verschiedene Körper um so größer sein, d. h. die Dissociation wird um so weiter unterhalb der Zersetzungstemperatur beginnen, je stärker und je häufiger die Molecularstöße sind; und eben so wird, wenn die Mitteltemperatur die Zersetzungstemperatur überschreitet, um so mehr Veranlassung zur Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte gegeben sein, d. h. die obere Temperaturgrenze der Dissociation wird um so weiter von der Zersetzungstemperatur abstehen, je stärker und häufiger die Molecularstöße sind. Der Temperaturumfang der Dissociation wird also für verschiedene Körper mit der Stärke und Zahl der Molecularstöße im Verhältniß stehen, welche unter sonst vergleichbaren Umständen erfolgen. Betrachten wir nun ein und dasselbe Gas, aber bei verschiedenen absoluten Temperaturen T' und T'' , so wird der Umfang w der größten merklichen Schwankung der einzelnen Atomtemperaturen um die Mitteltemperatur gleichfalls um so größer sein, je stärker und häufiger die Molecularstöße sind. Bedeutet s die durch die lebendige Kraft der Molecule ausgedrückte Stärke und z die Zahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Molecularstöße, so ist

$$\frac{w'}{w''} = \frac{s'}{s''} \cdot \frac{z'}{z''}$$

Die Zahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Zusammenstöße hängt ihrerseits wiederum ab sowohl von der mittleren Geschwindigkeit u der Molecule, als von der Anzahl N der in der Volumeinheit enthaltenen Molecule. (Der Querschnitt der Molecule *desselben* Körpers darf als für verschiedene

Temperaturen gleich groß angenommen werden und deshalb unberücksichtigt bleiben.) Man hat daher

$$\frac{z'}{z''} = \frac{u'}{u''} \cdot \frac{N'}{N''}.$$

Die Einsetzung dieses Werthes von $\frac{z'}{z''}$ in vorige Gleichung ergibt

$$\frac{w'}{w''} = \frac{s'}{s''} \cdot \frac{u'}{u''} \cdot \frac{N'}{N''}. \quad (4)$$

Da die mittleren lebendigen Kräfte der Molecularbewegungen sich wie die absoluten Temperaturen verhalten, d. h. da

$$\frac{mu'^2}{mu''^2} = \frac{T'}{T''},$$

so ist zunächst

$$\frac{s'}{s''} = \frac{T'}{T''}$$

und ferner

$$\frac{u'}{u''} = \frac{\sqrt{T'}}{\sqrt{T''}}.$$

Die Anzahl N der in der Volumeinheit enthaltenen Molecule wird durch Temperatur und Druck p folgendermaßen bestimmt

$$\frac{N'}{N''} = \frac{p'}{p''} \cdot \frac{T''}{T'}.$$

Setzt man alle diese Werthe in Gleichung (4) ein, so erhält man

$$\frac{w'}{w''} = \frac{T'}{T''} \cdot \frac{\sqrt{T'}}{\sqrt{T''}} \cdot \frac{p'T''}{p''T'} = \frac{p'\sqrt{T'}}{p''\sqrt{T''}}. \quad (5)$$

Die größten Atomtemperaturschwankungen desselben Gases um verschiedene Mitteltemperaturen verhalten sich also wie die Quadratwurzeln aus diesen (absoluten) Mitteltemperaturen und wie die Drucke. Um nun die Beziehung der Zersetzungstemperatur zu den Temperaturen des Beginns und

der Vollendung der Dissociation zu ermitteln, wollen wir unter T die (absolute) Zersetzungstemperatur, unter T' die Temperatur des Beginns, unter T'' diejenige der Vollendung der Dissociation verstehen. Fällt die Mitteltemperatur mit der unteren Temperaturgrenze der Dissociation zusammen, so werden Atomtemperaturen nach oben gerade bis zur Zersetzungstemperatur hinaufreichen, d. h.

$$T - T' = \frac{w'}{2}.$$

Hat die Mitteltemperatur die obere Temperaturgrenze der Dissociation erreicht, so werden Atomtemperaturen nach unten gerade bis zur Zersetzungstemperatur zurückgehen, d. h.

$$T'' - T = \frac{w''}{2}.$$

Daraus folgt unter Berücksichtigung von Gleichung (5)

$$\frac{T - T'}{T'' - T} = \frac{w'}{w''} = \frac{p'\sqrt{T'}}{p''\sqrt{T''}},$$

woraus

$$T = \frac{p'T''\sqrt{T'} + p''T'\sqrt{T''}}{p'\sqrt{T'} + p''\sqrt{T''}}. \quad (6)$$

Für die nach dem Verfahren von Dumas ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ist es zulässig, $p' = p''$ zu setzen, man hat dann

$$\frac{T - T'}{T'' - T} = \frac{\sqrt{T'}}{\sqrt{T''}}$$

und statt Gleichung (6)

$$T = \frac{T'\sqrt{T''} + T''\sqrt{T'}}{\sqrt{T'} + \sqrt{T''}}. \quad (7)$$

Es ist somit durch die Gleichung (6) beziehungsweise (7) der Zusammenhang der Zersetzungstemperatur mit den Temperaturen des Beginns und der Vollendung der Dissociation gegeben. Die Gleichung (7) ist den ausgeführten Berech-

nungen zu Grunde gelegt worden, einmal weil meistens die Angabe des Drucks, unter welchem ein Gas bei dem Versuche stand, fehlt und nur die auf 0° reducirten Werthe der Dampfdichten aufgeführt sind, und zum andern weil die den Dampfdichtebestimmungen besonders der dissociationsfähigen Körper ohnehin anhaftenden Ungenauigkeiten die Vernachlässigung der jedenfalls geringen Druckverschiedenheiten rechtfertigt.

Es läßt sich aber die Zersetzungstemperatur noch anderweitig bestimmen. Unter der einfachsten und wahrscheinlichsten Voraussetzung, daß bei jeder Mitteltemperatur gleiche Abweichungen in den Atomtemperaturen einerseits nach oben andererseits nach unten für eine gleiche Anzahl von Moleculen statthaben, werden auch bei der Zersetzungstemperatur gleich viel Molecule in ihren Atomtemperaturen nach oben wie nach unten ausweichen; die ersteren sind zerfallen, die letzteren unzersetzt oder wieder vereinigt. Die Anzahl der dissociirten Molecule wird also bei der Zersetzungstemperatur die Hälfte der ursprünglich vorhandenen sein. *Es ist mithin die Zersetzungstemperatur zugleich auch diejenige Temperatur, welche 50 Procentheile der Zersetzung zeigt.* Ist diese Temperatur nicht unmittelbar beobachtet, so läßt sie sich durch Interpolation aus den zunächst liegenden ableiten, wofür man bei geringen in Betracht kommenden Temperaturunterschieden die Zersetzung als dem Temperaturzuwachs proportional annehmen darf.

Von den vier oben aufgeführten Körpern ist *Bromwasserstoff-Amylen* der einzige, für welchen die drei Temperaturen, die Temperatur des Beginns, die Temperatur der Vollendung der Zersetzung und die Zersetzungstemperatur durch den Versuch bestimmbar sind. Doch reichen die von Wurtz gegebenen Zahlen nicht aus, um dieselben genau festzustellen. Was den Beginn anlangt, so findet sich in

oberer Tabelle schon für $155,8^{\circ}$ dieselbe Dampfdichte, die sich für 173° wiederholt, zum Beweis, daß die Versuchsfehler es nicht gestatten, den Beginn der Dissociation unzweifelhaft festzustellen. Aus den für $236,5$ und 248° stattfindenden Dissociationsgrößen berechnet sich die Temperatur, bei welcher dieselbe 50 pC. beträgt, d. h. die Zersetzungstemperatur, zu etwa 244° . Die Dissociation ist bei 360° vollendet, ob aber nicht schon früher, ist fraglich, da zwischen 319 und 360° , also für einen Temperaturumfang von 40° , keine Bestimmung vorliegt. Die Versuchsergebnisse sind also leider zu unvollständig, um mit den vorhinigen Ergebnissen theoretischer Betrachtungen entscheidend verglichen werden zu können. Unter der Annahme, daß der Beginn der Dissociation auf 170° , die Zersetzungstemperatur auf 244° falle, also $T' = 443$, $T = 517$ sei, berechnet sich nach Gleichung (7) $T'' = 603$; es wäre demnach die Dissociation bei 330° vollendet. Der Temperaturumfang der Dissociation betrüge dann $330 - 170 = 160^{\circ}$ und es läge die Temperatur des Beginns der Dissociation um 74° tiefer, diejenige der Vollendung derselben um 86° höher als die Temperatur der halbvollendeten Spaltung, d. h. als die Zersetzungstemperatur. Es geht hieraus hervor, daß oberhalb der Zersetzungstemperatur die Zuwächse der Zersetzung kleiner sind als für gleiche und entsprechende Temperaturunterschiede unterhalb derselben, worauf auch die Versuchsergebnisse im Ganzen hinweisen.

*Für *Jodwasserstoff-Amylen* reichen die Versuchsergebnisse weder zur Bestimmung der Anfangstemperatur noch der Endtemperatur der Dissociation aus; auch die Zersetzungstemperatur ist nicht genau genug angezeigt.

Dagegen setzen für *Phosphorchlorid* die Versuchsergebnisse die Zersetzungstemperatur auf nahezu 200° , die Temperatur der vollendeten Dissociation auf etwa 300° . Es wäre

also $T = 473$ und $T'' = 573$. Hieraus berechnet sich nach Gleichung (7) $T' = 390$. Es beginnt mithin die Dissociation bei 117° , bei einer Temperatur, die noch um 45° unter dem Siedepunkt des Phosphorchlorids liegt. Der Temperaturumfang der Dissociation beträgt 183° . Die Anfangstemperatur liegt um 83° tiefer, die Endtemperatur um 100° höher als die Zersetzungstemperatur.

Für *Schwefelsäurehydrat* liegt nach den Versuchen die Zersetzungstemperatur bei etwa 345° . Die Zersetzung ist bei 416° schon vollendet; es fehlt jedoch an Versuchen, um darüber zu entscheiden, ob die Vollendung nicht schon früher eingetreten ist. Jedenfalls ist aber der Temperaturumfang der Dissociation für Schwefelsäurehydrat geringer als für Bromwasserstoff-Amylen und Phosphorchlorid.

Endlich möchte ich für künftig anzustellende Dampf-dichtebestimmungen dissociationsfähiger Körper noch besonders darauf hinweisen, daß nach Gleichung (5) die größten Schwankungen der Atomtemperaturen um die Mitteltemperaturen und ferner auch nach Gleichung (6) die Anfangstemperatur und Endtemperatur der Dissociation vom Druck abhängen. *Bei wachsendem Druck rücken die Dissociationsgrenzen weiter auseinander und umgekehrt, während die Zersetzungstemperatur eine constante ist und vom Druck nicht merklich beeinflusst wird.*

4) *Temperaturumfang der Dissociation für verschiedene Körper.*

Verschiedene dissociationsfähige Körper befinden sich bei den bezüglichen Zersetzungstemperaturen in unzweifelhaft gleichen Verhältnissen. Nehmen wir vorläufig solche verschiedene Körper an, deren Molecule aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehen, so wird, wie im vorigen Abschnitt schon ausgeführt wurde, die Dissociation um so weiter un-

terhalb der Zersetzungstemperatur beginnen und um so weiter oberhalb derselben aufhören, d. h. der Temperaturumfang der Dissociation wird um so gröfser sein, je stärker und je häufiger bei der Zersetzungstemperatur die Molecularstöße sind. Es ist dabei nur vorausgesetzt, dafs innerhalb des Temperaturumfangs der Dissociation in entsprechenden Abständen von den Zersetzungstemperaturen das Verhältnifs von Stärke und Zahl der Molecularstöße für dieselben verglichenen Körper dasselbe bleibe, wie bei der Zersetzungstemperatur. Ist nun auch die Anzahl der die Molecule verschiedener Körper zusammensetzenden Atome verschieden, so ist, da bei gleicher Temperatur allen einzelnen Atomen gleiche lebendige Kraft zukommt und mithin bei Erhöhung der Atomtemperatur alle einzelnen Atome gleichviel lebendige Kraft in Anspruch nehmen, die unter sonst gleichen Umständen erfolgende Aenderung der Atomtemperatur und somit auch der dadurch bedingte Temperaturumfang der Dissociation der Anzahl der das Molecul zusammensetzenden Atome umgekehrt proportional. Es stelle h den Temperaturumfang der Dissociation, d. h. den Temperaturabstand vom Beginn der Dissociation bis zur Vollendung derselben vor, s die Stärke, z die Anzahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Molecularstöße, n die Anzahl der das Molecul zusammensetzenden Atome; so ist also

$$\frac{h'}{h''} = \frac{s'}{s''} \cdot \frac{z'}{z''} \cdot \frac{n''}{n'}$$

Die Zahl der Stöße ist ihrerseits von drei Factoren abhängig: von der Geschwindigkeit u der Molecule, von der Anzahl N der in der Volumeinheit enthaltenen Molecule und endlich, wie eine einfache Erwägung leicht darthut, vom Quadrate des Querschnittes der kugelförmig vorgestellten Molecule, welches, da hier nur Verhältnisse und nicht die abso-

luten Werthe in Betracht kommen, durch die vierte Potenz des Molecularhalbmessers r bezeichnet sei; d. h. also

$$\frac{z'}{z''} = \frac{u'}{u''} \cdot \frac{N'}{N''} \cdot \frac{r'^4}{r''^4}.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von $\frac{z'}{z''}$ in die vorige Gleichung ergibt sich

$$\frac{h'}{h''} = \frac{s'}{s''} \cdot \frac{u'}{u''} \cdot \frac{N'}{N''} \cdot \frac{r'^4}{r''^4} \cdot \frac{n''}{n'} \quad (8)$$

Die lebendige Kraft der Molecularbewegungen ist aber für alle Gase bei derselben Temperatur gleich groß und sonst der absoluten Temperatur proportional, oder

$$\frac{m'u'^2}{m''u''^2} = \frac{T'}{T''},$$

wo m das Moleculargewicht und T' und T'' absolute Zersetzungstemperaturen bezeichnen. Es ist daher zunächst

$$\frac{s'}{s''} = \frac{T'}{T''}$$

und ferner

$$\frac{u'}{u''} = \frac{\sqrt{T'm''}}{\sqrt{T'm'}}$$

Auch ist, wenn p den Druck bezeichnet,

$$\frac{N'}{N''} = \frac{p'T''}{p''T'}.$$

Setzt man diese Werthe in Gleichung (8) ein, so erhält man

$$\frac{h'}{h''} = \frac{n''p'r'^4\sqrt{T'm''}}{n'p''r''^4\sqrt{T'm'}} \quad (9)$$

Es ist also der Temperaturumfang der Dissociation proportional dem Druck, der vierten Potenz des Molecularhalbmessers, der Quadratwurzel aus der absoluten Zersetzungstemperatur und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Moleculargewicht, der Anzahl der das Molecul zusammensetzenden Atome. Für dissociationsfähige Körper ist mit der atomistischen Zusammensetzung auch das Gewichtsverhältniß der Molecule bekannt, der Druck leicht zu

ermitteln, die Zersetzungstemperaturen sind diejenigen, welche 50 Procenttheile zersetzt zeigen, und lassen sich auch nach Gleichung (6) oder (7) aus den Temperaturen des Beginnes und der Vollendung der Dissociation ableiten. Dagegen haben wir über die Querschnittsverhältnisse der Molecule noch keine Kenntnifs. Ich habe zwar in einer früheren *) Notiz die Molecularquerschnittsverhältnisse einer gröfseren Zahl von Körpern bestimmt, aber unter ihnen befinden sich nicht die betrachteten dissociationsfähigen, weil deren Reibungscoëfficienten nicht bekannt sind, welche der zur Bestimmung der Querschnittsverhältnisse eingeschlagenen Berechnung zu Grunde liegen. Es ist deshalb ein entscheidender Vergleich der oben abgeleiteten Temperaturumfänge der Dissociation mit Gleichung (9) vorläufig nicht möglich. Doch seien die bis jetzt bekannten einschlagenden Gröfsen übersichtlich zusammengestellt :

	Atomen- zahl	Mole- cular- gew.	Zersetzungs- temperatur		Temperatur- umfang der Dissociation
			absol.		
Schwefelsäurehydrat . .	7	98	345°	618°	unter 140°
Bromwasserstoff-Amylen	17	151	244	517	160
Phosphorchlorid . . .	6	208	200	473	183

Man könnte von diesen Zahlenwerthen gemäfs der Gleichung (9) Gebrauch machen, um rückwärts die Querschnitte der betreffenden Körper mit einander zu vergleichen.

5) Verlauf der Dissociation.

Bezüglich des Verlaufes der Dissociation verzichte ich vorläufig darauf, für die betreffenden Beziehungen den mathematischen Ausdruck zu suchen. Doch will ich das Ergebnifs einer ganz allgemein gehaltenen Betrachtung

*) Ann. Chem. Pharm. V. Supplbd. S. 252.

nicht unerwähnt lassen. Setzt man gleichbleibenden Druck voraus, so sind, wie ohnehin die Zersetzungstemperatur, auch die Temperaturen des Beginnes und der Vollendung der Dissociation ganz bestimmte. Bezüglich der Schwankungen der Atomtemperaturen um die Mitteltemperatur bietet sich als naheliegende, auch mit anderweitigen Erscheinungen in Einklang stehende und von weiteren besonderen Voraussetzungen sich fernhaltende Annahme die, daß geringere Abweichungen in den Atomtemperaturen von einer Mitteltemperatur einer größeren Anzahl von Moleculen, und größere Abweichungen einer geringeren Anzahl von Moleculen zukommen. Es ergibt sich hiernach — wie sich schon durch eine einfache graphische Darstellung nachweisen ließe, deren schriftliche Beschreibung und Auslegung aber immerhin etwas umständlich sein würde —, daß die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zuwachse der Zersetzung von der Temperatur des Beginnes der *Dissociation* an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der *Dissociation* in ähnlicher Weise abnehmen. Es findet diese Abnahme nur in ähnlicher und nicht in gleicher Weise wie die Zunahme statt, weil, wie oben gezeigt wurde, der Abstand der Zersetzungstemperatur von der Endtemperatur der *Dissociation* größer ist, als derjenige von der Anfangstemperatur derselben.

Die in den obigen Tabellen aus den Versuchsergebnissen abgeleiteten Werthe stehen mit diesem Ergebniss theoretischer Betrachtung im Ganzen nicht in Widerspruch. Besonders zeigen die Zahlen der Körper, für welche die umfassendsten Dampfdichtebestimmungen vorliegen, nämlich diejenigen für Phosphorchlorid und die ersten Zweidrittel derjenigen für Bromwasserstoff-Amylen genügende Uebereinstimmung. Einzelnen abweichenden Zahlen ist bei der nicht großen Zu-

verlässigkeit der einschlagenden Dampfdichtebestimmungen, auf welche Ende des ersten Abschnittes näher hingewiesen wurde, kein besonderes Gewicht beizulegen.

Gief sen, September 1867.

Ueber verschiedene Kohlenwasserstoffe in dem Steinkohlentheer;

von *M. Berthelot*.

E r s t e r T h e i l *).

Im Verlauf meiner Untersuchungen über die gegenseitigen Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe bin ich dazu geführt worden, zahlreiche Versuche mit den in dem Steinkohlentheer enthaltenen Producten anzustellen. Ich habe mich namentlich bemüht, unter diesen Producten die Kohlenwasserstoffe aufzusuchen, welche aus den gegenseitigen Einwirkungen des Benzins, des Aethylens, des Formens resultiren, so wie die in hoher Temperatur sich bildenden Condensationsderivate dieser Verbindungen; ich wollte dadurch meine ersten Arbeiten controliren und die Thatsachen und die daraus abgeleiteten Theorien einer unabhängigen Prüfung unterwerfen. Diese Untersuchungen hatten mich nämlich einerseits dazu geführt, gewisse durch die Theorie vorausgesehene aber bis jetzt in dem Steinkohlentheer noch nicht beobachtet gewesene Kohlenwasserstoffe zu erkennen, wie das Styrolen und das Naphtalinhydrür; andererseits mußte ich aufs Neue die Darstellung gewisser bestrittener Kohlenwasserstoffe untersuchen, wie des Cymens, oder ungenügend

*) Compt. rend. LXV, 465.

bekannter, wie des Anthracens. Endlich haben dieselben Untersuchungen mich dahin gebracht, bis jetzt unbekannte Kohlenwasserstoffe zu entdecken, wie das Fluoren und namentlich das Acenaphten, welches von dem Gesichtspunkte der allgemeinen Theorie aus betrachtet große Wichtigkeit besitzt, wie auch auf Grund davon, daß es auch synthetisch, durch die Vereinigung des Naphtalins und des Aethylens, darstellbar ist. Ich will hier ein Resumé meiner Versuche geben *).

I) *Styrolen*, $C_{10}H_8$. — Das Styrolen, das Naphtalinhydrür und das Benzin sind Kohlenwasserstoffe, welche mit dem Acetylen isomer sind, und sie können direct durch Umwandlung desselben erhalten werden; da nun der Steinkohlentheer bekanntlich Benzin enthält, so vermuthete ich, daß er auch Styrolen enthalte. Diese Vermuthung ist durch den Versuch bestätigt worden. Um das Styrolen zu gewinnen, muß man die Steinkohlentheer-Oele bearbeiten, bevor sie der in der Industrie gebräuchlichen Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure unterworfen sind. Man wandelt das Styrolen zu Metastyrolen um und stellt es dann aus diesem durch die Einwirkung der Wärme wieder her, unter Befolgung eines in meiner ausführlicheren Abhandlung beschriebenen Verfahrens. Ich habe auf diese Art das Styrolen rein erhalten, mit den charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche diesem bemerkenswerthen Kohlenwasserstoff eigenthümlich sind.

II) *Cymen*, $C_{10}H_{14}$. — Die Bildung des Styrolens beruht auf der polymeren Condensation des Acetylen, oder einfacher auf der gegenseitigen Einwirkung von freiem Benzin und freiem Acetylen, wodurch zuerst Styrolen und dann durch

*) Ausführlicheres über diese Untersuchungen findet sich im September- und Octoberheft der *Annales de Chimie et de Physique*

eine Aufeinanderfolge unregelmäßiger Verbindungen, welche ich bereits dargelegt habe, Naphtalin und Anthracen entstehen. An eine analoge Theorie: die der Einwirkung des Formens im Entstehungszustand auf das Benzin im Entstehungszustand während der trockenen Destillation, und im Einklang mit meinen Versuchen, knüpft sich die Bildung der Homologen des Benzins in dem Steinkohlentheer: des Toluens, des Xylens und des Cumolens. Dieselbe Theorie zeigt noch das Cymen oder Tetramethylbenzin an.

Bis auf die neueste Zeit erschien das Vorhandensein des Cymens in dem Steinkohlentheer nicht als zweifelhaft, und man hatte selbst dem unter diesem Namen bezeichneten Körper einen Siedepunkt, welcher nahe bei 170° liege, beigelegt. Doch sind die Ansichten der Chemiker über diese Frage ganz kürzlich durch die mit bemerkenswerther Genauigkeit ausgeführten Arbeiten von Beilstein und Kögler abgeändert worden. Diese Arbeiten haben nämlich festgestellt, daß der gegen 166° flüchtige, in dem Steinkohlentheer enthaltene Kohlenwasserstoff mit dem Cumolen $C_{12}H_{12}$ identisch ist. Den genannten Chemikern gelang es nicht, einen anderen Kohlenwasserstoff aus dieser Reihe mit höherem Aequivalentgewicht zu isoliren.

Indessen ist das Cymen doch in dem Steinkohlentheer vorhanden. Es ist mir gelungen, es zu isoliren, in der Art, daß ich außer fractionirten Destillationen noch die Fällung des Naphtalins, mit welchem es gemischt ist, in Anwendung brachte. Es ist eine gegen 180° siedende Flüssigkeit, welche zu Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom u. s. w. das den Kohlenwasserstoffen der Benzinreihe gewöhnliche Verhalten zeigt. Zur Feststellung seiner Constitution habe ich das von mir entdeckte allgemeine Reductionsverfahren mittelst Jodwasserstoffsäure benutzt. Ich habe das Cymen mit 80 Theilen gesättigter Lösung von Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt;

es wandelte sich fast vollständig zu, zwischen 155 und 160° siedendem Decylenhydrür $C_{20}H_{22}$ um :



Diese vollständige Umwandlung unterscheidet das Tetramethylbenzin von den metameren Kohlenwasserstoffen, wie dem Aethylxylen, dem Propyltoluen u. s. w., welche nur theilweise zu Decylenhydrür umgewandelt werden würden, während ein anderer Theil sich unter Bildung der zwei gesättigten Hydrüre spalten würde, die den zwei erzeugenden Kohlenwasserstoffen entsprechen.

III) *Naphtalinhydrür* $C_{20}H_{10}$. — Noch andere Körper werden durch die Theorie der gegenseitigen Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe, unter einander und mit dem Wasserstoff, vorausgesehen, und dieselben finden sich in der That in dem Steinkohlentheer; ich meine die von den unvollständigen Kohlenwasserstoffen — dem Naphtalin, dem Acenaphten, dem Anthracen z. B. — sich ableitenden Hydrüre. Ich will hier specieller die Hydrüre des Naphtalins besprechen.

Wird das Naphtalin der gemäßigten Einwirkung wasserstoffzuführender Agentien, und speciell der der Jodwasserstoffsäure, unterworfen, oder auch den auf einander folgenden Einwirkungen von Kalium und von Wasser, so wandelt es sich zu dem Hydrür $C_{20}H_{10}$ um :



Das Vorhandensein dieses Hydrürs in dem Steinkohlentheer kann also vorausgesehen werden. Es läßt sich auch insofern voraussehen, als dieser Kohlenwasserstoff ein Polymeres des Acetylens vorstellt.

Es ist mir in der That gelungen, dasselbe Naphtalinhydrür aus dem Steinkohlentheer zu gewinnen, unter Befolgung desselben Verfahrens, wie es für das Cymen angewendet worden war, aber indem ich die schweren Oele bearbeitete. Dieser Kohlenwasserstoff siedet gegen 205°;

er ist eine stark und unangenehm riechende Flüssigkeit, löslich in rauchender Salpetersäure, in rauchender und selbst in gewöhnlicher Schwefelsäure; er wird durch Brom angegriffen, durch eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure nicht gefällt. Seine ausgezeichnetste Eigenschaft ist die folgende: in einem zugeschmolzenen Glasrohr zum Rothglühen erhitzt regenerirt er Naphtalin.

Nach den von mir gemachten Erfahrungen habe ich Grund zu der Annahme, dafs die schweren Steinkohlentheeröle noch ein anderes flüssiges *Naphtalinhydrür* $C_{20}H_{12}$ enthalten, welches dem Naphtalinperchlorür entspricht; ferner ein flüssiges und gegen 260° siedendes *Acenaphtenhydrür* $C_{24}H_{12}$, ein flüssiges und gegen 285° siedendes *Anthracenhydrür* $C_{28}H_{14}$, u. a.

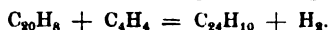
IV. *Fluoren*. — Das Fluoren ist ein neuer krystallisirter Kohlenwasserstoff, welcher sich bei den Rectificationen der schweren Oele ausscheidet. Ich beschreibe in meiner ausführlicheren Abhandlung die Darstellung dieser Verbindung. Das Fluoren ist ein schöner weifser, blätteriger krystallinischer Körper, welcher prächtig violett fluorescirt und süßlich und reizend riecht. Es schmilzt bei 113° und siedet bei 305° , welche Zahlen eine ganz bestimmte Verschiedenheit zwischen dem Fluoren und allen bekannten Kohlenwasserstoffen feststellen. Es ist ziemlich löslich in siedendem Alkohol, aber nur wenig löslich in kaltem. Die Analysen ergaben 93,5 bis 94 pC. Kohlenstoff und 6,5 bis 6,2 pC. Wasserstoff, d. h. nahezu dieselben Zahlen, wie für die meisten der bei hoher Temperatur gebildeten Kohlenwasserstoffe; auch wage ich es noch nicht, dem Fluoren eine Formel beizulegen. Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod, Kalium wirken auf es in derselben Weise ein, wie auf die anderen festen derartigen Kohlenwasserstoffe. — Die schwefelsaure Lösung ist fast farblos, wenn die Säure rein ist;

aber die geringste Spur einer salpetrigen Verbindung färbt sie grün, und eine etwas merklichere Menge violett. Ich habe mich davon überzeugt, daß die grünen, blauen oder violetten Färbungen, welche die schwefelsauren Lösungen verschiedener bei hoher Temperatur entstandener Kohlenwasserstoffe zeigen, auf der Anwesenheit einer Spur salpetriger Verbindungen beruhen.

Das Fluoren bildet mit der Pikrinsäure eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende, in Steinkohlentheeröl leicht lösliche, durch Alkohol sehr leicht zersetzbare Verbindung. Mit Fritzsche's neuem Reagens, welches nitrirtes Anthracen enthält, bildet das Fluoren charakteristische rhombische Täfelchen, deren Farbe gelb mit einer bräunlichen Nuancirung ist, die sich aber kastanienbraun gefärbt zeigen, wenn man sie durch den Rand hindurch unter dem Mikroskop betrachtet. — Das Fluoren scheint mir ein Kohlenwasserstoff von einiger Wichtigkeit zu sein; es bildet sich bei der Zersetzung des Retens durch die Hitze, zugleich mit Anthracen, und bei einigen anderen bei hoher Temperatur vor sich gehenden Reactionen.

Zweiter Theil*).

V) *Acenaphten* (Acetylnaphtalin), $C_{24}H_{10}$. — Das Acenaphten ist ein schöner krystallisirter Kohlenwasserstoff, welchen ich in dem Steinkohlentheer entdeckt habe und den ich auch synthetisch durch die Einwirkung des freien Naphtalins auf das Aethylen bei Rothglühhitze gebildet habe :



Das Acenaphten entsteht auch, aber in Folge secundärer Reactionen welche sich von der vorhergehenden ableiten,

*) Compt. rend. LXV, 507.

bei der Einwirkung des Benzins auf das Aethylen und auf das Acetylen.

Ich werde in meiner ausführlicheren Abhandlung den Gang beschreiben, welchen ich für die Darstellung des Acenaphtens aus dem Steinkohlentheer befolgt habe. Die Formel des Acenaphtens wurde festgestellt auf Grund der Analyse desselben und der seiner Pikrinsäure-Verbindung $C_{24}H_{10}$, $C_{19}H_5(NO_4)_3O_2$. Es bildet schöne farblose glänzende, nadelförmige und abgeplattete Prismen, welche an beiden Enden durch eine doppelte Zuschärfung begrenzt sind; ihre Länge erreicht manchmal 8 bis 10 Centimeter. Der Geruch dieses Körpers ist dem des Naphtalins ähnlich, aber schwächer und weniger aromatisch. Sein spec. Gewicht ist für den festen sowohl als auch für den geschmolzenen Zustand größer als das des Wassers bei derselben Temperatur. Sein Schmelzpunkt liegt bei 93° , und sein Siedepunkt zwischen 284 und 285° . Es ist sehr löslich in siedendem Alkohol; aber die erkaltete Lösung enthält nur noch Ein Hundertstel ihres Gewichtes an Acenaphten gelöst.

Es verbindet sich mit Pikrinsäure unter Bildung schöner orangefarbener Nadeln, welche der Verbindung der Chromsäure mit Chlorkalium ähnlich aussehen und deren Formel oben angegeben ist.

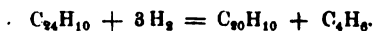
Rauchende und selbst gewöhnliche Schwefelsäure lösen das Acenaphten unter Bildung einer gepaarten Säure, deren Salze äußerst löslich in Wasser sind. Mit rauchender Salpetersäure habe ich das zweifach-nitrierte Acenaphten $C_{24}H_8(NO_4)_2$ erhalten, welches in feinen gelben Nadeln krystallisirt und fast unlöslich in Alkohol ist.

Natrium ist ohne Einwirkung auf das geschmolzene Acenaphten. Kalium hingegen wirkt auf das letztere ein, unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der Verbindung $C_{24}H_9K$.

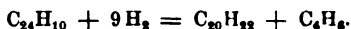
Brom greift das Acenaphten mit Heftigkeit an. Bei Befolgung gewisser Vorsichtsmafsregeln, welche ich in meiner ausführlicheren Abhandlung beschreibe, erhält man ein Bromür $C_{24}H_{10}Br_6$.

Die Einwirkung des Jods ist sehr merkwürdig. Wird dieser Körper mit dem Acenaphten über freiem Feuer oder selbst im Wasserbade erhitzt, so wandelt er es zu einem braunen und zähen Polymeren um. Das Jod wirkt also auf das Acenaphten wie auf das Styrolen und auf verschiedene andere Kohlenwasserstoffe, in einer Weise, welche man der Einwirkung desselben Körpers auf den Schwefel und den Phosphor vergleichen kann.

Jodwasserstoffsäure wirkt auf das Acenaphten schon bei 100° ein, unter Freiwerden von Jod und Bildung eines flüssigen, gegen 270° flüchtigen Kohlenwasserstoffs ($C_{24}H_{12}$?)*. Wird das Acenaphten mit 20 Theilen derselben Wasserstoffsäure auf 280° erhitzt, so bilden sich als Hauptproducte Naphtalinhydrür und Aethylenhydrür :



Sind 80 Theile Jodwasserstoffsäure vorhanden, so wird die Zuführung von Wasserstoff vollständig und man erhält als Hauptproduct Decylenhydrür :



Nach diesen analytischen und synthetischen Resultaten mufs das Acenaphten durch die Formel $C_4H_2(C_{20}H_8)$ ausgedrückt werden. Es ist eine Verbindung von Naphtalin und Acetylen, so wie das Styrolen als eine Verbindung von Benzin und Acetylen, $C_4H_2(C_{12}H_6)$, betrachtet werden kann.

*) Ich habe auch beobachtet, dafs die Jodwasserstoffsäure ihre Wirkung, Wasserstoff zuzuführen, auf eine grofse Zahl bei hoher Temperatur gebildeter Kohlenwasserstoffe schon bei 100° ausübt; aber die Resultate sind hier weniger glatt als bei stärkerem Erhitzen.

Diese Formel zeigt klar, welche Verschiedenheit zwischen dem Acenaphten und dem isomeren Phenyl besteht, welches letztere sich von 2 Moleculen Benzin durch Substitution des Wasserstoffs ableitet und als Formel hat : $C_{12}H_4(C_{12}H_6)$, abgeleitet von $C_{12}H_4(H_2)$. Die oben für das Acenaphten gegebene Formel entspricht auch den Reactionen und der Sättigungscapacität desselben, wie ich dieß in meiner ausführlicheren Abhandlung unter Zugrundelegung einer neuen Theorie der aromatischen Verbindungen nachweise, welche zugleich das Benzin, seine Homologe und Derivate, das Styrolen, das Naphtalin u. a. umfaßt.

VI) *Anthracen*, $C_{28}H_{10}$. — Als Anthracen bezeichne ich einen in folgender Weise erhaltenen Kohlenwasserstoff. Man nimmt die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers in Arbeit, welche weniger flüchtig sind als das Naphtalin, und unterwirft sie der Destillation; man sammelt das von 340° bis zum Siedepunkt des Quecksilbers und etwas darüber Uebergelassene besonders auf. Dieses Product unterwirft man abermals der Destillation, bis das Thermometer 350° zeigt; der Rückstand in der Retorte besteht dann größtentheils aus Anthracen. Diese Masse läßt man 4– bis 5mal aus leichtem Steinkohlentheer-Oel krystallisiren; dann wechselt man das Lösungsmittel und krystallisirt ein einzigesmal aus Alkohol um. Dann sublimirt man den Kohlenwasserstoff in einer Retorte bei einer Temperatur, welche kaum den Schmelzpunkt desselben übersteigt.

Man erhält auf diese Art einen blendend weissen, blätterigen, in rhombischen, oft an den beiden Spitzen abgestumpften und deshalb sechseckig aussehenden Tafeln krystallisirten Kohlenwasserstoff. Wenn er vollkommen rein ist, besitzt er violette Fluorescenz. Sein Erstarrungspunkt liegt

gegen 210° (corrigirt), und sein Siedepunkt sehr nahe dem des Quecksilbers *).

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel $C_{28}H_{10}$; seine Reactionen und seine allgemeinen Eigenschaften sind die des Anthracens von Anderson, und er scheint mir ganz identisch zu sein mit einem kürzlich von Fritzsche untersuchten Kohlenwasserstoff, welcher mit dem neuen Reagens des letzteren Chemikers violett-rosenrothe rhombische Tafeln bildet. Dieselben Tafeln können mit dem von mir aus dem Steinkohlentheer dargestellten Kohlenwasserstoff erhalten werden, aber nur, wenn man die Reinigung desselben bis zum Ende durchführt **). Es ist mir auch in der letzten Zeit gelungen, dieselben Tafeln mit ihrer charakteristischen Farbe sowohl mit dem durch die Zersetzung des Toluens bei hoher Temperatur erhaltenen Anthracen darzustellen, als auch mit dem durch die Einwirkung des Styrolens auf das Benzin gebildeten Kohlenwasserstoff***). Man gelangt dazu, indem man diese Körper durch eine methodische Auf-

*) Meine Versuche machen mich geneigt zu glauben, daß das Anthracen bei Einwirkung der Hitze eine ähnliche Veränderung erleidet, wie sie der Schwefel, der Phosphor, das Styrolen zeigen.

***) Bei den ersten Versuchen, welche ich mit Fritzsche's Reagens und zwar mit einer mir von diesem Chemiker gegebenen Probe desselben angestellt habe, habe ich wiederholt beobachtet, daß Proben von Anthracen, welches bei 210° schmolz und mit den gewöhnlichen Eigenschaften begabt war, blaue Tafeln gaben, was mir einige Zweifel bezüglich der Identität des Anthracens mit Fritzsche's Kohlenwasserstoff einflößte. Aber ich habe seitdem erkannt, daß ein einmaliges Umkrystallisiren meiner Proben ans Alkohol genügt, um einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, welcher violett-rosenrothe Tafeln ohne irgend welche Beimischung giebt.

****) Ich habe auch noch diese Reaction bestätigt gefunden für Anthracen, welches nach Limpricht's Verfahren, durch Zersetzung des gechlorten Toluens mittelst Wasser, dargestellt war.

einanderfolge von Behandlungen reinigt, entsprechend den so eben beschriebenen.

Ich habe geglaubt, mit vollkommen reinem Anthracen die Reactionen und Zuführungen von Wasserstoff mittelst Jodwasserstoffsäure wiederholen zu müssen, welche ich vor einigen Monaten *) mit einem weniger vollständig gereinigten Product ausgeführt hatte. Ich habe genau dieselben Resultate erhalten, nämlich die Bildung der Hydrüre $C_{28}H_{30}$ und $C_{14}H_{16}$. Ich beschreibe in meiner ausführlicheren Abhandlung diese Versuche, wie auch verschiedene andere, welche die Formel und die Constitution des Anthracens zu $C_4H_2(C_{12}H_4[C_{12}H_4])$ vollends feststellen.

Die Anwesenheit des Acenaphtens und des Anthracens in dem Steinkohlentheer, wie auch die synthetische Bildung des Acenaphtens mittelst freien Naphtalins und freien Aethylens und die synthetische Bildung des Anthracens sowohl aus freiem Styrolen und freiem Benzin als aus Toluën allein, geben zahlreiche neue Beweise zur Unterstützung der Gesetze ab, welche ich, als die gegenseitigen und directen Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe beherrschend, ausgesprochen habe. Es ist klar, daß die Reactionen, welche ich als zwischen dem Benzin und dem Aethylen stattfindend beobachtet habe, die Typen einer Menge ähnlicher Reactionen sind, welche zuerst zwischen diesen nämlichen erzeugenden Kohlenwasserstoffen und den ersten Umwandlungsproducten derselben, wie dem Styrolen, dem Naphtalin, dem Phenyl, dem Anthracen, dem Chrysen u. s. w. statthaben, und dann zwischen diesen neuen Kohlenwasserstoffen selbst, welche zwei zu zwei, drei zu drei u. s. w. einwirken. Eine unbegrenzte Zahl bestimmter Kohlenwasserstoffe entsteht successive durch diese methodische Verkettung der nothwendigen Reactionen.

*) Compt. rend. LXIV, 788.

Ueber einige Derivate der Isäthionsäure;

von J. Y. Buchanan *).

Die nachstehenden Versuche sind in der Absicht unternommen worden, von der Isäthionsäure Derivate zu erhalten, welche den schon seit mehreren Jahren bekannten, durch Wurtz entdeckten Derivaten der Milchsäure analog seien. Wurtz hat gefunden, dafs bei Behandlung eines Milchsäuresalzes mit Phosphorsuperchlorid das Chlorür $C_2\left\{\begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \end{smallmatrix}\right. \cdot CO \cdot Cl$ erhalten wird, welches seinerseits bei Behandlung mit absolutem Alkohol den Aether der Chlorpropionsäure $C_2\left\{\begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \end{smallmatrix}\right. \cdot CO \cdot OC_2H_5$ und bei der Behandlung mit Natriumäthylat den Aether der Aethylmilchsäure $C_2\left\{\begin{smallmatrix} H_4 \\ C_2H_5O \end{smallmatrix}\right. \cdot CO \cdot OC_2H_5$ giebt. Durch Behandlung eines Salzes der Isäthionsäure $C_2\left\{\begin{smallmatrix} H_4 \\ HO \end{smallmatrix}\right. \cdot SO_2 \cdot OH$ mit Phosphorsuperchlorid hat Kolbe **) das Chlorür $C_2\left\{\begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \end{smallmatrix}\right. \cdot SO_2 \cdot Cl$ erhalten, und bei Behandlung dieses Körpers mit Wasser die Chloräthylschwefelsäure $C_2\left\{\begin{smallmatrix} H_4 \\ Cl \end{smallmatrix}\right. \cdot SO_2 \cdot OH$. Als Kolbe an der Stelle des Wassers Alkohol einwirken liefs, liefs sich, selbst nach Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100^0 , kein Aether abscheiden.

In der Absicht, Natriumäthylat auf das Chlorür der Chloräthylschwefelsäure einwirken zu lassen, setzte ich zu dem letzteren vollkommen wasserfreien Alkohol, und ich war

*) Compt. rend. LXV, 417.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXII, 87.

erstaunt, eine sehr deutliche Temperaturerhöhung wahrzunehmen. Bei dem Erhitzen dieses Gemisches entwickelte sich viel Chloräthyl, und nach Entfernung des Alkohols durch Destillation und im leeren Raum blieb eine wenig gefärbte, zugleich ätherartig und sauer riechende Flüssigkeit. Es liefs sich diese Flüssigkeit, selbst im leeren Raume, nicht destilliren und die Analysen der von verschiedenen Darstellungen herrührenden Substanz ergaben nur sehr wenig unter einander übereinstimmende Zahlen. Die Resultate stellten diese Flüssigkeit zwischen den Aether und die Chloräthylschwefelsäure. Ich glaube, dafs die Reaction in der folgenden Art vor sich gegangen ist. Es bilden sich zuerst dieser Aether und Chlorwasserstoffsäure; dann wirkt die Chlorwasserstoffsäure auf den überschüssigen Alkohol ein und es bilden sich Wasser und sich entwickelndes Chloräthyl; und dann zersetzt das Wasser den Aether unter theilweiser Wiederbildung von Alkohol und Chloräthylschwefelsäure.

Mischt man diese Flüssigkeit mit Wasser, so erwärmt sich die Mischung und wird stark sauer. Ich habe damit das Kupfersalz und das Kalksalz dargestellt, aber es war mir unmöglich, sie rein zu erhalten; sie scheinen die Eigenschaft zu besitzen, sich selbst im Wasserbade zu zersetzen.

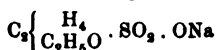
Einwirkung des Natriumäthylats auf das Chlorür der Chloräthylschwefelsäure. — Ich habe das Natriumäthylat stark mit wasserfreiem Alkohol verdünnt auf das Chlorür der Chloräthylschwefelsäure einwirken lassen, bis die Flüssigkeit eine alkalische Reaction angenommen hatte. Es scheidet sich Chlor-natrium in grofser Menge aus; man beseitigt es, indem man die heifse Flüssigkeit durch ein trockenes Filter filtrirt. In dem Filtrat scheiden sich bei dem Erkalten desselben weifse zerfliefsliche, in kaltem absolutem Alkohol wenig lösliche Krystalle aus. Sie sind das Natriumsalz der Aethylisäthionsäure.

Ich habe bei den Analysen zweier Präparate von verschiedenen Darstellungen folgende Zahlen erhalten :

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	26,36	26,21	$C_2 \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ C_2H_6O \end{array} \cdot SO_2 \cdot ONa \right.$ 27,27
H	5,14	5,25	5,11
S	18,88	—	18,18
Na	12,88	—	13,07
O	—	—	36,26
			100,00.

Bei der Darstellung des Chlorürs bilden sich immer, wie dies Kolbe bemerkt hat, kleine Mengen des Chlorürs der Isäthionsäure, welche natürlich auf das Natriumäthylat einwirken, indem sie isäthionsaures Natrium entstehen lassen. Die Anwesenheit des letzteren Körpers ist wahrscheinlich die Ursache davon, daß der gefundene und der berechnete Kohlenstoffgehalt um 1 pC. differiren.

Durch Erhitzen dieses Salzes mit einem großen Ueberschusse sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhielt ich Aethyljodür und eine Säure, von letzterer jedoch eine zu geringe Menge als daß ich mit Bestimmtheit hätte ermitteln können, ob es Isäthionsäure oder Aethylschwefelsäure war.— Gestützt auf diese That- sachen glaube ich mich berechtigt, diesem Körper die Formel



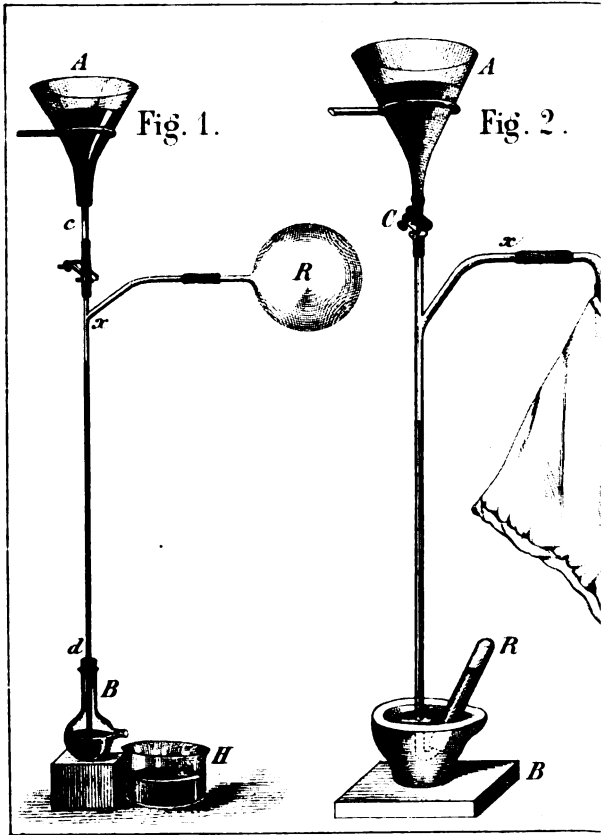
beizulegen. Ich beschäftige mich jetzt mit der weiteren Untersuchung dieser Säure und hoffe nächstens die Resultate derselben mittheilen zu können.

Diese Versuche wurden in dem Laboratorium von Kolbe begonnen, und in dem von Wurtz fortgesetzt.

—•—

Ausgegeben den 21. December 1867.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.



ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND **HERMANN KOPP.**

VI. SUPPLEMENTBAND.

(MIT DREI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1868.

Inhaltsanzeige des VI. Supplementbandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber Oxyaldine und Thialdine; von Hugu Schiff	1
Ueber die Beziehungen zwischen Moleculargewicht und spec. Gewicht elastisch-flüssiger Körper; von Dr. Aug. Horstmann	51
Ueber die Dampfdichte des Schwefelammoniums; von Demselben	74
Untersuchungen über Vanadin; von H. E. Roscoe	77
Ueber die Synthese des Neurins; von A. Wurtz	116
Synthese der Capronsäure; von J. A. Wanklyn und R. Schenk	120
Ueber die Art der Einwirkung der Erdrotation auf die Richtung des Windes; von H. Buff	121
Ueber die Identität des Körpers in der Atmosphäre, welcher Jodkalium zersetzt, mit Ozon; von Th. Andrews	125

Zweites Heft.

Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Verbindungen; von H. Landolt	129
Ueber die Oxydation der organischen Säuren; von M. Berthelot	181
Berechnung gemischter Feldspathe; von R. Bunsen	188
Ueber die Identität des künstlichen und des natürlichen Neurins; von A. Wurtz	197
Ueber Dissociation der Untersalpetersäure; von Privatdocent Dr. Alex. Naumann	203
Ueber Chloranil; von J. Stenhouse	208
Ueber die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäure-Aethyläther; von W. Lossen	220

Ueber die bei hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe; von M. Berthelot	247
Ueber pyrogallussaures Ammoniak; von V. de Luynes und G. Esperandieu	252
Ueber die directe Umwandlung des Aethylenchlorojodids zu Glycol; von Maxwell Simpson	253
Notiz über das Hydracetamid von Schiff; von A. Strecker	255

D r i t t e s H e f t .

Ueber die Verbindungen des Phosphors; von H. Wichelhaus	257
Ueber die Isomerie der Bicarbonensäuren des Aethylens und Aethylidens; von Demselben	281
Ueber die Einschließung des Wasserstoffgases durch Metalle; von Th. Graham	284
Die Wärmeentwicklung bei chemischen Umsetzungen in ihrer Ab- hängigkeit von der Aenderung der Moleculzahl; von Privat- docent Dr. Alex. Naumann	295
Ueber die Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd in Sauer- stoff unter hohem Druck; von E. Frankland	308
Ueber die Dampfspannung des ameisensauren Aethyls und des essigsauren Methyls; von C. W. Dittmar	313
Ueber die künstliche Bildung des Pyridins; von E. Th. Chapman und M. H. Smith	329
Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Ertrags- fähigkeit des Bodens; von W. Schütze	382
Ueber das Ammonium-Amalgam; von H. Landolt	346
Ueber isomere Allyl- und Propylenderivate; von Alphons Oppen- heim , , ,	353
Ueber eine neue Bildungsweise des Resorcins; von Alphons Oppenheim und Georg Vogt	376

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

VI. Supplementbandes erstes Heft.

Ueber Oxyaldine und Thialdine;

von *Hugo Schiff*.

Im ersten Theile meiner Abhandlung über die Producte der Einwirkung der Aldehyde auf organische Basen (Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. III, 343) wurde auch auf das Verhalten der Fettsäure-Aldehyde zu Ammoniak hingewiesen. Es wurde die Existenz des Hydrönanthamids $N^2(C^7H^{14})^3$ dargethan und auf ein ähnliches Derivat des Valerals aufmerksam gemacht. Als Argument für die Existenz dieses Valeralderivates und eines ähnlichen Derivates des Acetaldehyds wurden die Verbindungen $N^5\left\{\begin{smallmatrix} 3 CH \\ 3 C^5H^{10} \end{smallmatrix}\right.$ und $N^5\left\{\begin{smallmatrix} 3 CH \\ 3 C^2H^4 \end{smallmatrix}\right.$ angeführt, welche aus Aldehyd, Blausäure und Ammoniak entstehen und deren Bildung in der Weise aufzufassen wäre, daß zwischen die Aldehydresidua der Hydramide im Momente der Bildung je dreimal die Gruppe $N\left\{CH\right.$ eingeschaltet würde.

Hydracetamid.

Ein Körper von der Zusammensetzung $N^2\left\{\begin{smallmatrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{smallmatrix}\right.$ kann in der That erzeugt werden, wenn man Acetaldehyd bei mitt-

lerer Temperatur allmählig durch Ammoniak zersetzt; aber die Verbindung verändert sich bei der Abscheidung so leicht, daß ich sie bis jetzt nicht vollkommen rein erhalten konnte. Ueberläßt man Aldehyd in überschüssigem, nicht zu concentrirtem weingeistigem Ammoniak gelöst 5 bis 6 Monate in verschlossenen Flaschen bei mittlerer Temperatur sich selbst, so nimmt der Inhalt Orangefarbe und einen eigenthümlichen Geruch nach festem Chlorcyan an. Man destillirt bei 60 bis 70° Weingeist, Acetal, Ammoniak und flüchtige Basen ab, und läßt das letzte Sechstel in flachen Gefäßen bei mittlerer Temperatur verdunsten. Es scheidet sich eine zimmtbraune Masse ab, welche den schon erwähnten Geruch in hohem Mafse besitzt. Man wascht mit kleinen Mengen Aether, und erwärmt die nach etwa 24 Stunden hart und pulverisierbar gewordene Masse mit einer sehr verdünnten Lösung von Kali in absolutem Weingeist, wodurch anhängendes Ammoniak gänzlich entfernt wird. Man scheidet das Kali durch einen Kohlensäurestrom ab, verdunstet im Wasserbade zur Syrupconsistenz und trocknet dann im Vacuo über Schwefelsäure. — Eine Operation wurde auch mit einem Gemenge von Weingeist, Aldehyd, Salpeteräther und Salpetrigäther ausgeführt, wie es bei der Darstellung von Glyoxal als Nebenproduct erhalten wird. Durch einen besonderen Versuch hatte ich mich überzeugt, daß die beiden Salpeteräther unter den gegebenen Verhältnissen wohl Aethylbasen, aber kein dem Hydracetamid ähnliches Product liefern.

Die im Vacuo getrocknete schwammig aufgeblähte Substanz zerfällt leicht zu einem graugelben hygroscopischen amorphen Pulver, welches sich leicht in Wasser und Weingeist löst; die Lösung schmeckt intensiv bitter. Das Pulver ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos, nimmt aber beim Erwärmen einen eigenthümlichen Geruch nach flüchtigen Basen an. Die Analysen lieferten Kohlen- und

Wasserstoffbestimmungen, die sehr wohl mit der Formel $C^6H^{12}N^2$ stimmten, aber bei den Stickstoffbestimmungen zeigten alle Präparate einen mehr oder minder bedeutenden Ausfall, welcher sich aus dem weiter unten Anzuführenden erklären wird.

Das Hydracetamid hat ausgesprochen basische Eigenschaften; die wässrige Lösung ist zwar gegen Lackmus indifferent, aber sie grünt schwach das Malvenpapier. Die ebenfalls amorphen Salze sind in Wasser reichlich, in Weingeist wenig löslich. Das stickstoffreichste Präparat gab ein Sulfat, welches sehr nahe $C^6H^{12}N^2, SH^2O^4$ enthielt. Die Base verbindet sich mit 2 HCl.

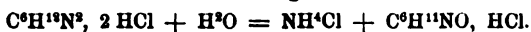
1,708 Grm. des stickstoffreichsten Präparats in Salzsäure gelöst und über Kalistücke verdunstet hielten 1,060 Grm. Säure zurück, während 2 HCl 1,113 Grm. verlangen. Diese Verbindung gab dann im Vacuo über Kalistücke allmählig noch ein Molecul Säure ab. Das Gewicht blieb bei 0,550 bis 0,545 Grm. nahezu constant, aber ein Molecul HCl verlangt für obige Menge der Base 0,556 Grm. Beim Erwärmen im Luftbad erfolgt bei 110° keine weitere Veränderung.

Das Chloroplatinat ist ein körniges oder sandiges Krystallpulver und entspricht der Formel $PtCl^4, 2C^6H^{12}N^2, 2HCl$. Dieses Salz ist nicht in Wasser, wohl aber etwas in Weingeist löslich und verliert schon unter 120° einen Theil der Salzsäure. In verschiedenen Platinsalzen wurde 30,9 bis 32 pC. Platin gefunden, während die Formel 31,1 pC. verlangt. Die Base verbindet sich auch mit den Chloriden von Gold und von Quecksilber. Die Goldverbindung wird in kochendem Wasser theilweise metallisch reducirt. — Das Oxalat ist ein in Wasser lösliches körniges Pulver. Mit Pikrinsäure entsteht ein flockiger gelber Niederschlag.

In einem Falle hatte man das gefällte Chloroplatinat nebst der noch überschüssiges Platinchlorid enthaltenden

Flüssigkeit mehrere Tage bedeckt stehen lassen, um in dieser Weise vielleicht ein deutlich krystallisirtes Chloroplatinat zu erhalten. Es setzten sich in der That kleine glänzende Krystalle ab, welche sich aber als Platinsalmiak auswiesen. In der Meinung, das Chloroplatinat enthalte noch Platinsalmiak, wurde es nun mit der platinhaltigen Lösung ausgekocht und diese letztere setzte jedesmal beim Erkalten krystallisirten Platinsalmiak ab. Auffallend war es hierbei, dafs der ausgekochte Rückstand keinen kleineren, ja in einigen Fällen einen gröfseren Platingehalt ergab.

Der letztere Umstand führte auf die Frage, ob das Ammoniak nicht als Zersetzungsproduct der Base auftrete, und diese Frage mufs nach weiteren Versuchen bejahend beantwortet werden. Ein sorgfältig mittelst Aether-Alkohol gereinigtes Präparat, welches mit schwach erwärmter Kalilauge kein Ammoniak entwickelt, wird theils in Salzsäure, theils in Schwefelsäure gelöst und die Lösungen werden einige Zeit siedend erhalten. Nach einiger Concentration entwickelt sich auf Zusatz von Kali reichlich Ammoniak und zugleich entsteht ein brauner, in der Wärme harzartiger Niederschlag. Aus der schwefelsauren Lösung wurde das Ammoniumsulfat ausserdem krystallisirt erhalten. Es zeigte sich ferner, dafs auch die wässerige Lösung der Base sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Diese Zersetzung findet ihren Ausdruck in der Gleichung :



Diese Zersetzung scheint in geringer Menge schon bei wenig erhöhter Temperatur stattzufinden, und die Base $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{NO}$ war es ohne Zweifel, welche alle Präparate des Hydracetamids verunreinigte. Hierauf deutet der jedesmalige Ausfall an Stickstoff und der Mangel an Salzsäure in dem zweisäurigen Chlorhydrat.

Oxytrialdin.

Die Base $C^6H^{11}NO$, welche wir *Oxytrialdin* nennen wollen, entsteht sehr leicht aus dem Hydracetamid. Dampft man die bei Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Aldehyd entstehende Lösung beim Siedepunkte derselben ein, so findet fast vollständige Umwandlung in die Oxybase statt.

Die Darstellung des Oxytrialdins gelingt sehr leicht, da hierbei keine weitere Vorsicht nöthig ist; man destillirt das Rohproduct der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Aldehyd über freiem Feuer und versetzt die stark concentrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Kalilauge. Da das Oxytrialdin sich in letzterer nicht löst, so wird eine braune harzige Masse abgeschieden, welche man in verdünnter Salzsäure auflöst; diese Lösung wird einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dabei zugleich concentrirt. Man fällt dann aufs Neue durch Kalilauge, löst in Weingeist, fällt das Alkali durch Kohlensäure, concentrirt die weingeistige Lösung und trocknet schliesslich im Vacuo über Schwefelsäure. Die in dieser Weise dargestellte Substanz enthält noch eine geringe Menge Chlorkalium. Die zur Analyse und zur Darstellung des Chloroplatinats dienenden Präparate werden daher nochmals aus Aether-Alkohol gereinigt. Die so behandelte freie Base führte dann zu den folgenden analytischen Resultaten :

	berechnet		gefunden
6 C	72	63,7	63,7 bis 64,1
11 H	11	9,7	9,2 bis 9,6
N	14	12,4	12,9
O	16	14,2	—
	<hr/>	<hr/>	
	113	100,0.	

Im Aeußeren ist das Oxytrialdin der vorher beschriebenen Base sehr ähnlich, nur ist sie von mehr braungelber

Farbe, etwas weniger hygroskopisch, weniger aber immer noch leicht löslich in Wasser, sehr löslich in Weingeist, kaum löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Benzin, mehr in Chloroform. Wässerige Salzsäure entzieht dem Chloroform die darin gelöste Base. Die Salze sind ebenfalls meist in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich.

Das aus der Lösung der Base in absolutem Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Sulfat entspricht der Formel SH^2O^4 , $2 \text{C}^6\text{H}^{11}\text{NO}$.

Die Base mit Salzsäure über Kali verdunstet nimmt 32,1 pC. Säure auf. Die Bildung von $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{NO}$, HCl verlangt 32,3 pC.

Das braunrothe amorphe, in Wasser lösliche Oxalat, dargestellt wie das Sulfat und bei 140° getrocknet, enthält $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{NO}$, $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	47,8	47,2
Wasserstoff	6,4	6,6.

In dem bei 110° getrockneten Chloroplatinat wurden zwischen 30,4 und 31,2 pC. Platin gefunden, während die Formel PtCl^4 , $2 (\text{C}^6\text{H}^{11}\text{NO}, \text{HCl})$ 31 pC. verlangt. Es ist ein flockiger rothbrauner Niederschlag, welcher sich weder in Wasser noch in Weingeist löst.

Die Zusammensetzung der Salze des Oxytrialdins deutet bereits an, dass der Sauerstoff in demselben nicht in der Form enthalten ist, wie in den Ammoniumhydraten. Die organischen Ammoniumhydrate zersetzen sich bei höherer Temperatur leicht in Wasser, Kohlenwasserstoff und ein tertiäres Amin, während das Oxytrialdin sich auch bei 150° nicht wesentlich verändert und sich bei noch höherer Temperatur vollständig zersetzt. Phosphorchlorid wirkt sehr leicht auf die Hydrate ein, während es auf unsere Base beim

Erhitzen nur sehr langsam reagirt. Ein Theil wird verkohlt; unter den wenigen flüssigen Producten findet sich etwas Phosphoroxchlorid und eine kleine Menge einer in kaltem Wasser nicht löslichen chlorhaltigen Substanz ($C^2H^4Cl^2$ oder C^2H^3Cl). Jodwasserstoff löst die Base in der Kälte ohne Veränderung auf. Erhitzt man aber die mäfsig concentrirte und noch etwas überschüssigen Jodwasserstoff enthaltende Lösung, so scheidet sich zuerst Jod und eine flockige Substanz ab, welche sich aber beide alsbald wieder auflösen. Auf Zusatz von Kali fällt dann eine viel Jod enthaltende harzige Substanz, deren Analyse nicht zu übereinstimmenden Resultaten führte.

Um zu einer Ansicht über die Function des Sauerstoffs im Oxytrialdin zu gelangen, muß man zunächst auf das Hydracetamid zurückgehen, aus welchem das Oxytrialdin dadurch entsteht, daß die einwerthige Gruppe NH^2 durch Oxhydril ersetzt wird :



Man kann auch zu einer ähnlichen Formel gelangen, wenn man die Base von dem Aldehydammoniak ableitet. Die Aldehydammoniak sind Körper von schwach basischen Eigenschaften, wie dies namentlich bei den höheren Gliedern hervortritt; so in dem Valerammoniak (H. Strecker, Ann. Chem. Pharm. CXXX, 217) und dem Trioxyamyliden von J. Erdmann (Ann. Chem. Pharm. CXXX, 211), welche beide Verbindungen sich entsprechend den Formeln :

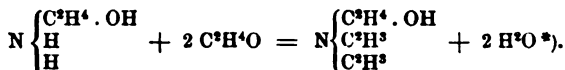


auffassen lassen. Das Acetaldehydammoniak mit der Formel

$N \begin{matrix} \left\{ C^2H^4 \cdot OH \\ H \\ H \end{matrix}$ wäre hiernach das dem Oxyäthylenamin von

Wurtz entsprechende Aethylidenderivat.

Das Oxytrialdin würde sich dann von dem Aldehydammoniak ableiten nach der Gleichung :



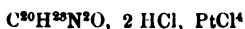
Das Oxytrialdin kann in der That erhalten werden, wenn man eine mit Aldehyd gemengte weingeistige Lösung von Aldehydammoniak in einer verschlossenen Flasche einige Zeit einer Temperatur von etwa 50 bis 60° aussetzt. Bei kleinen Mengen ist die Reaction nach wenigen Stunden beendigt und man kann die Base nach den oben gemachten Angaben abscheiden. Es wurde die auf diese Weise dargestellte freie Base und auch das Chloroplatinat analysirt.

Zersetzung des weingeistigen Aldehydammoniaks.

Die eben beschriebene Bildungsweise des Oxytrialdins führte auf die Untersuchung der Producte, welche wein-

*) Nach dieser Betrachtungsweise wäre die Base als *Didithenylöxyäthylididenamin* aufzufassen. Ich habe zwar früher (Ann. Chem. Pharm. CXL, 116) die Bezeichnung *Vinyl* sowohl für das vom Aethyl als auch für das vom Aldehyd abgeleitete Radical C^2H^3 gebraucht. Es ist aber wohl passender, dem ein- und dreiwertigen Radical $CH^3 \cdot CH$ die Bezeichnung *Vinyl* zu lassen und für das ein- und dreiwertige vom Aldehyd abgeleitete $CH^3 \cdot C$ die Hofmann'sche Bezeichnung *Aethenyl* anzunehmen. Es verhalten sich dann diese Radicale zu einander wie *Allyl*, *Glyceryl* und *Propenyl*, letzteres sowohl ein- als dreiwertig. Hofmann scheint allerdings seine Namen für die von den Alkoholradicalen abgeleiteten normalen Radicale vorgeschlagen zu haben; aber in der Praxis bezeichnet er als Aethenyl den Rückstand des Säureradicals $CH^3 \cdot CO$, also das Radical $(CH^3C)''''$. Wie Vinyl zu Aethenyl verhält sich auch Fusyl (Guthrie) zum Quintenyl Hofmann's. Die von Gerhardt gegebene Bildungsweise des Benzoldiphenyldiamins zeigt bereits, daß die in diesen Basen enthaltenen dreiwertigen Radicale noch dieselbe Constitution besitzen, wie in den entsprechenden Nitrilen, also wie die Derivate der Säureradicalen und nicht wie diejenigen der Alkoholradicalen.

geistiges Aldehydammoniak bei höherer Temperatur liefert. Basen aus Aldehydammoniak sind bereits im Jahre 1857 von Babo und von Heintz und Wislicenus beschrieben worden *). Babo erhitzt die Substanz im geschlossenen Rohre auf 120° und erhält zwei Basen, deren Platinsalze zu den Formeln :



führten. Mit Rücksicht auf diese Chloroplatinate und wohl in der Meinung, die freien Basen seien als Ammoniumhydrate zu betrachten, schlägt Babo für die Basen die Formeln $C^8H^{13}NO$ und $C^{10}H^{15}NO$ vor. Babo fällt das Chloroplatinat der C^8 -Base aus der salzsauren (wohl wässerigen) Lösung, während das Chloroplatinat der C^{10} -Base aus weingeistiger mit Salzsäure versetzter Lösung abgeschieden wurde. Hieraus scheint hervorzugehen, daß die C^{10} -Base als in Wasser nicht oder wenig löslich befunden wurde.

Heintz und Wislicenus zersetzen das Aldehydammoniak in offenen Gefäßen und bei der Temperatur des Wasserbades (90 bis 100°), und obwohl sie unter anderen Bedingungen arbeiteten, obwohl sie bei ihrem Product kleine Verschiedenheiten in den Löslichkeitsverhältnissen wahrnehmen, obwohl sie den Kohlenstoff stets um ein Geringes zu hoch finden; so glauben sie dennoch berechtigt zu sein, die Existenz der C^{10} -Base von Babo leugnen und nur diejenige der C^8 -Base annehmen zu können. Dennoch scheint es mir sehr wahrscheinlich, daß die Base von Heintz und Wislicenus eine geringe Menge der C^{10} -Base enthielt. Daß

*) Ueber Babo's Untersuchungen sind mir nur die Angaben im Jahresbericht 1857, S. 387 und über die Arbeit von Heintz und Wislicenus der Bericht im Supplementband zu Gmelin S. 443 zugänglich.

ihr Product fast ausschliesslich aus der C^8 -Base bestand, liegt daran, dafs sie ohne Druck und bei mäfsiger Temperatur arbeiteten.

Bei 50 bis 60° und bei Gegenwart von Aldehyd und Weingeist entsteht das oben beschriebene Oxytraldin $C^6H^{11}NO$, bei 90 bis 100° hauptsächlich die Base $C^8H^{13}NO$, und oberhalb 100° in verschlossenem Gefäfse erhält man die letztere Base zusammen mit der Base $C^{10}H^{15}NO$. Wenn ich nach meinen Versuchen die Angaben von Babo aufrecht erhalte, so bestätige ich damit zugleich diejenigen von Heintz und Wislicenus, so weit dieselben aus ihren Versuchen hervorgehen. So weit dies nicht der Fall zu sein scheint, widerspreche ich nicht, glaube aber, dafs sie, als unter anderen Bedingungen experimentirend, durchaus nicht im Falle waren, sich ein Urtheil über die nach einer anderen Methode zu erhaltenden Resultate zu bilden. Ich bezeichne die Base $C^8H^{13}NO$, als von vier Moleculen Aldehyd abstammend, als *Oxytetraldin*, und aus ähnlichem Grunde die Base $C^{10}H^{15}NO$ als *Oxyptaldin*.

Oxytetraldin.

Ein verzinnter Bronzedigestor von etwa $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt wurde zur Hälfte mit einem Gemenge von reinem Aldehydammoniak mit dem gleichen Gewicht Weingeist gefüllt und das Gefäfis im Oelbad 24 Stunden lang auf 110 bis 120° erhitzt. Beim Oeffnen entwich eine reichliche Menge Ammoniak, mit welchem auch die braune Flüssigkeit gesättigt war. Der Weingeist wurde im Wasserbade abdestillirt und der syrupöse Rückstand mit verdünnter Kalilauge im Destillirapparat behandelt, so lange noch erhebliche Mengen von Ammoniak übergingen. Auch in diesem Falle enthält das Destillat die schon früher erwähnte stark riechende flüchtige Base. Der braune weiche Rückstand wird mit einer Lösung von Kalium-

carbonat gewaschen und in Weingeist gelöst. Diese Lösung wird mit Kohlensäure behandelt, um alles noch in Lösung befindliche freie Alkali abzuschneiden. Man destillirt den Weingeist ab und behandelt den Rückstand nochmals in gleicher Weise mit Aetheralkohol. Das zum dicken Syrup verdunstete Filtrat bringt man noch warm unter die Luftpumpe über Schwefelsäure. Beim Auspumpen schwillt die Masse schwammig an und läßt sich dann mit dem Glasstab sehr leicht zu einem glänzenden gelbbraunen Pulver zerdrücken. Man behandelt nun wiederholt mit kaltem Wasser, welches nur langsam den gelbbraunen löslichen Antheil auszieht und einen braunen Rückstand läßt.

Die in Wasser lösliche Base ist Oxytetraldin $C^8H^{15}NO$.

	berechnet		Schiff	H. u. W.
8 C	96	69,1	69,3	69,11
13 H	13	9,3	9,2	9,36
N	14	10,1	10,8	10,10
O	16	11,5	—	—
	139	100,0.		

Der von Heintz und Wislicenus gegebenen Beschreibung der Base habe ich nur wenig zuzufügen. Man kann nicht sagen, daß sie in kaltem Wasser nur wenig löslich sei; sie ist allerdings weniger löslich als Oxytrialdin, löst sich aber doch noch in ziemlicher Menge. Die Lösung grünt Malvenpapier schwach und ist auf Lackmus ohne Wirkung. Die Verbindbarkeit mit Kohlensäure kann ebenfalls nicht geradezu verneint werden. Die Base löst sich reichlich in Wasser, durch welches man Kohlensäure streichen läßt, und die Kohlensäure scheint bei gewöhnlicher Temperatur durch die Base gebunden zu werden. Bei schwachem Erwärmen entwickelt sich Gas und ein Theil der Base scheidet sich in Häuten ab, welche sich in der abgekühlten Flüssigkeit nicht wieder auflösen. Die Abschei-

ung war also nicht nur durch die Temperaturerhöhung bewirkt worden.

Das Oxytetraldin verbindet sich direct mit Salzsäuregas ohne Wasserabscheidung. Gegen Jodwasserstoff und gegen Phosphorchlorid verhält es sich ähnlich wie das Oxytrialdin. Das Phosphorchlorid wirkt aber noch schwieriger ein.

Bei der Fällung der weingeistigen Lösung der Base mit weingeistiger Oxalsäure erhielten Heintz und Wislicenus ein Oxalat von der Formel $C^{16}H^{24}N^2O, C^2O^8$ (also dem Chloroplatinat von Babo entsprechend), während sie für ihr Chloroplatinat die Zusammensetzung $PtCl^4, 2 C^8H^{12}NCl$ fanden.

Für das Oxalat, welches ich ebenfalls mit weingeistiger entwässerter Oxalsäure fällte, fand ich eine Zusammensetzung, welche sehr nahe mit der Formel $C^8H^{12}NO, C^2H^2O^4$ übereinstimmt.

	berechnet		gefunden
10 C	120	52,4	51,8
15 H	15	6,6	6,4
N	14	6,2	—
5 O	80	34,8	—
	229	100,0.	

Die Präparate waren bei 140° getrocknet. Das Oxalat ist amorph, hygroscopisch und leicht in Wasser löslich. Die Lösung ist sehr bitter.

Das bei etwa 130° getrocknete Chloroplatinat entspricht der Formel $PtCl^4, 2 C^8H^{14}NOCl$.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	27,9	27,6
Wasserstoff	4,1	4,0
Platin	28,7	28,3.

Heintz und Wislicenus analysirten ein bei 150° getrocknetes Salz. Bei dieser Temperatur aber färbt sich das zimtbraune Salz fast schwarzbraun und verliert Salzsäure. Einem Verlust von einem halben Molecul Salzsäure ent-

spricht im Rückstand 30,3 pC. Platin; gefunden wurden 30,6 pC.

Mit Pikrinsäure bildet die Base eine schön gelbe flockige Verbindung, welche beim Erhitzen langsam abbrennt. Die Base verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid, nicht aber mit den Chloriden von Eisen, Kupfer, Zinn oder mit Ferrocyankalium.

Heintz und Wislicenus nehmen an, die Base werde nach längerem Erhitzen auf 140 bis 160° oder durch Behandlung mit Kali weniger löslich. Ich habe nicht gefunden, daß die Base beim Erwärmen oder durch Kali ihre Löslichkeit einbüßt, so weit nämlich die Base unverändert bleibt. Thatsache ist es aber, daß die Base nach der erwähnten Behandlung ein weniger lösliches Product liefert. Wenn Heintz und Wislicenus noch von der Base als solcher reden und sie also sonst nicht verändert glauben, so liegt diefs daran, daß die Veränderung eine quantitativ unbedeutende ist. Es entwickelt sich nämlich langsam etwas Wasser und Ammoniak, indem ein Theil des Oxytetraldins sich in weniger lösliches Oxytentaldin verwandelt.



Würde die Umwandlung sich über die ganze Masse erstrecken, so würde der Verlust nur etwa 5 pC. betragen. Aber die bei 140 bis 150° häutig aufgetriebene Masse wird nur zum kleineren Theil umgewandelt und die Umwandlung findet vorzugsweise an der Oberfläche der Häute statt. Hier ist also unlöslich Gewordenes mit Löslichem innig gemengt. Behandelt man die Masse nun mit Alkohol oder mit Wasser, so braucht es einige Zeit, bis die halbgeschmolzene Masse sich imbibirt und der lösliche Antheil ausgezogen wird. Für diese Auffassungsweise spricht der Umstand, daß die Lösung viel rascher eintritt, wenn man die Masse in ein feines Pulver verwandelt. Eben so ist wohl die Erscheinung

bei der Einwirkung von Kali zu erklären. Ich habe übrigens gefunden, daß nur durch Erhitzen mit mäsig concentrirtem Kali der Versuch gelingt. Die Lösung erfolgt übrigens hier leichter als nach dem Erhitzen auf 140 bis 150°. Man darf aber dabei den Umstand nicht außer Augen lassen, daß diese Basen in Kalilauge überhaupt nur sehr wenig löslich sind, und daß die in der heißen Lauge erweichte Masse Kali einschließt. Man muß also mehrmals mit Wasser waschen, ehe man zur Beurtheilung der Löslichkeit in reinem Wasser schreitet.

Ich habe bei dieser Gelegenheit gefunden, daß auch Oxytrialdin sich bei höherer Temperatur (160°) theilweise umwandelt. Ich erhielt auf diese Weise Mischproducte mit 67 bis 68 pC. Kohlenstoff, welche außer der C⁶- und der C⁸-Base auch noch einen in Wasser nicht löslichen Theil, also wohl C¹⁰-Base enthielten :



Der Verlust sollte nach diesen Gleichungen 8 bis 9 pC. betragen; da ich aber rasch 4 bis 6 Stunden auf 150 bis 160° erhitzte, so betrug derselbe immer bedeutend mehr.

Oxypentaldin.

Verschiedene Präparate der nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellten Base gaben ziemlich nahe übereinstimmenden Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Stickstoff, als Gas bestimmt, fällt im Allgemeinen bei der angewandten Methode etwas zu hoch aus.

	berechnet		gefunden
10 C	120	72,7	72,6 bis 72,7
15 H	15	9,1	8,9 bis 9,1
N	14	8,5	9,02
O	16	9,7	—
	165	100,0.	

Die Base ist eine glänzende dunkelbraune amorphe Substanz, nicht hygroskopisch und kaum löslich in Wasser, löslich jedoch in Alkohol, in kohlen säurehaltigem Wasser und in den wässerigen Säuren. Geruchlos und von schwach bitterem Geschmack. Chlorwasserstoff verbindet sich direct ohne Wasserabscheidung. Phosphorchlorid wirkt selbst in der Wärme nur wenig ein und es bildet sich dabei das Chlorhydrat der Base, während ein anderer Theil zerstört wird.

Die Salze können durch Zusatz der Säuren zur weingeistigen Lösung der Base als braune amorphe, in Wasser lösliche Substanzen gefällt werden. Ueberschüssiges Wasser entzieht Säure.

Das Pikrat wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats durch Natriumpikrat in gelben Flocken gefällt, welche der Zusammensetzung $C^{10}H^{15}NO$, $C^6H^3(NO^2)^3O$ entsprechen.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	48,7	48,7
Wasserstoff	4,6	5,1.

Das Chloroplatinat ist ein brauner amorpher, in Wasser und in Weingeist nicht löslicher flockiger Niederschlag, welcher bei 140° getrocknet die Formel $PtCl^4$, $2 C^{10}H^{16}NOCl$ hat und bei höherer Temperatur Salzsäure verliert.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	32,4	31,9
Wasserstoff	4,3	4,2
Platin	26,7	26,5 bis 27,03.

Es war wohl noch etwas Chloroplatinat von Oxytetraldin beigemischt.

Das Oxyptaldin kann mit ziemlich concentrirter Kalilauge längere Zeit erhitzt werden, ohne dass eine wesentliche Veränderung eintritt. Ein so behandeltes Präparat ergab:

Kohlenstoff	73,3
Wasserstoff	9,1.

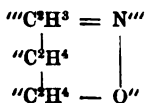
Es hatte also der Kohlenstoff nur um 0,6 pC. zugenommen. Vielleicht geht auch die Aldehydcondensation noch weiter und es sind höhere Condensationen zu erlangen, wenn man das Aldehydammoniak bei 150 bis 160° zersetzt. Auf höhere Condensationen deutet auch der etwas zu niedrig gefundene Wasserstoff der Base, und dies um so mehr, als der Wasserstoff im Allgemeinen etwas zu hoch ausfällt und außerdem noch eine kleine Beimengung von Oxytetraldin (mit 9,35 pC. Wasserstoff) nicht unwahrscheinlich ist. Ich habe in dieser Richtung keine Versuche angestellt. Sollte aber etwa ein Oxyhexaldin darstellbar sein, so ist dasselbe ohne Zweifel ebenfalls unlöslich im Wasser. Man müßte also, um eine schwierige Trennung zu vermeiden, unter Verhältnissen arbeiten, welche einer vollständigen Umwandlung des Aldehydammoniaks in ein einziges höheres Condensationsproduct günstig sind.

Ich will hier noch bemerken, daß ein Gemenge der beschriebenen Basen auch durch Zersetzung des Acetals durch weingeistiges Ammoniak bei höherer Temperatur gewonnen werden kann. Es dienen zu diesen Versuchen die nicht weiter gereinigten Nebenproducte von der Darstellung des Aldehyds.

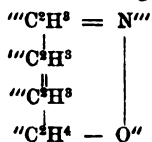
Wir haben weiter oben für das Oxytrialdin die Formel

$$N \begin{cases} C^2H^4.OH \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{cases} \text{ gegeben und diese Base, wie üblich, auf den Ammoniaktypus bezogen. Wollten wir ähnliche Formeln auch für die beiden anderen Oxybasen aufstellen, so bliebe uns nur für das Oxytetraldin die frühere Formel von Heintz und Wislicenus } N(C^2H^3)^4.HO \text{ und demnach für das Oxy- pentaldin die Formel } N(C^2H^3)^4.C^2H^3.O. \text{ Letzteres wäre hiernach eine Art substituirten Aldehydammoniaks. Es ent-}$$

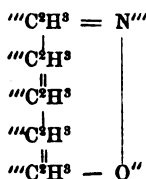
sprechen jedoch diese Formeln dem ganzen Verhalten der Basen durchaus nicht und sie geben außerdem nur über einen Theil der darin enthaltenen Affinivale Rechenhaft. Beachten wir die Resistenz dieser Basen gegen die Einwirkung von sonst energisch wirkenden Reagentien und ihre feste Form bei verhältnißmäßsig niedrigem Moleculargewicht, so hat die Annahme mehr Wahrscheinlichkeit, es werden die bei der Condensation der Aldehydmolecul durch den Austritt von Sauerstoff und Wasserstoff frei gewordenen Affinivale nur zum Theil durch Stickstoff und den zurückgebliebenen Sauerstoff gesättigt, während ein anderer Theil dazu verwendet werde, die Alkoholresidua unter sich zu einem stabileren Complex zusammenzuschweißen. Diese Auffassung würde etwa auf die folgenden Formeln führen :



Oxytrialdin

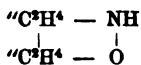
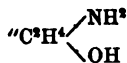


Oxytetraldin



Oxypentaldin.

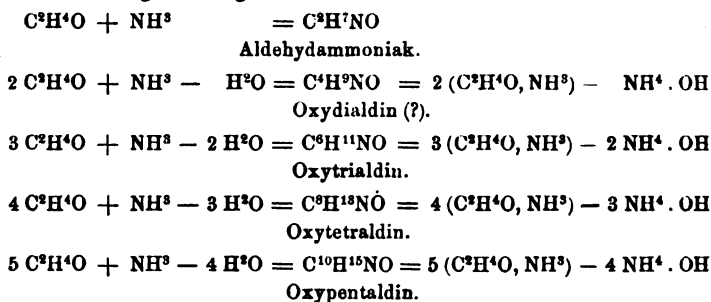
Gehen wir mit dieser Formulierungsweise rückwärts, so gelangen wir zu den beiden vorhergehenden Gliedern :

Oxydialdin
(fehlendes Glied)

Aldehydammoniak.

Mit diesen Formeln erscheinen sämtliche darin figurirende Affinivale als gesättigt, und wir ersehen, dafs der Sauerstoff darin nicht die Function hat, wie in den Ammoniumhydraten. Der Sauerstoff wird auch durch Phosphorchlorid nur sehr schwierig eliminirt, weil er in der Verbindung durch zwei Gruppen festgehalten wird, wovon die eine (der Stickstoff) nur sehr wenig Neigung hat, sich mit dem Chlor des Phosphorchlorids zu verbinden.

Was nun die thatsächlichen Beziehungen dieser Basen zum Aldehyd einerseits und zum Aldehydammoniak andererseits betrifft, so übersehen wir dieselben mittelst der folgenden Formelgleichungen :



Die allgemeine Formel für das aus der Condensation von n Aldehydmoleculen hervorgehende Oxyaldin wäre hier nach $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n+5}\text{NO}$.

In einer vergleichenden Betrachtung der für die Aldehyde aufgestellten Formeln (Ann. Chem. Pharm. CXL, 117) habe ich die früher von Heintz und Wislicenus für das Oxytetraldin angenommene Formel, für den Fall dieselbe als zulässig befunden würde, als die einzige zu Gunsten einer etwaigen Alkoholfunction des Aldehyds sprechende Verbindung zugelassen. Wir können uns nun Betreffs dieses Gegenstands in bestimmterer Weise dahin aussprechen, dafs, wenn auch für die Formulirung der Oxyaldine dreiwertige Radicale C^2H^3 angenommen werden können, diese Annahme doch für den fraglichen Gegenstand keine Argumente abgiebt. Welches nun auch die Constitution der Oxyaldine sein möge, so ist so viel gewifs, dafs sie zum Aldehyd nicht in einer Beziehung stehen, wie etwa die alkoholischen Aminbasen zu den Alkoholen.

Die Annahme der Aethenylgruppe in den Oxyaldinbasen läfst wohl zu, dafs eine derartige Gruppe gelegentlich auch

für die Formulation des Aldehyds benutzt werden kann, aber sie enthält Nichts, was etwa zu Gunsten einer angeblichen Alkoholfunction des Aldehyds zu schliessen berechtigte.

Die flüchtigen Nebenproducte.

Sowohl Babo als auch Heintz und Wislicenus haben bereits die bei der Darstellung obiger Basen als Nebenproduct auftretende flüchtige, penetrant riechende Substanz beobachtet, und Babo hebt noch bestimmter hervor, daß bei der Zersetzung des trockenen Aldehydammoniaks in geschlossener Röhre auch noch ein klares dünnflüssiges, sehr flüchtiges und stark ammoniakalisch riechendes Liquidum auftrete, und daß bei der Destillation des Röhreninhalts bis auf 200° neben Ammoniak auch noch geringe Mengen flüchtiger, dem Dippel'schen Oele ähnlich riechender Basen übergingen. Bei meiner Methode der Zersetzung in weingeistiger Lösung konnte ich natürlich das dünnflüssige Liquidum nicht beobachten. Aber ich habe bereits erwähnt, daß bei der Destillation des Alkohols neben Ammoniak noch Basen übergehen, welche den Geruch des Dippel'schen Oeles, des Chinolins und des etwas verharzten Coniins in hohem Grade besitzen. Weitere geringe Mengen können noch durch Destillation des Rückstands mit Kali gewonnen werden. Alle diese Destillate wurden vereinigt und zur späteren Untersuchung aufbewahrt.

Inzwischen hatte ich beobachtet, daß das Oxytrialdin und das Oxytetraldin beim Sieden mit ziemlich concentrirter Kalilauge dieselben Basen in kleiner Menge auftreten lassen. Destillation der Basen mit unter geringem Wasserzusatz geschmolzenem Kali gab keine günstigen Resultate; bessere wurden mit Natronkalk erzielt, aber auch hier ist die Ausbeute immer nur eine kleine. Alles was ich an Mischproducten besafs, sowie auch die weniger reinen, mit acetal-

haltiger Flüssigkeit bereiteten Basen, im Ganzen etwa 120 Grm., wurden in kleinen Portionen mit Natronkalk destillirt. Hierbei scheidet sich Kohle ab, es entweicht viel Ammoniak und, wie sich später zeigte, geht ein Theil in theerartige und ölige nicht basische Producte über. Alles Flüchtige wurde in Liebig'schen Kugelapparaten in Weingeist condensirt und die weingeistigen Lösungen mit den obigen weingeistigen Destillaten vereinigt.

Die weingeistige Flüssigkeit wurde zunächst mit Salzsäure übersättigt, wobei sie zu einem Brei von Salmiakkrystallen gestand. Der Krystallbrei wurde ausgepresst, der Rückstand noch zweimal mit Alkohol angerührt und die abgepressten Flüssigkeiten mit der ersten vereinigt. Die braungelbe weingeistige Lösung der löslichen Chlorverbindungen wurde zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirt und zuletzt auf dem Wasserbade eingedunstet. Hier zeigten sich nun zunächst die bei der Destillation mit Natronkalk gebildeten theerartigen und öligen Substanzen, welche man mittelst eines Gemenges von Benzin und Aether entfernte. Der gelbe Salzurückstand wurde noch zweimal mit nahezu absolutem Alkohol behandelt und eingedampft, um allen Salmiak wegzuschaffen. Es blieben auf diese Weise etwa 8 bis 10 Grm. eines gelblichen, schwach riechenden, etwas hygroskopischen Gemisches von Chlorverbindungen, welche man in einer kleinen Retorte mit concentrirter Kalilauge zersetzte. Man erwärmte zunächst gelinde im Wasserbade; hier ging schon unterhalb 70 bis 80° ein stark nach festem Chlorcyan und nach Trimethylamin riechender, brennbarer Dampf über, welchen man in Salzsäure auffing. Der Rest ging zwischen 80 und 180° über, nebst etwas Wasserdampf. Die mittlere Portion zeigte vorzugsweise den Geruch nach zersetztem Coniin, und die zuletzt übergehende hatte intensiven Chinolingeruch, zugleich etwas an gewisse Chocolate-

sorten erinnernd. Die ganze Menge des Destillates zwischen 80 und 180° betrug kaum drei Cubikcentimeter. Man schied dieselben durch Wasser in den darin leicht löslichen Antheil und löste den Rest besonders in verdünnter Salzsäure. Die Lösung des flüchtigsten Productes war kaum gefärbt, die zweite wässerige hatte eine gelbe, die dritte salzsaure eine orangegelbe Farbe. Aus jeder der drei Lösungen wurden fractionirt zwei Platinsalze ausgefällt, welche von der flüchtigsten zur weniger flüchtigen Portion in krystallinischer Beschaffenheit und Löslichkeit und Platingehalt abnahmen. Es wurden nämlich folgende Platingehalte gefunden :

1.	2.	3.	4.	5.	6.
38,4	36,5	35,7	34,8	38,4	30,9.

Die Base von Nr. 1, in Anbetracht ihrer Flüchtigkeit, der Brennbarkeit, des charakteristischen Geruches, der krystallinischen Beschaffenheit und der Löslichkeit des Platinsalzes, kann mit größter Wahrscheinlichkeit für *Trimethylamin* gehalten werden. Es verlangt dessen Chloroplatinat 37,4 pC. Platin, und der ersten Fällung war vielleicht noch etwas Chloroplatinat einer primären oder secundären Methylbase oder von Ammoniak beigemischt und dadurch ein erhöhter Platingehalt bedingt. Das Salz Nr. 2 enthielt wohl im Wesentlichen dieselbe Base, und diese ist es wohl auch, welche Babo als klares, sehr flüchtiges ammoniakalisch riechendes Liquidum beobachtete. Die Salze Nr. 3 und 4 waren ohne Zweifel sehr gemengte Producte, in welchen neben einem Theil der Basen 1 und 2, sowie 3 und 4, vielleicht als eigenthümlichen Bestandtheil an *Pyridin* C⁵H⁵N gedacht werden kann, dessen Chloroplatinat 34,74 pC. Platin verlangt. Die Base ist in Wasser löslich und in unserem Falle hätte sie wohl nach der Gleichung :



aus dem Oxytrialdin entstehen können. Dem dabei auf-

tretenden Methylhydrür wäre dann ein Antheil bei der Bildung der flüchtigsten Basen zuzuschreiben, sofern dieselbe aus Trimethylamin besteht.

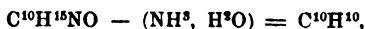
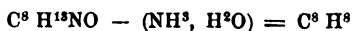
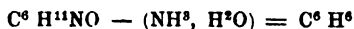
Wenn aus dem Oxytrialdin und dem Oxytetraldin der Sauerstoff als Wasser austritt, so könnten dabei zwei Basen C^6H^9N und $C^8H^{11}N$ entstehen, deren Chloroplatinate 32,9 und 30,3 pC. Platin verlangen würden. Solche Basen und vielleicht auch etwas Chinolin (mit 30 pC. Platin) könnten in den Salzen Nr. 5 und 6 enthalten gewesen sein. Von dem Platinsalz Nr. 5 blieb mir eine geringe Menge (0,317 Grm.) für eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung, und diese ergab Zahlen, welche der Formel des Pikolins C^6H^7N ziemlich nahe kommen :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	24,1	24,0
Wasserstoff	2,8	2,9
Platin	33,1	33,4.

Ich habe diese unvollständigen Resultate hier mitgetheilt, weil bezüglich der Constitution der Basen der Chinolin-, Leukolin- und Pyridin-Reihe bis jetzt noch nichts erkannt ist und Versuche zu deren Synthese nicht vorliegen. Es wäre wohl möglich, dafs die mitgetheilten Notizen hierzu einen Weg eröffnen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs auch die von Baeyer (Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 94) beobachtete flüchtige Base in eine dieser Reihen gehört.

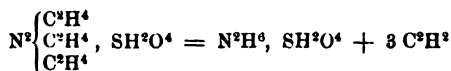
Was die bei der Destillation mit Natronkalk entstehenden theerigen und öligen nicht basischen Producte betrifft, so waren dieselben zu einer eingehenderen Untersuchung nicht einladend. Ich erinnere hier an eine Notiz von Berthelot (Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 256), welcher durch Zersetzung des Aldehyds bei 160° theerartige polymere Kohlenwasserstoffe $n C^2H^2$ erhielt. Solche Kohlenwasserstoffe bilden

sich wohl auch aus den Oxyaldinen unter Austritt von Wasser und Ammoniak, z. B. :



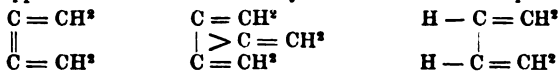
welche Kohlenwasserstoffe sich dann noch zu höheren Polymerieen vereinigen.

Ich habe den Versuch angestellt, ob etwa die Schwefelsäureverbindung des Hydracetamids bei der trockenen Destillation gerade auf nach der Gleichung :



in Ammoniumsulfat und Acetylen zerfalle. Ich erhielt aber dabei kein Gas, welches die charakteristische rothe Kupferverbindung lieferte. Aus der stark aufgeblähten und theilweise unter Kohleabscheidung zersetzten Masse konnten durch angesäuertes Wasser ölige basische Körper von intensivem Chinolingeruch ausgezogen werden. Alkohol entzog dann noch halbflüssige theerartige Substanzen *).

*) Der Unterschied in der Constitution zwischen dem Alkohol- und dem Aldehydderivat scheint sich auch bei den letzten Producten der Zersetzung noch zu erhalten. Das dem Acetylen entsprechende Aldehydderivat $C=CH^2$ scheint sich wohl zu bilden, aber es kann wohl bei seiner nicht äquilibrirten Zusammensetzung ebensowenig frei auftreten, als das Aethyliden $CH-CH^2$. Die zwei freien Affinvalente des einen Atoms Kohlenstoff sättigen sich sogleich durch Verbindung mit anderen Gruppen und es bilden sich Polymerieen und Additionsproducte :



und durch Vereinigung vieler Elemente in obiger Weise entstehen die theerigen Massen $C^{2n}H^{2n}$ und $C^{2n}H^{2n+2}$.

Das Acetylen dagegen als äquilibrirte Verbindung $HC-CH$ tritt frei auf und liefert, wie Berthelot gezeigt hat, durch Polymerisirung bei hoher Temperatur wohl characterisirte aromatische Verbindungen. Wie in anderen Fällen, so auch bei

Derivate des Oenanthols.

Bei der Beschreibung des Hydrönanthylamids $N^2(C^7H^{14})^3$ im III. Supplementbd., S. 367 der Ann. Chem. Pharm. habe ich nur die gut stimmende Kohlen- und Wasserstoffbestimmung mitgetheilt, die Stickstoffbestimmung aber unterdrückt. Ich hatte etwa 1 pC. zu wenig erhalten, und wenn mir auch jene Bestimmung, in Anbetracht des Stimmens des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, genügenden Aufschluss über die Natur der Verbindung zu geben schien, so hielt ich sie doch für weitere Mittheilung nicht geeignet. Ich habe bereits damals

diesen Polymerieen, zeigen die Alkoholderivate bestimmter ausgebildete physikalische Charaktere, als die theorigen Aldehyd-derivate. Ich brauche hier nur an die Hofmann'schen Aethylenderivate und an meine Aethylidenderivate des Anilins zu erinnern. Berthelot hat mittelst der Polymerisirung des Acetylen's factisch dargethan, daß dieser Kohlenwasserstoff als die Basis der aromatischen Verbindungen zu betrachten ist. Der Kohlenwasserstoff C^6H^4 und die Säure $C^6H^4O^2$ von Carius treten dann der Hypothese nicht mehr hindernd in den Weg, und ich will hier den drei von Erlenmeyer (Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 345) vorgeschlagenen Ableitungsweisen noch die folgende anschließen :



über welche vielleicht durch das Studium der Oxydationsproducte entschieden werden kann. Diesen Verbindungen schließen sich dann noch an :



welche letztere gleichsam die Salicylsäure des Diacetylen's bildet. Es ist bekannt, daß das Furfurol sich in seinem Verhalten ganz den aromatischen Aldehyden anschließt. Hieran reihen sich noch die Amide : Carbopyrrolsäure, Carbopyrrolamid und Pyrrol mit den Formeln $C^4H^3 \begin{Bmatrix} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{NH}^2 \end{Bmatrix}$, $C^4H^3 \begin{Bmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{Bmatrix}$ und $C^4H^3 \cdot \text{NH}^2$.

angegeben, dafs bei der Destillation des Hydrönanthamids chinolinähnlich riechende Substanzen entstehen, und ich glaubte den Ausfall an Stickstoff in einer geringen Beimengung eines solchen stickstoffärmeren Products begründet. Durch die bei dem Acetaldehyd erlangten Resultate wurde ich von Neuem auf den Stickstoffausfall bei dem Oenantholderivat aufmerksam, und, wie spätere Versuche lehrten, scheint es in der That, entweder dafs die bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Oenanthol freiwerdende Wärme, oder dafs die dem Chlorcalcium entgangene geringe Wassermenge bei der nachherigen Destillation einen kleinen Antheil des Hydrönanthamids in, den Oxyaldinen analoge Oenantholderivate umgewandelt habe.

Dasselbe Präparat, welches mir vor drei Jahren zur Analyse gedient und welches sich in der Zwischenzeit röthlich gefärbt hatte, sonst aber nicht verändert war, wurde zum Theil mit Wasser an einem Condensationsapparat mehrere Stunden zum Kochen erhitzt, zum Theil mit Wasser in geschlossener Röhre einen Tag lang auf 120 bis 130° erhalten. In beiden Fällen war Ammoniakentwicklung nachweisbar, ohne dafs die öligen Substanzen im Aeufseren verändert schienen. Die mittelst Chlorcalcium getrockneten Oele destillirten bei sehr hoher Temperatur und nahmen dabei einen eigenthümlichen Geruch an.

Das nur mit Wasser gekochte Präparat war fast vollständig in *Triönanthoxaldin* $C^{21}H^{41}NO$ umgewandelt, während der mit Wasser von 120 bis 130° behandelte Antheil wohl ein Gemenge von diesem Körper mit *Tetrönanthoxaldin* $C^{28}H^{53}NO$ darstellt, wie die folgenden analytischen Resultate darthun :

	C ²¹ H ⁴¹ NO	C ²⁰ H ³⁸ NO	bei 100° *)	bei 120-130°
C	78,0	80,2	77,9	79,8
H	12,7	12,6	12,6	12,5
N	4,3	3,4	4,9	—
O	5,0	3,8	—	—
	100,0	100,0		

Wurde die nur mit Wasser gekochte Verbindung dann in geschlossener Röhre mit Wasser einer höheren Temperatur ausgesetzt, so trat weitere Veränderung ein.

Die Oenanthaldine sind gelbe ölige Flüssigkeiten, welche sich allmähig röthlich färben, sich in Wasser nicht lösen und keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt auch mit Platinchlorid kein Chloroplatinat. In dieser Beziehung verhält sich also das Oenanthotrialdin zum Oxytrialdin wie das Hydrönanthanamid zum Hydracetamid oder wie Diönanthylidendifenamin zu Diäthylidendifenamin.

Die Destillation der Oenantholderivate mit Kalk liefert ebenfalls dem Chinolin sehr ähnlich riechende Substanzen in geringer Menge, der größte Theil verwandelt sich in Kohlenwasserstoffe. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure bilden sich Fettsäuren.

Derivate des Acroleins.

Die Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Acrolein ist bereits von Hübner und Geuther (Ann. Chem. Pharm. CXIV, 43) untersucht worden. Was Darstellung und Eigenschaften der Verbindung betrifft, kann ich vollständig auf die vorliegenden Angaben dieser Chemiker verweisen. Hübner und Geuther betrachten die Verbindung als ein Ammoniumhydrat und geben ihr die Formel C⁶H¹⁰NO³ (C = 12,

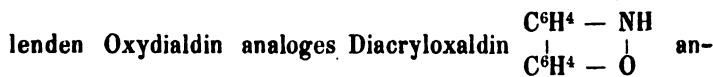
*) Hatte das spezifische Gewicht 0,873 bei 26°.

O = 8). Sie glauben, ein halbes Molecul Wasser gehöre der Verbindung constitutionell an, sofern dasselbe erst bei 100° unter partieller Zersetzung der Base eliminirt werden kann. Die Thatsache ist richtig, sofern bei Zutritt der Luft erhitzt wurde. Ich habe die nach der Angabe von Hübner und Geuther bereitete und über Schwefelsäure getrocknete Verbindung in einer U-Röhre in einem langsamen Strom trockener Kohlensäure auf etwa 80° erhitzt, und in diesem Falle entweicht nahezu der ganze Wassergehalt, ohne dafs bedeutende Zersetzung eintritt. Der Verlust betrug 7,1 pC., während die Rechnung für ein halbes Molecul Wasser 7,5 pC. Verlust verlangt.

Die so getrocknete Substanz ist eine tiefgelbe hornige Masse, welche sich nicht mehr in Wasser und Säuren löst. Die Analyse stimmt sehr nahe mit einer von Hübner und Geuther einer zersetzten Substanz zugeschriebenen Zusammensetzung.

	berechnet		Hübner u. Geuth. (bei 100°)	Schiff (80°)
6 C	72	64,9	63,7	64,50
9 H	9	8,1	8,6	8,35
N	14	12,6	—	—
O	16	14,4	—	—
	111	100,0.		

Mit Zugrundelegung der Formel von Hübner und Geuther wäre also die Base als C^6H^9NO zu betrachten; man könnte sie dann als ein dem in der Acetylgruppe fehlenden Oxydialdin analoges Diacryloxaldin



und die Base müfste noch ein Atom ersetzbaren Wasserstoffs enthalten. Gegen diese Annahme spricht aber, dafs ich weder mit Jodäthyl noch mit Aldehyden Substitutionsproducte erhalten konnte. Die Base erscheint hiernach als tertiäres Amin.

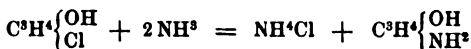
Wir werden später sehen, daß auch andere vom Acrolein abgeleitete Basen Wasser chemisch binden; es steht dieß vielleicht damit in Zusammenhang, daß das Acrolein noch über nicht gesättigte Affinvalente verfügt.

Die mit H^2O verbundene Menge der Base ist ausgedrückt durch $C^{12}H^{18}N^2O^2$ und dieselbe Menge verbindet sich auch mit zwei Moleculen Salzsäure. Nach Hübner und Geuther beträgt die Gewichtszunahme bei Behandlung mit Salzsäuregas 23,4 pC. Nach der Gleichung :

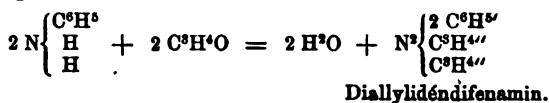


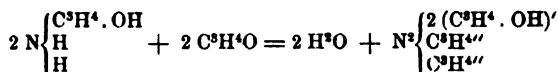
sollte die Gewichtszunahme 23,9 pC. betragen. Dieselbe Menge verbindet sich ferner mit einem Molecul Platinchlorid zum Chloroplatinat $PtCl^4$, $C^{12}H^{18}N^2O^2$, $2 HCl$.

Die Acroleinbase entsteht nach Hübner und Geuther auch bei Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung von Acrolein mit Salzsäure, hier aber erst beim Erhitzen und nur allmähig. Wäre die Verbindung C^3H^4O , HCl nur eine lose Vereinigung der Componenten, so ist nicht einzusehen, warum das Ammoniak nicht sogleich die Salzsäure eliminiren und sich spontan mit dem Acrolein umsetzen sollte. Die Salzsäure muß also in anderer Weise fester gebunden sein. Ihr Verhalten gegen Phosphorchlorid characterisirt die Verbindung als Allylidénchlorhydrin $C^3H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ Cl \end{array} \right.$. Die erste Einwirkung des Ammoniaks ist ohne Zweifel die Elimination des Chlors :



und auf dieses primäre Monamin wirkt dann das Acrolein sogleich ein, wie ich dieß im Früheren für andere primäre Basen dargethan habe :



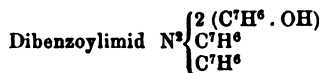


Diallylidéndioxyallylamin

Ich habe auch hier versucht, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff das Oxhydril durch Jod zu ersetzen; es scheint indessen, daß die von den Aldehyden abgeleiteten Oxybasen sich zu einer derartigen Substitution nicht eignen. Wie in früheren Fällen erhielt ich auch hier nur harzige, mit Jod gemengte Massen, welche keine Resultate versprochen.

A. Claus (Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 117) hat bei Behandlung von Acrolein mit einer vor längerer Zeit bereiteten und veränderten Lösung von Ammoniumsulfid einer gelben amorphen Körper $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{N}^2\text{SO}^5$ erhalten; es könnte dies recht wohl das Sulfid der Acroleinbase $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{N}^2\text{O}^3, \text{SH}^2\text{O}^3$ gewesen sein. Ich habe gefunden, daß die frisch bereitete noch feuchte Base schweflige Säure absorbiert und sich in ein amorphes orangegelbes Sulfid verwandelt.

Ein der Acroleinbase analoges Benzoylderivat ist wohl das von Robson (Ann. Chem. Pharm. LXXXI, 122) durch Einwirkung von Ammoniak auf weingeistiges Bittermandelöl dargestellte



Basische Eigenschaften fehlen, wie dies bei allen directen Ammoniakderivaten der aromatischen Aldehyde der Fall ist.

Acrothialdin.

Es ist bereits früher angeführt worden, daß das Oxytrialdin und die ihm analog zusammengesetzten Basen als Producte der Einwirkung des Wassers auf die Hydramide betrachtet werden können. Diese Betrachtungsweise führt auf die Untersuchung der Einwirkung des Schwefelwasser-

stoffs auf die Aldehydammoniake. Wir gelangen auf diese Weise von den *Oxyaldinen* zu den *Thialdinen*, und an die Oxybase aus Acrolein reihe ich sogleich das von diesem Aldehyd abgeleitete *Acrothialdin*.

Ein Kolben mit mäfsig concentrirtem, mit Schwefelwasserstoff übersättigtem farblosem wässerigem Schwefelammonium wird mittelst eines Verbindungsstückes aus schwarzem Caoutchouc beweglich mit einem Rückflufsapparat verbunden. Man setzt den Kolben in Eiswasser und läfst durch das Schlangenrohr des Condensators kleine Mengen möglichst frischen Acroleins zufliefsen, während man zugleich den Inhalt des Kolbens in drehende Bewegung setzt. Jeder Acroleinzusatz bewirkt die Bildung einer weissen Masse. Kühlt man nicht ab, so findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Man giebt so viel Acrolein zu, dafs jedenfalls am Ende der Operation noch überschüssiges Schwefelammonium vorhanden ist. Die weisse Masse wird zerstoßen und mit neuem Schwefelammonium mehrere Tage lang digerirt, um etwas mechanisch beigemengten Schwefel auszuziehen. Man wäscht dann mit ammoniakalischem Wasser, dann mit Weingeist und endlich mit etwas Aether.

Man erhält auf diese Weise rein weisse campherartige, undeutlich krystallinische Stücke, welche zwischen den Zähnen knirschen und fast keinen Geschmack haben. Der Geruch ist schwach knoblauchartig, lange nicht so stark wie der des Thialdins; auch ertheilt die Substanz den Fingern keinen so unangenehmen Geruch, wie dies beim Thialdin der Fall ist. Das specifische Gewicht ist etwa dasjenige des Wassers. Es ist diese Substanz eben so indifferent, wie das Acrolammoniak und wie die Disacrylkörper (wohl condensirte Acroleine). Wie diese Körper, so ist auch das getrocknete Acrothialdin unlöslich in Wasser; es wird von Alkohol, Aether, Benzin und Chloroform kaum angegriffen. Am Lös-

lichsten ist es noch in Schwefelkohlenstoff; aber auch hierin löst sich nur wenig und die Lösung giebt beim Verdunsten glasartige farblose Stücke, welche auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wurden.

Zur Analyse wurde ein mehrmals mit Schwefelammonium, Weingeist und Aether behandeltes Pulver benutzt. Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C^9H^{13}NS^2 + 5H^2O$ für die bei mittlerer Temperatur getrocknete Substanz.

	berechnet		gefunden
9 C	108	37,4	37,6 bis 38,1
23 H	23	7,9	7,8 bis 7,9
N	14	4,9	5,2
2 S	64	22,1	21,1 bis 22,4
5 O	80	27,7	—
	<hr/>	<hr/>	
	289	100,0.	

Trocknet man das Acrothialdin unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, so verliert es $2H^2O$, ohne sich sonst merklich zu verändern (Analyse I). Eine einen Monat lang mit Wasser behandelte Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, hatte sich nicht wesentlich verändert (Analyse II). Dieselbe Zusammensetzung zeigt die glasige Substanz aus Schwefelkohlenstoff (Analyse III).

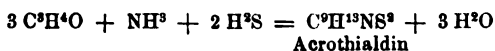
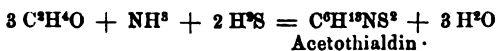
	Berechnet		I.	II.	III.
9 C	108	42,7	41,6 bis 42,7	41,8	43,4
19 H	19	7,5	7,8	7,0	7,1
N	14	5,5	—	—	—
2 S	64	25,8	24,8 bis 25,3	—	—
3 O	48	19,0	—	—	—
	<hr/>	<hr/>			
	253	100,0.			

Die Verbindung $C^9H^{13}NS^2 + 3H^2O$ erleidet auch bei 100° keinen Wasserverlust. Erhitzt man auf 120 bis 140° im Kohlensäurestrom, so entweicht Wasser und Schwefelwasserstoff. Der amorphe gelbe Rückstand gab keine übereinstimmenden analytischen Resultate. So viel nur scheint

mir festzustehen, dafs allmählig die Hälfte des Schwefels als Schwefelwasserstoff entweicht.

Die getrocknete Substanz ist auch in Säuren nur sehr wenig löslich. Verdünnte Salzsäure löst von dem frisch bereiteten Acrothialdin kaum 1 pC. Die Lösung fällt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid. Der Quecksilberniederschlag ist weifs, färbt sich aber bald gelb. Auch der Platin-niederschlag ist sehr veränderlich. — Erwärmt man das Acrothialdin mit concentrirter Salzsäure, so zersetzt es sich wie das Acrolammoniak. Die Lösung enthält dann Salmiak. Auch bei längerem Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung. Freies Acrolein konnte dabei nicht bemerkt werden; aber es entwickelt sich ein unangenehm riechender Dampf, welcher, abgesehen von einer geringen Beimengung eines schwefelhaltigen Körpers, im Geruch dem Dampf des sich mit verdünnten Säuren zersetzenden Acrolammoniaks sehr ähnlich ist. Mit einer alkalischen Lösung von Bleioxyd bildet sich beim Erhitzen Schwefelblei. — Rauchende Salpetersäure zersetzt das Acrothialdin mit explosionsartiger Einwirkung. Auch gewöhnliche concentrirte Säure wirkt sehr energisch und verwandelt den Schwefel vollständig in Schwefelsäure, ohne dafs man nöthig hätte, die Zersetzung in geschlossener Röhre vorzunehmen.

Das Acrothialdin entsteht aus dem Acrylaldehyd, ähnlich wie das (Aceto)thialdin von Liebig und Wöhler aus dem Acetaldehyd :



nur mit dem Unterschiede, dafs das Acroleinderivat, als nicht gesättigte Verbindung, das bei der Reaction entstehende Wasser zurückhält, wie dies auch bei der Oxybase aus Acrolein der Fall ist.

Bei dem indifferenten Verhalten des Acrothialdins und bei der leichten Zersetzbarkeit des Acroleins gaben Versuche bezüglich der Einwirkung von Jodwasserstoff, von Metalloxyden, von schwefliger Säure u. s. w. keine bemerkenswerthen Resultate. Auch das Acetothialdin zeigte sich für solche Versuche nicht geeignet. Es mußte deshalb eine leichter zu behandelnde Thialdinbase aufgesucht werden.

Oenanthothialdin.

Die Bereitung dieses Körpers ist sehr einfach. Reines, bei 151° siedendes und frisch in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirtes Oenanthol wird mittelst einer Pipette über etwa 10 bis 15 Volume ziemlich concentrirten farblosen Schwefelammoniums geschichtet. An der Berührungsfläche wird sogleich Wasserausscheidung beobachtet. Man verschließt nun das dickwandige Gefäß mittelst eines guten Korkstopfens und schüttelt die Flüssigkeiten durcheinander. Es tritt starke Wärmeentwicklung ein und das Oenanthol ist fast ganz gänzlich umgewandelt. Nach dem Abkühlen fügt man wenig concentrirten Ammoniaks zu, sättigt von Neuem mit Schwefelwasserstoff und läßt die Flüssigkeiten unter öfterem Umschütteln noch einige Tage in Berührung. Die Umwandlung ist dann vollständig. Die abgehobene ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen, dann mehrere Tage an einem warmen Orte mit Chlorcalcium ausgetrocknet und schließlic von anhängendem Schwefelwasserstoff durch einen Kohlensäurestrom befreit. Man erkennt die Reinheit der Verbindung daran, daß sie sich mit verdünnter Salzsäure geschüttelt im Verlauf von etwa 12 Stunden vollständig in eine weiße Krystallmasse verwandelt. War das Oenanthol nicht rein oder die Umwandlung nicht vollständig, so entsteht bei der Behandlung mit Salzsäure eine mehr oder weniger weiche Masse.

Das Oenanthothialdin ist ein farbloses Oel von 0,896 bei 24°, riecht eigenthümlich fade und zugleich lauchartig, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, nicht ohne Zersetzung destillirbar, ohne Reaction auf Lackmuspapier. An der Luft scheint es sich nicht wesentlich zu verändern. Die Analyse giebt Zahlen, welche der Formel $C^{21}H^{43}NS^2$ entsprechen :

	Berechnet		Gefunden
21 C	252	67,56	67,35
43 H	43	11,58	11,68
2 S	64	17,15	17,00
N	14	3,76	—
	373	100,00.	

Dem mit der öligen Base befeuchteten Chlorcalcium scheint eine kleine Menge Wasser entgangen zu sein.

Das Oenanthothialdin hat ausgesprochen basische Eigenschaften, aber es verbindet sich oder bildet wenigstens keine constanten Verbindungen mit den schwächeren Säuren; mit einzelnen Säuren bildet es nur flüssige oder halb feste Verbindungen, z. B. mit Salpetersäure und Phosphorsäure.

Das Chlorhydrat bildet sich, wenn man die Base mit nicht zu verdünnter Salzsäure schüttelt und damit in Berührung läßt, bis Alles in eine weiße Krystallmasse verwandelt ist. Man wäscht dieselbe mit Wasser, worin sie sich nicht löst, und läßt dann die weingeistige Lösung langsam verdunsten. Das Chlorhydrat krystallisirt dann in langen farblosen Nadeln, welche leicht schmelzen und krystallinisch erstarren. Das Salz in geschlossener Röhre mit Salpetersäure zersetzt gab eine 8,6 pC. Chlor entsprechende Menge Chlorsilber. Die Formel $C^{21}H^{43}NS^2, HCl$ verlangt 8,67 pC. Chlor.

Das Sulfat, ebenso dargestellt wie das Chlorhydrat, bildet gleichfalls eine weiße Krystallmasse, welche sich mit einer

warmen Chlorbaryumlösung in Baryumsulfat und Oenantho-
thialdin-Chlorhydrat umsetzt. Die Analyse ergab 9,6 pC.
Anhydrid, während die Formel SH^2O^4 , $2\text{C}^{21}\text{H}^{49}\text{NS}^2$ 9,5 pC.
 SO^3 verlangt *).

*) Ich beabsichtigte, die Thialdine durch Einwirkung von Ammo-
niak auf die geschwefelten Aldehyde darzustellen, fand aber, daß
die aus Valeral, Benzaldehyd und Oenanthol mittelst Schwefel-
wasserstoff erhaltenen Substitutionsproducte völlig indifferen-
t sind, von Ammoniak nicht verändert werden, sich nicht mit den
alkalischen Bisulfiten verbinden und überhaupt nicht mehr die
Eigenschaften der Aldehyde besitzen. Hiermit steht es auch
wohl im Zusammenhang, daß man aus den Mercaptanen bis jetzt
keine entsprechenden Aldehyde darstellen konnte.

Das mittelst Oenanthol und trockenem Schwefelwasserstoff
unter schwacher Erwärmung und Wasserabscheidung entstehende
geschwefelte Derivat habe ich näher untersucht. Die Einwirkung
des Schwefelwasserstoffs auf das Oenanthol geht sehr langsam
vor sich; etwas schneller, wenn man durch Auflösen von etwa
1 Procent Phosphorchlorid etwas $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{Cl}^2$ erzeugt. Da sich bei
nachheriger Einwirkung des Schwefelwasserstoffs keine Salzsäure
entbindet, so ist zu vermuthen, daß das Chlorür $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{Cl}^2$ sich
beständig zersetzt und die Salzsäure im Entstehungszustande
neues Oenanthol in Chlorür verwandelt u. s. f. — Bei der Destil-
lation geht zuerst etwas unverändertes Oenanthol und etwas
Chlorür über, dann folgt gegen 200° eine gelbe Flüssigkeit; ihre
Farbe wird bis gegen 300° immer mehr orange gelb. Der Siede-
punkt ist nie längere Zeit constant und es entwickelt sich be-
ständig etwas Schwefelwasserstoff. Bei nachheriger Rectification
bemerkt man wiederum Schwefelwasserstoffentwicklung, ein
großer Theil geht zwischen 200° und 250° über, wiegt 0,875 bei
 23° und hat nahezu die Zusammensetzung $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$, $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{S}$ (Ana-
lyse I). Mehrtägige Digestion mit concentrirtem Schwefelammo-
nium bewirkt kaum eine Veränderung (Analyse II). Eine nicht
sehr abweichende Zusammensetzung zeigt das Destillat zwischen
 250° und 270° (Analyse III), während der zwischen 270° und 300°
übergangende Antheil eine größere Abweichung zeigt (Analyse IV).

	Berechnet		I.	II.	III.	IV.
			200-250°	250-270°	270-300°	
14 C	168	69,0	69,0	69,2	69,6	70,7
28 H	28	11,5	11,9	11,8	11,8	11,7
OS	48	19,5	—	—	—	—
	244	100,0.				

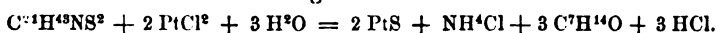
Platinchlorid bewirkt in der äther-alkoholischen Lösung des Chlorhydrats im ersten Moment einen gelben Niederschlag, der sich aber rasch dunkler und endlich braun färbt. Verschiedene Proben gaben bis gegen 30 pC. Platin, während das Chloroplatinat der Base 16,1 pC. erfordert.

Mit Natron entwickelt der getrocknete Niederschlag Ammoniak, beim Trocknen im Wasserbade entwickelt sich Oenantholdampf; es ist also offenbar, daß der Niederschlag ein Gemenge von Platinsalmiak, Schwefelplatin und unverändertem Thialdinchloroplatinat ist, und daß das Platinchlorid verändernd auf die Base einwirkt. In der That, dunstet man die äther-alkoholische Flüssigkeit, aus welcher die Fällung erfolgte, ein, so kann man daraus mit Natriumbisulfit Krystalle der betreffenden Oenantholverbindung erhalten. Versetzt man die stark concentrirte Flüssigkeit mit etwas Anilin, so bemerkt man sogleich den eigenthümlichen Geruch, welcher beim Zusammenbringen von Oenanthol mit Anilin entsteht. Nach dem Waschen mit Essigsäure bleibt Diseptendifenamin zurück *). Es geht hieraus hervor, daß die in dem Oenantholthialdin enthaltenen Oenantholresidua sich mit Leichtigkeit wieder in Oenanthol überführen lassen.

Mittelst der Formel $S\left\{\begin{matrix} C^7H^{14} \\ C^7H^{14} \end{matrix}\right\}O$ kann die Verbindung als eine gesättigte betrachtet werden. Es wäre dann ein aldehydisches Sulfinoxyd und es gäbe diese Betrachtungsweise einen Ausdruck für die Thatsache, daß die Verbindung nicht mehr den Character eines Aldehyds besitzt.

*) Limpricht hat früher als Oenanthylen den Kohlenwasserstoff C^7H^{14} aus Oenanthol bezeichnet, welchem heute die Bezeichnung Oenanthyliden angehört. Aber neuerdings ist Rubien der philologische Lapsus calami widerfahren, als Oenanthyliden den Kohlenwasserstoff C^7H^{12} zu bezeichnen, ganz vergessend, daß die Endigung — *iden* — sich auf *ειδος* oder *ιδος* bezieht. Um dieser Confusion zu entgehen und um die langen Oenanthylidennamen zu vermeiden, bezeichne ich nach Hofmann's Vorschlag C^7H^{14} als *Septen*, C^7H^{13} als *Septenyl* und C^7H^{12} als *Septin*. Das Product aus Oenanthol und Anilin wird daher zu Diseptendifenamin.

Läfst man einige Tropfen des Thialdins auf gepulvertes Silbernitrat fallen, so erfolgt Deflagration, welche sich bis zum Erglühen der Masse steigern kann. Es entwickeln sich dabei Oenantholdämpfe und der Rückstand besteht aus Schwefelsilber. Mehr oder weniger erhitzt sich das Thialdin auch mit dem Nitrat, dem Chlorid und dem gelben Oxyd des Quecksilbers und mit Bleisuperoxyd. Energische Reaction mit diesen letzteren erfolgt übrigens erst bei schwachem Erwärmen. — Die Reduction mittelst Platinchlorid findet ihren Ausdruck in der Gleichung :



Die Rückbildung des Oenanthols gelingt sehr leicht auch mit wässriger schwefliger Säure und selbst mit schwach ammoniakalischem Wasser. Erhitzt man die Base mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit, so scheidet sich Schwefel ab, welcher dann wieder von dem überschüssigen Sulfit aufgenommen wird. Beim Erkalten erhält man eine reichliche Krystallisation von Natriumönantholbisulfit. Erhitzt man mit concentrirter wässriger schwefliger Säure in geschlossener Röhre auf etwa 110°, so scheidet sich ebenfalls Schwefel ab, die untere wässrige Schicht enthält schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak, und wenn man die obere orangefarbene ölige Schicht mit Natriumbisulfit schüttelt, so entsteht eine Krystallisation der Oenantholverbindung. Neben dem Oenanthol findet sich aber, sowohl bei Behandlung mit schwefliger Säure, als auch bei derjenigen mit Bisulfiten, noch eine andere Flüssigkeit, welche mittelst Aether von den Krystallen getrennt werden kann. Nach dem Abdunsten des Aethers zeigt sich die Flüssigkeit destillirbar, geht oberhalb 200° unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung über und zeigt sich schwefelhaltig. Sie hat alle Eigenschaften des oben (in der Note) erwähnten Products

der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Oenanthol, und damit stimmt auch die Analyse ziemlich nahe überein.

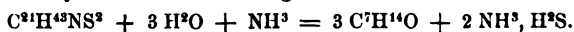
	Gefunden	C ¹⁴ H ²⁸ OS
Kohlenstoff	69,6	69,0
Wasserstoff	11,4	11,5

Das Endresultat der Umsetzung mit schwefliger Säure kann also ausgedrückt werden durch die Gleichung :



Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich zuerst nur Oenanthol und Schwefelwasserstoff bilden und sich letzterer sogleich einerseits mit einem Theil des Oenanthols, andererseits mit schwefliger Säure umsetzt.

Bei dem Erhitzen mit überschüssigem schwach ammoniakalischem Wasser in zugeschmolzener Röhre giebt das Oenanthothialdin den Stickstoff ebenfalls als Ammoniak, den Schwefel aber als Schwefelwasserstoff ab, und beide finden sich in der unteren wässerigen Schicht als Schwefelammonium. Die obere röthliche ölige Schicht enthält Oenanthol und Diseptenoxysulfür, welche, wie oben angegeben, getrennt werden. Das bei dieser Umsetzung erhaltene Oxysulfür gab bei der Analyse 70,9 Kohlenstoff und 12 pC. Wasserstoff. Der Ueberschuss an beiden Bestandtheilen ist in einer Beimengung eines Oxyaldins zu suchen, welches bei der Einwirkung des Ammoniaks auf einen Theil des Oenanthols entsteht. Das ammoniakalische Wasser zersetzt das Oenanthothialdin in primärer Umsetzung wohl nach der Gleichung :



Man bemerkt, dass diese Umsetzung gerade die Umkehr der Bildungsgleichung der Verbindung ist, denn letztere entsteht bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks auf Oenanthol nach der Gleichung :

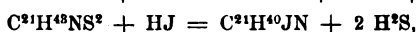


Die Einwirkung von Jod und von Jodwasserstoff führte nicht zu bestimmten Resultaten. Die Base verbindet sich in

der Kälte mit dem Jodwasserstoff zu einem krystallinischen Jodhydrat. Beim Erwärmen mit ziemlich concentrirtem wässerigem Jodwasserstoff erfolgt zuerst Abscheidung von Jod, welches aber alsbald wieder aufgenommen wird, während Schwefel sich abscheidet. Eine Lösung von Jod in Jodwasserstoff bewirkt sogleich Erwärmung und Abscheidung von Schwefel. Das dickflüssige Product wurde zuerst mit Jodkaliumlösung, dann mit verdünnter Salzsäure und endlich mit etwas Kali gewaschen und letzteres durch Wasser entfernt. Es blieb ein braunes Oel, welches bei Zusatz von concentrirter Salpetersäure reichlich Jod abschied, Stickstoff enthielt, aber keine basischen Eigenschaften hatte. Die Analysen zweier Präparate führten nicht zu übereinstimmenden Resultaten. Es wurde erhalten :

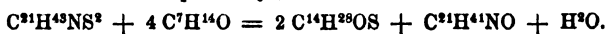
	I.	II.
Kohlenstoff	56,6 pC.	59,0 pC.
Wasserstoff	10,2 „	9,7 „

Die Analyse II könnte auf eine Verbindung $C^{21}H^{40}JN$ bezogen werden, welche 58,2 Kohlen- und 9,3 Wasserstoff verlangt und welche nach den Gleichungen :



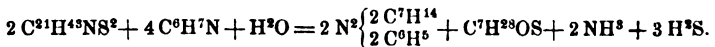
entstehen konnte. Es zeigt diese letztere Beobachtung nur, mit welcher Leichtigkeit der Schwefel aus dem Oenanthothialdin abgeschieden werden kann. Die geschwefelten Aldehyde werden durch Jod oder durch Jodwasserstoff kaum verändert. Es ist noch zu bemerken, dass beide der Analyse unterworfenen Präparate noch Schwefelreaction gaben, also wohl Mischproducte waren.

Aldehyde wirken bei 100° nicht auf das Oenanthothialdin ein. Mit Oenanthol in geschlossenem Rohr auf 160° erhitzt erfolgt gänzliche Zersetzung unter Bildung von Oenanthoxalinen und von Diseptenoxysulfür :

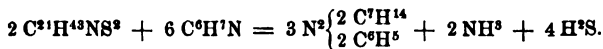


Jodäthyl vereinigt sich in gelinder Wärme direct mit dem Thialdin zu einer nicht krystallisirenden Jodverbindung. Erhitzt man mit Jodäthyl auf 100° , so erfolgt Abscheidung von Jod und tiefer gehende Zersetzung. Hofmann hat bereits früher (Ann. Chem. Pharm. CIII, 93) dargethan, dafs sich das Acetothialdin direct mit Jodmethyl verbinden kann. Auch er beobachtete weitergehende Zersetzung bei zu starker Erhitzung. Nach längerem Erhitzen von Jodmethyl mit Oenanthothialdin auf etwa 110° bemerkt man beim Oeffnen der Röhre starken Mercaptangeruch; es ist mir indessen nicht gelungen, Mercaptan oder Schwefeläthyl aus der braunen Masse darzustellen. Auch in diesem Falle scheint das Jod die Abscheidung des Schwefels mit Leichtigkeit zu bewirken.

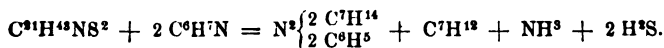
Oenanthothialdin und Anilin mischen sich in jedem Verhältnifs, ohne dafs Erwärmung zu bemerken wäre. Das Gemische entwickelt bei mittlerer Temperatur sehr langsam Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Rasch erfolgt die Reaction bei 100° und es tritt dabei sämmtlicher Schwefel als Schwefelwasserstoff aus. Erhitzt man ein Molecul Oenanthothialdins mit zwei Moleculen gewöhnlichen rectificirten Anilins (noch wasserhaltig), so sind die Producte der Reaction Diseptendifenamin und etwas Diseptenoxysulfür, welches letztere auf Kosten des Wassergehaltes des Anilins entsteht :



Dafs in diesem Falle das Oxysulfür nur ein secundäres Product ist, geht zwar schon aus der Zusammensetzung der einwirkenden (sauerstofffreien) Stoffe selbst hervor, aber es erhellt dies noch deutlicher aus Versuchen, bei welchen Anilin angewandt wurde, welches durch zweimalige Rectification über entwässerfes Kalihydrat von Wasser gänzlich befreit worden war. Bei Anwendung überschüssigen Anilins ist dann Diseptendifenamin das einzige flüssige Product der Reaction, nach der Gleichung :



Wendet man dagegen das Oenanthothialdin im Ueberschufs an und erwärmt das Gemische in einem mit Rückflufsapparat verbundenen Gefäfs, so entweicht ebenfalls Ammoniak und Schwefelwasserstoff, zugleich aber bildet sich neben dem Diseptendifenamin noch ein bei etwa 100° siedender, wie die Base selbst riechender Kohlenwasserstoff. 20 Grm. Oenanthothialdin gaben nur etwa 3 CC. desselben, und da dieselben zur Befreiung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und etwaiger Spuren von Oenanthol mit Salzsäure, Quecksilberchlorid und Natriumbisulfit behandelt, mehrmals gewaschen und endlich über Chlorcalcium getrocknet werden mußten, so blieb nach Anstellung qualitativer Proben zum Nachweis der Abwesenheit von Stickstoff und von Schwefel nur das Material für zwei Analysen, welche 83,2 pC. Kohlenstoff und 11,2 pC. Wasserstoff, also einen Verlust von 5,6 pC. ergaben. Diese Zahlen stimmen für keinen Kohlenwasserstoff der Oenanthgruppe. Dem Siedepunkt, der Leichtflüchtigkeit und dem Geruch nach halte ich den Kohlenwasserstoff für den von Rubien beschriebenen Kohlenwasserstoff $\text{C}^{\text{H}^{12}}$ *) (Septin). Die Umsetzung erfolgte dann nach der einfachen Gleichung :



Phosphorchlorid wirkt auf Oenanthothialdin eben so schwierig ein, wie auf die Oxyaldine. Es tritt schwache Erwärmung ein; vermeidet man dieselbe, so löst sich allmähig etwa ein gleiches Gewicht Phosphorchlorid, ohne dafs sich

*) Die im Aufbewahrungsgefäfs zurückgebliebenen wenigen Tropfen gaben Chlorreaction. Es war also möglicher Weise Salzsäure im Kohlenwasserstoff aufgelöst, oder es hatte sich vielleicht ein kleiner Theil desselben bei der Behandlung mit Salzsäure und den Chloriden in eine Salzsäureverbindung verwandelt.

Salzsäure entwickelte. Die Flüssigkeit wird ölig, gelb bis rothgelb, verändert sich aber auch nach mehreren Tagen nicht weiter. Versetzt man dann allmählig mit kleinen Wassermengen, so tritt Erhitzung und Entwicklung von Salzsäure ein und die am Boden sich sammelnde dicke Flüssigkeit, mehrmals mit Wasser gewaschen, durch Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten desselben im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, besteht zum größten Theil aus phosphorsaurem Oenanthothialdin, welchem allerdings eine kleine Menge eines kohlenstoffreicheren und schwefelärmeren Products beigemischt war. Vermeidet man jegliche Temperaturerhöhung, so löst sich wohl das Phosphorchlorid im Oenanthothialdin auf, ohne dasselbe zu zersetzen. Bei der Zersetzung mit Wasser war Schwefelwasserstoff durch die Reaction auf Bleipapier, nicht aber durch den Geruch zu erkennen; es konnte sich also nur eine sehr geringe Menge Phosphorsulfochlorid gebildet haben.

Wird nun das unreine phosphorsaure Oenanthothialdin in der Wärme mit Phosphorchlorid behandelt, so ist die Reaction ebenfalls eine sehr träge. Es entwickelt sich reichlich Salzsäure, etwas Phosphorsulfochlorid und, dem Geruch nach zu urtheilen, auch eine Spur Chlorschwefel. Bei der Zersetzung mit Wasser nimmt letzteres außer Salzsäure und Phosphorsäure auch phosphorige Säure auf. Aber das mehrmals gewaschene und dünnflüssiger gewordene Oel giebt immer noch eine ziemlich starke Reaction auf Schwefel; es enthält noch Phosphorsäure, wohl in der Form eines nicht zersetzten Thialdinsalzes, und Chlor in der Form von Sepsendichlorür $C^7H^{14}Cl^3$. Letzteres konnte durch Destillation getrennt werden und zeigte nach der Reinigung die ihm von Limpricht zugeschriebenen Eigenschaften. — Es geht aus diesem Versuche hervor, daß das Phosphorchlorid nicht in einfacher Weise auf das Oenanthothialdin einwirkt. Diese

Reaction kann also höchstens zu negativen Schlüssen bezüglich der Constitution dieser Base benutzt werden.

Valerothialdin.

Diese Base ist im Jahre 1854 fast gleichzeitig von Parkinson (Ann. Chem. Pharm. XC, 114) und von Beifsenhirtz (daselbst XC, 109) nach demselben Verfahren dargestellt worden, nach welchem Liebig und Wöhler das Acetothialdin erhielten, nämlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf krystallisirtes Valeralammoniak. Beifsenhirtz hat aus der Analyse des Salzsäuresalzes für die Base die Formel $C^{15}H^{31}NS^2$ erschlossen. Ich habe gefunden, dafs die Base, eben so leicht wie das Oenanthothialdin, durch directe Einwirkung von überschüssigem gesättigtem farblosem Schwefelammonium auf Valeraldehyd erhalten werden kann, und ich habe zugleich die so dargestellte und bis jetzt noch nicht analysirte freie Base der Analyse unterworfen.

	berechnet		gefunden
15 C	180	62,3	62,1
31 H	31	10,7	10,8
2 S	64	22,1	21,9
N	14	4,9	—
	289	100,0.	

Die Base ist dickflüssiger als Oenanthothialdin und wird, Beifsenhirtz's Angabe entgegen, bei der Destillation theilweise zersetzt.

Bei den charakteristischen Eigenschaften des Valeraldehyds hatte ich bei der Darstellung des Valerothialdins nur die Absicht zu prüfen, ob auch hier die Rückbildung des Aldehyds mit Leichtigkeit erfolgt. Ich fand, dafs auch hier durch Platinchlorid sehr leicht Valeral zurückgebildet wird. Bei der Einwirkung von gepulvertem Silbernitrat erfolgt ebenfalls energische Reaction, welche das Valeral zu Vale-

riansäure oxydirt. Bei dem Erhitzen mit verdünnter wässriger schwefliger Säure oder mit wässrigem Ammoniak bildet sich Valeral neben geschwefelten Derivaten desselben und neben Oxyvaleraldinen, welche ich bis jetzt noch nicht eingehender untersucht habe. Auch mit Anilin ist die Reaction ganz analog dem Verhalten des Oenanthothialdins und das Hauptproduct ist *Diquinténdifenamin* $N^2 \left\{ \begin{array}{l} 2 C^5H^{10} \\ 2 C^6H^5 \end{array} \right.$, welches ich früher durch directe Einwirkung des Anilins auf Valeraldehyd erhalten und als Diamylidendifenamin beschrieben habe (Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 350).

Valerothialdin verbindet sich mit Jodäthyl zu einer nicht krystallisirten Jodverbindung. Bei 100^0 erfolgt Abscheidung von Jod. Oenanthol ist auf Valerothialdin ohne Einwirkung.

Auch das *Thiacetonin* kann direct durch Einwirkung von gesättigtem concentrirtem Schwefelammonium auf Aceton erhalten werden. Es scheidet sich in den meisten Fällen in öligler Form ab und muß nach Städeler's Vorschrift gereinigt werden. Einige Male schied sich zuerst ein Oel ab, welchem nach etwa 14 Tagen eine ziemlich reichliche Krystallisation nachfolgte.

Constitution der Thialdine.

In einer Mittheilung von A. W. Hofmann (Ann. Chem. Pharm. CIII, 93), worin er die Angabe von Göfsmann widerlegt, daß Acetothialdin durch Entschwefelung in Leucin verwandelt werden könne, beschreibt er zugleich eine Verbindung des Thialdins mit Jodmethyl $C^6H^{15}NS^2, CH^3J$, welche ihn zu dem Schlusse berechtigte, das Thialdin sei als tertiäres Amin $N(C^6H^{15}S^2)$ zu betrachten *). Daß die Thialdine keinen

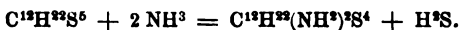
*) Die Angaben von Hofmann bezüglich der Reduction der Silbersalze unter Bildung von Silberspiegel und bezüglich des Auftretens von Aldehydgeruch, deuten auch hier auf leichte Rück-

typischen Wasserstoff mehr enthalten, geht außerdem aus dem Verhalten des Jodäthyls und der Aldehyde zu den oben beschriebenen Thialdinen hervor. Ohne Zweifel hat Hofmann mit obiger Formel auch nur die negative Bedeutung derselben hervorheben wollen, nämlich dafs das Acetothialdin keinen typischen Wasserstoff mehr enthalte.

Wollten wir auf die positive Bedeutung näher eingehen, nämlich dafs die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch eine aus der Condensation mehrerer Molecule eines geschwefelten Aldehyds hervorgegangene Gruppe ersetzt seien, so könnte das Thialdin aufgefaßt werden entweder als Ammoniakverbindung eines dreifach condensirten Thialdehyds:



oder als Amidderivat eines sechsfach condensirten Thialdehyds:



Gegen die erste Ableitung ist anzuführen, dafs die sulfosubstituirten Aldehyde, wie bereits oben angegeben, durchaus nicht mehr die Eigenschaften der Aldehyde besitzen, sich ganz indifferent verhalten und es speciell auch gegen das Ammoniak und die ammoniakalischen Basen sind. Die condensirten Producte sind aber gewöhnlich noch bei Weitem indifferenter als die Stammsubstanz.

Die zweite Ableitung wird schon durch die verdoppelte Formel unwahrscheinlich, und sie mufs schon deshalb verworfen werden, weil sie das Vorhandensein von typischem Wasserstoff erfordert. — Beide Ableitungen verlangen übrigens, dafs der Schwefel darin in einer Form enthalten sei,

bildung des Aldehyds. Das Auftreten von Tetramethylammoniumhydrat bei Zersetzung des Methylthialdins erinnert an das Auftreten von Trimethylamin bei der Zersetzung der Oxyaldine.

welche, wie wir bald sehen werden, nicht wohl zu den Reactionen der Thialdine stimmt.

Wenn es aber nicht annehmbar erscheint, die Thialdine als Derivate condensirter Aldehyde zu betrachten, so ist es andererseits sehr wahrscheinlich, dafs die drei Aldehydmolecule, welche zur Bildung eines jeden Thialdins dienen, die Bestandtheile zu drei verschiedenen Radicalen liefern, welche nicht unter sich durch freie Affinivalente zusammengekettet sind, wie ich dies für die Oxyaldine angenommen habe, sondern welche in dem dreierwerthigen Stickstoff nur ihren gemeinschaftlichen Stützpunkt finden. Für die relative Selbstständigkeit der einzelnen Aldehydresidua ist das hauptsächlichste Argument eben die Leichtigkeit der Rückbildung der Aldehyde, wie dieselbe oben in verschiedener Weise erläutert wurde. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Rückbildung erfolgt, kann eben als Ausdruck dafür gelten, dafs hier nur der gemeinschaftliche Stützpunkt zu eliminiren, nicht aber auferdem noch die Arbeit der Spaltung eines Condensationsproductes zu verrichten ist. In allen Fällen, in welchen der Stickstoff eliminirt wird, zerfallen die Thialdine in der That unter Rückbildung der betreffenden Aldehyde oder deren Derivate.

Mit der Annahme von drei verschiedenen, nicht unter sich zusammengeketteten Radicalen in den Thialdinen bleiben für die Discussion der Function des Schwefels nur die folgenden Fälle :

1) Die ältere Annahme, der Schwefel sei in der Form von Sulfür oder Sulphydrat vorhanden.

2) Die unter sich freien Radicale sind zwar durch den Stickstoff zusammengehalten, aber zum Theil erst mittelbar durch den Schwefel, in welchem Falle die Aldehydresidua

einwerthig erscheinen, nach der Formel
$$N \begin{cases} S - C^2H^5 \\ S - C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases}$$

3) Die Thialdine enthalten zum Theil die zweiwerthigen Aldehydresidua, die Radicale sind auch direct durch den Stickstoff vereinigt, aber es findet andererseits auch Bindung

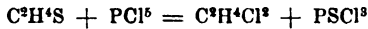
durch zwei Affinivalente des Schwefels statt: $N \begin{cases} C^2H^4 \cdot S \\ C^2H^4 \cdot S \\ C^2H^6 \end{cases}$.

4) Die drei Radicale sind von gleicher Function und zweiwerthig, aber zwei werden durch Schwefel zusammengehalten, eines durch Sulphydryl gesättigt: $N \begin{cases} C^2H^4 \cdot SH \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{cases} S$ (Baeyer,

Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 94).

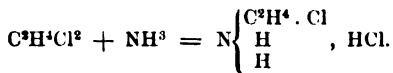
5) Beide Schwefelatome haben die gleiche chemische Function als Sulphydryl: $N \begin{cases} C^2H^4 \cdot SH \\ C^2H^6 \\ C^2H^4 \cdot SH \end{cases}$.

Die erste Hypothese bleibt von vornherein ausgeschlossen, sofern das ganze Verhalten der Thialdine und die Zusammensetzung der Salze dagegen spricht. — Die zweite Hypothese entspricht weder der Rückbildung der Aldehyde, noch der Reaction des Anilins, noch derjenigen des Jods und des Jodwasserstoffs, da sich dabei auch nicht eine Spur eines Jodäthers bildet. — Derselbe Umstand spricht auch zum Theil gegen die dritte Hypothese; ein wichtigeres Argument gegen die Formel 3 ist aber die Form, wie darin der Schwefel angenommen wird, und die durch diese Form bedingte gegenseitige Bindung der zwei Schwefelatome. Es ist bereits oben erwähnt worden, dafs die geschwefelten Aldehyde den Einwirkungen der Reagentien wenig zugänglich sind und sich daraus der Schwefel nicht so leicht abscheiden läfst, wie dies bei den Thialdinen der Fall ist. Nur ein einziger Körper bewirkt die Schwefelabscheidung ziemlich leicht, nämlich Phosphorchlorid. Ich habe mich überzeugt, dafs es sich mit sulfosubstituirtem Acetaldehyd ohne Schwierigkeit nach der Gleichung:

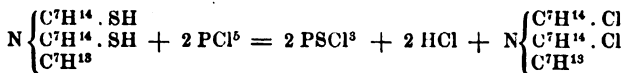


umsetzt. Nun haben wir aber gefunden, daß gerade Phosphorchlorid nur sehr schwierig auf die Thialdine einwirkt und in der Kälte fast gar nicht. Die Formeln 4 und 5 nehmen beide die Aldehydresidua mit dem Stickstoff direct verbunden an; in beiden befinden sich die Residua in einer Form, welche die Rückbildung der Aldehyde ohne Schwierigkeit gestattet. Aber Formel 4 nimmt den Schwefel in zwei verschiedenen Functionen an, und zwar zum Theil in der schwierig abscheidbaren Form. Nun ist aber bis jetzt durchaus kein Grund vorhanden, den beiden Schwefelatomen verschiedene Functionen zuzuschreiben. Es empfiehlt sich also zumeist die Formel 5, welche beide Schwefelatome in der leicht abscheidbaren Sulphydrylform annimmt; auch das Auftreten des Kohlenwasserstoffs C^7H^{12} bei der Zersetzung des Oenanthothialdins mit Anilin ist nur nach dieser Formel leicht erklärbar.

Das Aethylenchlorür kann nach den Untersuchungen von Hofmann mit einem Molecul Ammoniak eine Base liefern, in welcher eine Affinvalenz des zweiwerthigen Glycolradicals durch Chlor gesättigt bleibt :



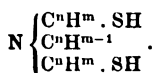
Die entsprechenden zweiwerthigen Aldehydresidua scheinen keine solche Basen bilden zu können, und dieß ist wohl auch der Grund, weshalb das Sulphydryl, welches sonst die Einwirkung des Phosphorchlorids leicht zuläßt, in den Thialdinen diesem Reagenz widersteht. Die Umsetzung nach der Gleichung :



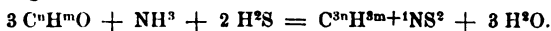
kann nicht stattfinden, oder sie könnte es nur, wenn zugleich die letztere Verbindung sich in $N(C^7H^{13})^3$ und 2 HCl spaltete,

aber diese Spaltung scheint nur sehr schwer vor sich zu gehen. In der That ist es mir sehr wahrscheinlich, daß der dem phosphorsauren Oenanthothialdin beigemengte kohlenstoffreichere Körper ein wenig von der Verbindung $N(C^7H^{13})^3$ gewesen ist. Auch der bei der Reduction mittelst Jodwasserstoff erhaltene Körper kann in analoger Weise als $N(C^7H^{13})^3$, HJ aufgefaßt werden.

Die wahrscheinlichste Formel für die von den Aldehyden C^nH^mO abgeleiteten Thialdine ist also :



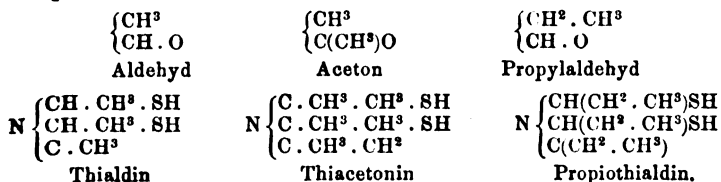
Die Bildung derselben erfolgt nach der allgemeinen Gleichung :



Wir kennen aus der Reihe der Thialdine bis jetzt das Aceto-, Valero-, Oenantho-, Acro- und Benzothialdin und das Selenaldin. Das Acrothialdin ist das einzige, welches außerdem noch Wasser enthält und dessen basische Eigenschaften dagegen sehr zurücktreten. Dem Benzothialdin fehlen die basischen Eigenschaften. Die Bildung der Thialdine scheint eine allgemeine Reaction der Aldehyde zu sein, aber sie ist nicht unbedingt charakteristisch für dieselben, da das Thiacetonein

mit der Formel $N \begin{cases} C^3H^6 \cdot SH \\ C^3H^6 \cdot SH \\ C^3H^5 \end{cases}$ ein von dem Aceton abgeleitetes

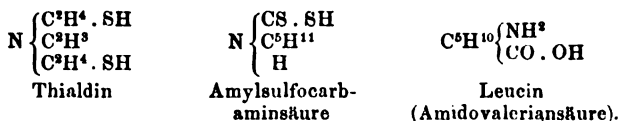
Thialdin repräsentirt. Die Isomerie des Thiacetoneins mit dem Propiothialdin findet ihren Ausdruck in den Formeln :



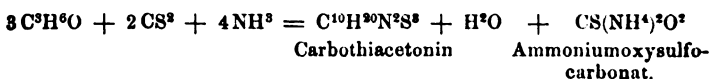
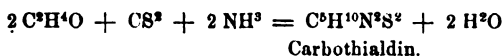
Man hat früher das Thiacetonein wohl auch als trimethylirtes Thialdin auffassen wollen; aber man sieht wohl ein,

dafs es nicht in demselben Sinne als Methylsubstitut betrachtet werden kann, wie etwa das Dimethylanilin in seiner Beziehung zum Anilin.

Die allgemeine Thialdinformel deutet an, dafs die Ersetzung des Schwefels durch Sauerstoff nur zu Oxyaldinen führen kann, dafs also die Umwandlung des Acetothialdins zu Leucin auf diesem Wege unmöglich ist. Auch die von Wagner aus Amylamin und Schwefelkohlenstoff dargestellte Amylsulfocarbaminsäure steht zum Acetothialdin in keiner Beziehung. Die Verschiedenheit in der relativen Constitution dieser drei Körper ergiebt sich aus folgenden Formeln :



An die Thialdine schliessen sich zwei Körper, welche aus Aldehyd und Aceton unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entstehen :



Auch das Oenanthol bildet mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff farblose Prismen eines ähnlichen Körpers, welchem der Schwefel mit Leichtigkeit, unter Rückbildung von Oenanthol, entzogen werden kann. Sollten diese Körper den Schwefel ebenfalls als Sulfhydryl enthalten, so hätten die Formeln :



einige Wahrscheinlichkeit. Vorerst fehlen mir eingehendere Versuche hierüber.

Die Thialdine geben bei der trockenen Destillation mit Kalk ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, etwas Aldehyd und von verschiedenen flüchtigen Basen. Für das Acetothialdin ist dieß bereits von Wöhler und Liebig beobachtet, welche die Base, dem damaligen Standpunkte gemäß, geradezu als Chinolin ansprachen. Im Allgemeinen sind die bei der Zerstörung der Thialdine auftretenden flüchtigen Basen dieselben, welche auch bei der Zersetzung der entsprechenden Oxyaldine erhalten werden.

Florenz, Istituto superiore, December 1867.

Ueber die Beziehungen zwischen Moleculargewicht und spec. Gewicht elastisch-flüssiger Körper;

von Dr. *Aug. Horstmann.*

(Hierzu Tafel I).

Der einfachste Ausdruck für die Beziehung zwischen der Zusammensetzung gasförmiger Körper nach Gewicht und nach Volum ist die Avogadro'sche Hypothese :

Gleiche Volume aller gasförmigen Körper enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleichviel Molecule, oder :

Die Moleculargewichte aller Körper verhalten sich wie ihre Dichtigkeiten im Gaszustand.

Bezeichnet man mit *M* das Moleculargewicht und mit *D* die Dichte, so ist :

$$\frac{M}{D} = \text{Const.}$$

Der Werth der Constanten ist bei den üblichen Einheiten 28,94. Wollte man allgemein bei der Bestimmung der Werthe von M und D denselben Körper, z. B. Wasserstoff, zur Vergleichung nehmen, so wäre viel einfacher $M = D$.

Die Beobachtung ergibt Abweichungen von diesem Gesetze nach verschiedenen Richtungen. Für eine Reihe von Verbindungen ist der Quotient $\frac{M}{D}$ zu klein gefunden worden.

Nach den Versuchen von Pebal *), Than **), Robinson und Wanklyn ***), Wurtz †), Erlenmeyer ††) u. A. kann es wohl kaum mehr bezweifelt werden, daß die Erklärung für diese sogenannten abnormen Drmpfdichten, die fast gleichzeitig von H. Kopp, Cannizzaro und Kekulé, veranlaßt durch eine Beobachtung von H. Sainte-Claire Deville, gegeben wurde, richtig ist. Die betreffenden Körper können nicht unzersetzt in Dampf verwandelt werden. Ihr Dampf besteht aus einem Gemenge der Zersetzungsproducte. Sie können als Beispiele dienen für den allgemeinen Satz, daß die Verbindungsgesetze, die eine Atomgruppe (Molecule) zusammenhalten, sich ändern mit dem Aggregatzustand und überhaupt mit den physikalischen und chemischen Bedingungen.

Für einige Elemente findet sich der Quotient zu groß; die Dichte bleibt aber innerhalb größerer Temperaturintervalle constant (Phosphor und Arsen), und der Relation, welche die Avogadro'sche Hypothese ausspricht, wird genügt durch die Annahme, daß die Molecule dieser Körper in Gasge-

*) Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 199.

***) Dasselbst CXXXI, 129.

****) Dasselbst CXXVII, 110.

†) Dasselbst CXXXIV, 314 und CXL, 161.

††) Dasselbst CXXXI, 124.

stalt statt aus 2, aus 4 Atomen bestehen. Das Molecul des Schwefeldampfes besteht unter 500° sogar aus 6 Atomen, es zerfällt aber in höheren Temperaturen, die Dichte nimmt ab, bis sie der normalen Condensation entspricht.

Man hat weiter bei einer Anzahl organischer Körper die Erscheinung beobachtet, dafs sich die Dampfdichte bei niederen Temperaturen zu grofs ergibt, so dafs man auf eine unrichtige Condensation schliessen könnte, und dann mit steigender Temperatur abnimmt, bis sie der normalen Condensation entspricht. So fand z. B. Dumas die Dichte des Essigsäuredampfes = 2,7, was einer Condensation auf 3 Volume ungefähr entspräche. Cahours wies aber nach, dafs man gegen 230° die richtige Dichte erhält. Von dieser Temperatur abwärts wächst die Dichtigkeit, *ohne aber den doppelten Werth zu erreichen*. Die Versuche von Cahours sind nach Dumas' Methode ausgeführt, also bei constantem Druck. Bineau *) stellte ähnliche Beobachtungen nach einer Methode an, die im Wesentlichen mit der Gay-Lussac'schen übereinkommt, und konnte dabei auch Veränderungen der Dichte mit dem Drucke constatiren. Ich habe aus später anzuführenden Gründen für die Essigsäure einige weitere Versuche nach der ausgezeichneten Methode von Bunsen gemacht. Die beifolgenden Tabellen geben aus allen vorhandenen Daten ein Bild der Veränderungen der Dampfdichte bei diesem Körper.

Dichte des Essigsäuredampfes.

Bineau.

Temp.	Spannkraft	Dichte
11,5°	3,7 ^{mm}	3,88
19,0	4,0	3,75
21,0	4,1	3,72

*) Ann. chim. phys. [3] XVIII.

Temp.	Spannkraft	Dichte
12,0°	5,2 ^{mm}	3,92
20,0	5,6	3,77
24,0	5,7	3,70
30,0	6,0	3,60
20,0	8,5	3,88
22,0	8,6	3,85
20,5	10,0	3,95
28,0	10,0	3,75
35,0	11,2	3,64
36,5	11,3	3,62.

Temp.	Max. d. Spannkraft
15°	7,7 ^{mm}
22	14,5
32	23,0.

Cahours

Temp.	Dichte
125°	3,20
130	3,12
140	2,90
150	2,75
160	2,48
171	2,42
190	2,30
200	2,22
219	2,17
230	2,09
250	2,08
280	2,08
300	2,08
321	2,08
327	2,08
338	2,08.

Horstmann

Temp.	Dichte
128,6°	3,079
131,8	3,070
134,3	3,108
160,3	2,649
165,0	2,647
181,7	2,419
233,5	2,195
254,6	2,185

Den Angaben von Bineau ist für einige Versuchstemperaturen das Maximum der Spannung beigelegt, damit man sehen kann, wie weit der Dampf von demselben entfernt war. Die Beobachtungen Cahours' sind auf Taf. I, Fig. 2

noch graphisch dargestellt und die von mir gefundenen Zahlen in dasselbe Coordinatennetz eingetragen worden.

Ein ähnliches Verhalten wie bei der Essigsäure wurde auch bei anderen Gliedern der Fettsäurereihe, ferner bei einigen ätherischen Oelen u. s. w. nachgewiesen. Cahours *) hat zu zeigen versucht, dafs auch bei den Derivaten solcher Körper jene Eigenschaft einer veränderlichen Dichte noch zu finden ist, wenn eine Substitution in dem Radical stattgefunden hat; sie soll jedoch verschwinden, wenn der extraradicale Wasserstoff vertreten ist.

Es ist für einige dieser Körper auch die Ansicht ausgesprochen worden, dafs wie bei dem Schwefel der Dampf derselben zuerst gröfsere Molecule enthalte. Für die Essigsäure stützten Playfair und Wanklyn **) z. B. diese Hypothese auf Dichtebestimmungen bei Temperaturen unter dem Siedepunkt, wobei der Dampf mit einem permanenten Gase gemischt war. Die erhaltenen Zahlen liegen dem doppelten Moleculargewicht noch näher als die oben angeführten, erreichen es jedoch ebenfalls nicht vollständig. Man kann für jene Ansicht ferner die Eigenschaft dieser Säure anführen, doppelt-saure Salze zu bilden, indem dadurch bewiesen wird, dafs die Molecule derselben auch im nicht gasförmigen Zustand leicht sich zu Gruppen vereinigen.

Die Dichte dieser Körper wäre nach dieser Hypothese, wie bei dem bromwasserstoffsäuren Amylen, veränderlich in dem Temperaturintervall, in welchem sich die gröfseren Molecule zerlegen.

Indessen kann man andererseits die veränderliche Dampfdichte einfach aus der Annahme ableiten, dafs der Dampf dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze nicht folgt.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 68.

**) Dasselbst CXXII, 247.

Denn die Dichte kann nur constant sein, so lange der Dampf jenem Gesetze gehorcht, wie schon hervorgehoben worden ist.

Um zu entscheiden, welche von beiden Ansichten richtiger, ist es nöthig zu untersuchen, ob sich der Essigsäuredampf *wesentlich* von anderen Dämpfen verschieden verhält.

Schon der Entdecker des Ausdehnungsgesetzes der Gase, Gay-Lussac, hat beobachtet *), dafs sich das Volum des Aetherdampfes in der Nähe des Siedepunktes rascher ändert, als das Volum eines anderen Gases. Nach ihm machte Cagniard de la Tour einige hierher gehörige Versuche, auf die ich unten zurückkommen werde. Sie zeigten namentlich auch den Einflufs des Drucks auf die Dampfdichte. Später wurde es, besonders nach den schon angeführten Untersuchungen von Cahours und Bineau, zur empirischen Regel, die Dampfdichte bei Temperaturen mindestens 30 bis 40° über dem Siedepunkt zu bestimmen, weil sich bei allen Dämpfen die Dichtebestimmung in der Nähe jener Temperatur unsicher zeigte.

Genauere Untersuchungen dieser Erscheinung liegen jedoch nur von Regnault **) für den Wasserdampf vor, deren Resultat in der folgenden Tabelle enthalten ist :

<i>Wasser.</i>		
Temp.	Spannung	Dichte
30,8°	32,1 ^{mm}	0,647
31,2	32,6	0,638
31,5	33,2	0,628
32,4	33,5	0,625
37,0	34,2	0,621
41,5	34,6	0,622
41,8	34,6	0,623
45,8	35,2	0,620
48,4	35,5	0,620
55,4	36,2	0,621.

*) Ann. chim. XLIII, 173.

**) Mém. de l'Acad. XXVI, 700.

Ich hatte mir zur Aufgabe gemacht, die Aenderungen der Dichte einiger Dämpfe genauer zu untersuchen, und führte zu diesem Zweck auf Veranlassung des Herrn Prof. Landolt in Bonn in dessen Laboratorium einige Versuchsreihen aus, nach einer Methode, die im Princip der Gay-Lussac'schen gleichkommt. Der Apparat bestand im Wesentlichen aus einer U förmigen Röhre, die an der Biegung auseinander genommen und nach dem Füllen mit Quecksilber und Einbringen des Substanzkügelchens zusammengesetzt werden konnte. Bei einigen Versuchen waren die beiden Röhrenstücke auf einander geschoben und eingeschliffen, bei anderen war die Verbindung durch Caoutchouc hergestellt. Der Druck konnte in dem offenen Schenkel durch eine Hebevorrichtung oder durch eine Luftpumpe geändert werden; im letzteren Falle diente zur Messung desselben ein besonderes Manometer. Gewöhnlich wurde Druck und Volum direct an den auf den Röhren angebrachten Skalen abgelesen. Die Erwärmung geschah in einem großen Wasserbade oder bei einigen Versuchen in einem großen Luftbade. Die Temperatur wurde durch ein Luftthermometer gemessen, das ganz dieselbe Einrichtung hatte wie die Substanzröhre und symmetrisch mit derselben aufgestellt war. Mehrere Quecksilberthermometer controlirten seine Angaben. Ich unterlasse an dieser Stelle eine genauere Beschreibung der Versuche, und gebe in folgenden Tabellen nur einige der erhaltenen Resultate.

I. Schwefelkohlenstoff.

Temp.	Druck	Dichte
46,0 ^o	721,4 ^{mm}	2,711
49,9	789,5	2,695
49,3	731,7	2,685
55,7	793,7	2,687
54,8	729,1	2,681

Temp.	Druck	Dichte
60,2 ^o	801,0 ^{mm}	2,684
60,1	731,0	2,672
65,2	805,4	2,677
65,5	738,3	2,704
70,5	814,0	2,676
72,3	764,0	2,672.

II. *Schwefelkohlenstoff.*

Temp.	Druck	Dichte
47,9 ^o	759,8 ^{mm}	2,710
48,6	757,1	2,704
52,0	755,6	2,707
54,7	755,3	2,705
58,7	754,7	2,703
62,7	755,3	2,699
66,8	753,1	2,699
72,0	753,9	2,695
76,5	754,6	2,689
85,7	765,1	2,685.

III. *Schwefelkohlenstoff.*

Temp.	Druck	Dichte
60,7 ^o	756,1 ^{mm}	2,691
71,8	753,6	2,686
85,3	754,4	2,673
93,1	761,3	2,662
95,1	822,2	2,682
103,6	751,5	2,655
115,3	752,0	2,665
127,6	765,1	2,660
136,0	772,7	2,661.

IV. *Schwefelkohlenstoff.*

Temp.	Druck	Dichte
46,1 ^o	743,8 ^{mm}	2,738
—	718,9	2,697

Temp.	Druck	Dichte
46,1°	698,6 ^{mm}	2,709
—	678,0	2,702
—	653,1	2,697
—	621,8	2,696.

V. Schwefelkohlenstoff.

Temp.	Druck	Dichte
55°	871,0 ^{mm}	2,713
—	844,2	2,711
—	827,0	2,672
—	784,6	2,704
—	745,0	2,698
—	711,1	2,692
—	678,0	2,692
—	638,5	2,691.

VI. Schwefelkohlenstoff.

Temp.	Druck	Dichte
116,2°	655,9 ^{mm}	2,632
118,9	695,9	2,658
119,6	891,7	2,665
119,2	1040,3	2,668
119,2	1110,4	2,676
118,9	1194,6	2,649
117,5	1443,3	2,703.

VII. Aether.

Temp.	Druck	Dichte
37,4°	748,8 ^{mm}	2,690
37,2	646,7	2,661
41,5	747,4	2,672
41,0	650,6	2,657
45,5	741,6	2,660
45,2	642,7	2,645
50,0	742,9	2,657

Temp.	Druck	Dichte
50,0°	646,9 ^{mm}	2,637
55,5	652,6	2,634
60,1	658,6	2,626
65,6	664,2	2,623.

VIII. *Aether.*

Temp.	Druck	Dichte
36,4°	747,2 ^{mm}	2,682
42,2	746,7	2,670
45,2	747,2	2,658
50,1	747,9	2,656
54,6	748,0	2,647
58,6	746,3	2,645
60,0	746,7	2,646
65,1	747,4	2,638
70,1	746,7	2,634
74,8	746,3	2,630.

Man sieht besonders in den Versuchsreihen II, III (Schwefelkohlenstoff) und VIII (Aether) die Veränderungen bei constantem Druck mit der Temperatur, und bei IV, V und VI bei constanter Temperatur mit dem Druck. Es ergibt sich jedoch sofort aus der Unregelmäßigkeit der Differenzen, daß eine Gesetzmäßigkeit aus diesen Zahlen nicht abgeleitet werden darf. Mit allen anderen bisher üblichen Methoden der Dampfdichtebestimmung theilt die angewendete den Mangel, daß die Temperatur nur äußerst schwierig einige Zeit constant erhalten werden kann. Es wäre aber sehr wohl denkbar, daß ein Dampf erst bei längerer Einwirkung der Wärme das der Temperatur entsprechende Maximum der Spannung erreichte.

Bei den angestellten Versuchen waren überdies die Grenzen zu enge. Das Wasserbad konnte nicht über 85° erhitzt werden, ohne ein Zerspringen seiner Glaswände

befürchten zu müssen, und bei dem Luftbad war die Regulirung der Temperatur zu schwierig, um genaue Resultate erhalten zu können.

Die inzwischen von Bunsen *) beschriebene Methode gestattet solche Fehlerquellen mit Leichtigkeit zu vermeiden. Sie bot mir daher ein werthvolles Mittel zur Fortsetzung meiner Versuche. Herr Geheime-Rath Bunsen hatte die Güte, mich persönlich in die Handhabung seiner Methode einzuführen und mich auch während der Ausführung der Versuche durch seinen freundlichen Rath zu unterstützen, wofür ich ihm hiermit meinen besten Dank sage.

Das von Bunsen beschriebene Verfahren wurde im Wesentlichen vollständig eingehalten. Kleine Abänderungen werden im Folgenden erwähnt.

Die zu den Versuchen angewendeten Substanzen waren Aether, Wasser und Essigsäure.

Der Aether war durch 30maliges Waschen mit Wasser gereinigt, durch 2monatliches Stehen über Kalk getrocknet und destillirte bei $34^{\circ},6$ bis $35^{\circ},0$ unter $743,7^{\text{mm}}$ Druck.

Das Wasser war frei aufgefangenes Regenwasser, aus einer Glasretorte destillirt, das mittlere Drittel des Destillats wurde verwendet.

Die Essigsäure war von Merck in Darmstadt bezogen und von mir durch Umkrystallisiren noch weiter gereinigt worden. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von $14^{\circ},0$.

Ich wendete zwei Sätze von Gefäßen an. Die bei dem Aether und der Essigsäure verwendeten faßten 198,45 CC., die bei dem Wasser 335,26 CC. Es wurden jedesmal circa 30 CC. Substanz zum Verdampfen gebracht.

Meine Versuche sollen zunächst zeigen, dafs auch bei

*) Ann. Chem. Pharm. CXLI, 273.

längerem Erhitzen der Dampf in der Nähe des Condensationspunktes eine mit der Temperatur veränderliche Dichte zeigt. Zu diesem Zweck wurde jedesmal auf eine Temperatur erhitzt weit über diejenige, bei der der Dampf gewogen werden sollte, und dann gewartet, bis sich nach vollständigem Verdampfen der Hals des Gefäßes durch einen Flüssigkeitsfaden verschlossen hatte *). Dann liefs man langsam die Temperatur sinken. Der Flüssigkeitsfaden wurde dadurch zurückgesaugt und bei dem erhitzten Drahte *d* in dem Mafse in Dampf verwandelt, als es nöthig war, um das Dampfvoluum in dem Gefäß constant zu erhalten. Um den verschließenden Flüssigkeitsfaden zu ergänzen (er verdampft bei leichtflüchtigen Körpern auch nach der andern Seite, selbst wenn man die Wärmestrahlung von dem Apparat durch Schirme möglichst verhindert), war an dem, zur Ableitung der Dämpfe nach dem Condensationsgefäß dienenden Rohre *c b* (Taf. I, Fig. 3) in der Gegend *f* nach oben ein seitliches kurzes Röhrchen angesetzt, durch welches von der Flüssigkeit mit einem Tropfglase nachgefüllt werden konnte. Durch ein Glashütchen war die Oeffnung gewöhnlich verschlossen.

Die Temperatur, für welche die Bestimmung ausgeführt werden sollte, wurde dann 40 bis 50 Minuten so constant gehalten, wie es allein durch den Bunsen'schen Thermostat möglich ist. Um bei diesem Apparate mit weniger Lampen höhere Temperaturen zu erreichen, ist es zweckmäfsig, denselben noch mit einer dritten Hülle von Eisenblech zu umgeben, die von dem äußeren Kupfercylinder etwa 6 bis 8 MM. absteht. Sie besteht aus zwei Hälften, die von beiden Seiten über den Apparat geschoben und vorn und hinten durch übergreifende Deckel zusammengehalten werden.

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. CXLI, Taf. II.

I. *Aether.*

Temp.	Druck	Dichte
39,7	762,9	2,649
46,1	764,5	2,662
52,2	740,5	2,639
58,7	745,0	2,651
66,1	754,8	2,649
81,1	762,6	2,610
93,1	762,4	2,603
102,8	756,2	2,597
115,3	755,8	2,578
130,6	756,7	2,583
132,6	742,5	2,566
204,5	757,1	2,565.

Die Zahlen der Tabelle I sind auf Taf. I, Fig. 1 zur graphischen Darstellung der Veränderlichkeit der Dichte benutzt. Der wahrscheinlichste Gang der Veränderung ist durch die Curve angezeigt.

Der Curve entspricht die Formel

$$D = 2,528 + \frac{7,73}{T} - \frac{97}{T^2}$$

deren Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sind. Die Tabelle II enthält die durch diese Formel gegebenen Dichten für gleiche Temperaturintervalle.

II. *Aether.*

Temp.	Dichte
40	2,660
50	2,644
60	2,630
70	2,618
80	2,610
90	2,602
100	2,595
110	2,590
120	2,585
130	2,581

Temp.	Dichte
140	2,578
150	2,575
160	2,572
170	2,570
180	2,568
190	2,566
200	2,565.
theor.	2,557

III. *Wasser.*

Temp.	Druck	Dichte
108,8	752,7	0,653
129,1	740,3	0,633
175,4	764,1	0,625
200,2	755,9	0,626.

Die Abweichungen erstrecken sich weniger weit als bei dem Aether und habe ich sie deshalb vorläufig nicht weiter verfolgt.

Es ergeben sich, nach einer ähnlichen Formel wie bei dem Aether, für gleiche Temperaturintervalle die Zahlen, welche die Tabelle IV enthält.

IV. *Wasser.*

Temp.	Dichte
100	0,667
110	0,648
120	0,640
130	0,633
140	0,628
150	0,625
160	0,625
170	0,625
180	0,625
190	0,625
200	0,625.
theor.	0,622

Es ist zu beachten, daß der Dampf bei 129°,1 noch keine constante Dichte zeigt, während seine Tension zu dem der Temperatur entsprechenden Maximum der Spannung sich verhält wie $740,3 : 2010,5 = 0,368 : 1$. Regnault folgerte aus der weiter oben angeführten Tabelle, daß der Wasserdampf sich wie ein permanentes Gas verhält, wenn seine Spannung 0,8 von dem der Temperatur entsprechenden Maximum ist. Er beschränkte jedoch diese Behauptung auf das Verhalten bei dem niederen Druck und den niederen Temperaturen, die er bei seinen Versuchen angewendet, und mit Recht, wie meine Versuche für den Druck einer Atmosphäre beweisen. Es wird die Beschränkung in den Lehrbüchern der Physik hier und da übersehen.

V. Essigsäure.

Temp.	Druck.	Dichte.
128,6°	752,9	3,079
131,3	754,1	3,070
134,3	748,8	3,108
160,3	751,6	2,649
165,0	754,1	2,647
181,7	749,7	2,419
233,5	752,8	2,195
254,6	747,2	2,135.

Die Curve auf Taf. I, Fig. 2 ist, in einem kleineren Maßstabe als bei dem Aether, nach den Beobachtungen von Cahours construiert. Die von mir erhaltenen Zahlen sind in demselben Coordinatennetz durch Sternchen angedeutet. Sie liegen offenbar in einer ähnlichen Curve, die etwas höher läuft, ein Unterschied, der wahrscheinlich durch das Material bedingt ist.

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung lieferte daraus die Constanten folgender Interpolationsformel, die zur Berechnung der Tabelle VI diene :

$$D = 1,431 + \frac{124,7}{T} + \frac{12000}{T^2}.$$

VI. *Essigsäure.*

Temp.	Dichte.
120°	3,808
130	3,100
140	2,984
150	2,795
160	2,679
170	2,580
180	2,494
190	2,419
200	2,354
210	2,297
220	2,246
230	2,200
240	2,159
250	2,122.
theor.	2,078

Die Dichtebestimmung bei 160°,3 ist mit einem Gefäße angestellt, dessen innere Oberfläche durch hineingebrachte dünne Glasröhren etwa 5mal vergrößert war. Die gefundene Zahl ist nur innerhalb der Fehlergrenzen von dem der Temperatur entsprechenden Werthe verschieden. Man sieht daraus, daß eine Condensation des Dampfes auf den Wänden bei derartigen Versuchen nur einen unmerklichen Einfluß hat *).

Wenn man die Möglichkeit der Annahme zugiebt, daß der Dampf der Essigsäure in der Nähe des Condensationspunktes complicirtere Molecule enthält als bei höheren Temperaturen, so schien es mir um so wahrscheinlicher, daß längere Einwirkung der Wärme die Dichte kleiner machen könne. Ich erhitzte daher bei allen Versuchen mit Essigsäure

*) Vgl. Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 68.

auf 230°, bei welcher Temperatur die Dichte fast normal ist, und fing erst an auf die Versuchstemperatur abzukühlen, nachdem Alles verdampft war. Die Versuchstemperatur wurde dann eine volle Stunde constant erhalten. Dennoch liegen die beobachteten Dichten auf einer Curve wie die von Cahours.

Durch das Experiment läßt sich also zwischen dem Verhalten verschiedener Dämpfe, die unzersetzt flüchtig sind, in Bezug auf die Veränderlichkeit der Dichte nur ein quantitativer Unterschied erkennen.

Weiter folgt aus den Beobachtungen von Cagniard de la Tour *), daß die GröÙe der Veränderungen der Dampfdichte bei einem bestimmten Körper von Druck und Temperatur abhängig ist.

Cagniard de la Tour erhitzte die zu verdampfende Flüssigkeit in einem verschlossenen GefäÙs, in welchem der Druck gemessen werden konnte. Eine gewisse Menge Aether verwandelte sich z. B. unter solchen Umständen bei 187° vollständig in Dampf, der einen Druck von 37,5 Atmosphären ausübte. Der Dampf nahm ein $\frac{20}{7}$ mal größeres Volum ein, als der flüssige Aether. Die Dichtigkeit des Aethers ist nun 0,72, daher war die des Dampfes 0,25 bezogen auf Wasser oder 8,15 bezogen auf Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck. Die Dampfdichte war also in diesem Beispiel über 3mal größser als die theoretische 2,56. Die Abweichung ist größser als man sie bei dem Schwefel annehmen müÙste, wenn man dessen abnorme Dampfdichte auf ähnliche Weise erklären wollte, und viel größser als man sie bei irgend einem andern Dampf bei gewöhnlichem Druck beobachtet hat. Wenn man für den Aether die Dampfdichte für verschiedene Temperaturen unter einem Drucke von 37,5

*) Ann. chim. phys. XXI u. XXII.

Atmosphären bestimmen könnte, so fände man sie jedenfalls veränderlich in einem größeren Temperaturintervall, als bei der Essigsäure unter gewöhnlichem Druck.

Wenn die Gröfse der Abweichung aber bei demselben Körper von den physikalischen Bedingungen abhängig ist, so wird die Gröfse der Abweichung bei verschiedenen Dämpfen unter dem gleichen Druck durch die Natur der Körper bestimmt. Es verändert sich die Dichte aller Gase mit Druck und Temperatur, wenn auch nur wenig; die meisten Gase können zu Flüssigkeiten verdichtet werden, und die Dämpfe aller untersuchten Flüssigkeiten zeigen in der Nähe des Siedepunktes eine veränderliche Dichte. Die Abweichung ist bei den meisten Dämpfen schon 30° bis 40° über dem Siedepunkt verschwindend klein; bei einigen andern, darunter der Essigsäuredampf, ist sie noch 100° über jener Temperatur bemerkbar.

Nun kennen wir aber in dem bromwasserstoffsäuren Amylen einen Körper, der eine veränderliche Dichte zeigt, die sicher ihren Grund in einer mit der Temperatur fortschreitenden Zersetzung hat. Auf Taf. I, Fig. 2 ist die Veränderlichkeit der Dichte für diesen Körper nach den Angaben von Wurtz graphisch dargestellt. Die Vergleichung der Curve mit derjenigen für Essigsäure zeigt einen bestimmten Unterschied. Die erstere ist am Anfang und Ende mit der Abscissenaxe parallel, eine gerade Linie, und ändert in ihrem Verlaufe den Sinn ihrer Krümmung, eine Eigenthümlichkeit, die sich wohl überall da angedeutet finden mufs, wo eine Zersetzung die Ursache der veränderlichen Dampfdichte ist *).

*) Die Angaben von Deville und Troost (Compt. rend. LXIV, 237) über den Dampf der Untersalpetersäure lassen deutlich den in Rede stehenden Verlauf der Curve der Veränderlichkeit erkennen. Die Untersalpetersäure zersetzt sich mit steigender Temperatur und zwar geht, wie bei dem bromwasserstoffsäuren Amylen, in

Die Curven für Essigsäure und Aether sind im ganzen Verlauf convex gegen die Abscissenaxe.

einem bestimmten Temperaturintervall die Zersetzung am Schnellsten vor sich. Daher das Maximum des Ausdehnungscoëfficienten, über das sich Deville und Troost so sehr wundern.

In ihrer Tabelle für die Ausdehnungscoëfficienten der Untersalpetersäure geben Deville und Troost zwischen den drei letzten Beobachtungen $100\beta = 100\alpha = 0,367$. Dieser Werth ist offenbar nicht mehr berechnet. Denn die angewendete Formel $\beta = \frac{V^1 - V}{t^1 - t} \frac{1}{V}$ (der Factor $\frac{1}{V}$ ist in den Compt. rend. weggelassen) mit den Werthen von V aus der Tabelle ergibt für β zwischen jenen Beobachtungen Zahlen, die kleiner sind als α , wie man in der beigegeführten vervollständigten Tabelle sieht.

Untersalpetersäure nach Deville und Troost.

Temp.	Dichte.	V.	100 β	100 $\left(\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha t} \right)$
26,7	2,65	320,36	0,888	0,334
35,4	2,53	345,12	1,008	0,325
39,8	2,46	360,42	1,215	0,320
49,6	2,27	403,38	1,207	0,310
60,2	2,08	454,95	1,137	0,300
70,0	1,92	505,85	0,946	0,291
80,6	1,80	556,37	0,781	0,283
90,0	1,72	597,22	0,531	0,275
100,1	1,68	629,23	0,441	0,268
111,3	1,65	660,29	0,422	0,260
121,5	1,62	688,74	0,378	0,253
135,0	1,60	723,84	0,295	0,245
154,0	1,58	664,40	0,270	0,234
183,2	1,57	824,77		

So lange aber die Dichte des Dampfes noch abnimmt, könnte β nicht kleiner als α werden, wenn die Definition von β in obiger Formel die gleiche wäre, wie sie das Gay-Lussac'sche Gesetz für α giebt. Der Ausdehnungscoëfficient α bedeutet die Volumzunahme für 1° Temperaturerhöhung in Bruchtheilen des Volums bei 0°, dieses gleich 1 gesetzt, während in obiger Formel das Volum bei t° (bei der niederen Temperatur) gleich 1 gesetzt und β in Bruchtheilen dieser Einheit ausgedrückt wird. Man sieht den Unterschied zwischen beiden Definitionen sofort, wenn man für V in die von Deville und Troost angewendete Formel die nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz berechneten Vo-

Für die Dämpfe der meisten Körper scheint es mir nach dem Vorhergehenden wahrscheinlicher, daß die gröfsere

lume V und V^1 einsetzt, welche von derjenigen Menge eines permanenten Gases bei t und t^1 erfüllt werden, die bei 0° die Volumeinheit einnimmt. Es ist, gleichen Druck vorausgesetzt,

$$V = 1 + \alpha t$$

$$V^1 = 1 + \alpha t^1$$

$$\beta = \frac{V^1 - V}{t^1 - t} \cdot \frac{1}{V} = \frac{(1 + \alpha t^1) - (1 + \alpha t)}{t^1 - t} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}$$

$$\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha t}$$

Man erhält einen von t abhängigen Ausdruck, der nur für $t = 0^\circ$, $\beta = \alpha$ giebt, für $t = 154^\circ$ aber nicht $\beta = \alpha$ geben kann. Die letzte Columne der beigefügten Tabelle enthält die danach berechneten Werthe von β für ein permanentes Gas bei den betreffenden Temperaturen, und mit diesen Werthen kann man allenfalls die Zahlen von Deville und Troost vergleichen, nicht aber mit α . Es findet sich dann, wie es sein muß, β für den Dampf, so lange dessen Dichte abnimmt, gröfser als für das permanente Gas.

Die Werthe von β sind auch unter einander nicht vergleichbar, da sie sich auf verschiedene Einheiten beziehen. Man kann die mittlereren Ausdehnungscoefficienten, die sich aus der Formel

$$\beta = \frac{V^1 - V}{t^1 - t} \cdot \frac{1}{V}$$

berechnen, nur mit einander vergleichen, so lange man für V und folglich auch für t denselben Werth beibehält, d. h. nur für Temperaturintervalle, die von derselben Anfangstemperatur gerechnet sind. Einen Ausdehnungscoefficienten, der mit α vergleichbar ist und in irgend welche andere Rechnungen eingeführt werden kann, erhält man für einen Dampf, dessen Volumänderung nicht als lineare Function der Temperatur dargestellt werden kann, offenbar nur aus dem Differentialquotienten $\frac{dV}{dt}$.

Eine Berechnung desselben scheint mir aber hier überflüssig, da die unregelmäßige Volumänderung eben so gut durch die Veränderlichkeit der Dichte veranschaulicht wird.

Man berechnet die Dichtigkeit eines Gases bei einer bestimmten Temperatur durchaus nicht, wie Deville und Troost angeben, unter der Annahme, daß der Dampf den normalen Ausdehnungscoefficienten α besitzt und daß er dem Mariotte'schen Gesetze folgt. Das spec. Gewicht eines Gases wird überall definiert als das Verhältniß der Gewichte gleicher Volume des Gases

Dichte in der Nähe der Siedetemperatur nicht durch die Bildung von complicirteren Moleculen oder von Moleculgruppen veranlaßt wird. Die veränderliche Dichte muß daraus erklärt werden, daß der Dampf nicht dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgt, oder, wenn man sich eine Vorstellung mit Hülfe der Moleculartheorie bilden will, dadurch, daß die mittlere Entfernung der Molecule in Folge von gegenseitigen Anziehungen kleiner wird, als bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in anderen Gasen, die dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze gehorchen.

Aus den vorstehenden Betrachtungen ergeben sich die Bedingungen, unter welchen eine Dampfdichtebestimmung zur Berechnung des Moleculargewichtes mittelst der Avogadro'schen Hypothese verwendet werden darf.

Die Dichtigkeit muß vor allem während eines größeren Temperaturintervalles constant bleiben. Findet man bei einem Dampf aber eine veränderliche Dichte, so ist zu untersuchen, ob die Veränderlichkeit auf einer Zersetzung beruht. Kann eine Zersetzung nachgewiesen werden, so muß die Dampfdichte, wenn möglich, unter der Temperatur, bei der die Zersetzung beginnt, genommen werden.

und der atmosphärischen Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck. Ist demnach G das Gewicht des Gases von dem Volum V bei dem Druck P und der Temperatur t , so hat man :

$$D = \frac{G}{0,001293 \frac{V}{1 + \alpha t} \frac{P}{760}}$$

G und V werden durch das Experiment bestimmt und der Ausdehnungscoëfficient des Gases kommt in der Formel nicht vor, ebensowenig wird eine Annahme über dessen Verhalten gegen den Druck gemacht. Wenn sich aber das Volum des Gases nach einem andern Gesetze ändert, als nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen, so zeigt sich dies in einer Veränderlichkeit der Dichte mit Druck und Temperatur.

Ist die Dichte aber veränderlich, weil der Dampf wie meistens in der Nähe des Siedepunktes nicht dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgt, was man schon aus der Gestalt der Curve der Veränderlichkeit, wie oben bemerkt, erkennen kann, so muß die Temperatur so lange erhöht werden, bis die Dichtigkeit constant wird.

Der Werth einer Dampfdichte zur Bestimmung des Moleculargewichtes richtet sich danach, wie weit man sich versichern kann, ob jene Bedingungen erfüllt sind. Selten darf man sich auf die Dampfdichte allein verlassen. Nur die Uebereinstimmung zwischen dem auf physikalischem und dem auf chemischem Wege gefundenen Moleculargewicht gewährt Sicherheit.

Ich glaube schließlicly noch eine Folgerung anderer Art, die sich aus meinen Versuchen ergibt, nicht unerwähnt lassen zu sollen. Die Formeln der mechanischen Wärmetheorie gestatten bekanntlich aus der Verdampfungswärme r und der Spannung p resp. dem Differentialquotienten $\frac{dp}{dt}$, die Dichtigkeit eines gesättigten Dampfes zu berechnen. Man hat nämlich :

$$s = \frac{r}{AT \frac{dp}{dt}} + \sigma,$$

worin s das Volum der Gewichtseinheit des gesättigten Dampfes, σ das Volum der Gewichtseinheit Flüssigkeit, A das Wärmeäquivalent der Arbeit und T die absolute Temperatur bedeuten. Es ergibt sich daraus D für Aether 2,567 und für Wasser = 0,640, für den Druck einer Atmosphäre *).

Wenn man die Curve, welche ich für die Veränderung der Dichte mit der Temperatur bei dem Druck einer Atmo-

*) Zeuner, Grundzüge der mech. Wärmetheorie. 1866. S. 290.

sphäre fand, verlängert bis zur Siedetemperatur, so erhält man auch einen Werth für die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes. Ich finde für Aether 2,67, für Wasser 0,66 etwa, welche Zahlen wohl eher kleiner, denn gröfser als die wahren Werthe sein werden. Für beide Körper sind aber die Werthe gröfser, bei dem Aether ziemlich beträchtlich, als obige Formel verlangt. Da die geringen Fehler, mit welchen A und $\frac{dp}{dt}$ etwa behaftet sind, bei weitem nicht ausreichen diese Differenzen zu erklären, so mufs der Grund derselben wohl in r liegen. r wird bestimmt aus der Gleichung :

$$r = \lambda - \int_0^t c dt.$$

λ bedeutet die Gesamtwärme, die nöthig ist, um die Gewichtseinheit Flüssigkeit von 0^0 in Dampf von t^0 zu verwandeln und wird durch den Versuch bestimmt. $\int_0^t c dt$ stellt die s. g. Flüssigkeitswärme dar, die zur Erwärmung der Flüssigkeit von 0^0 auf t^0 verbraucht wird, ehe die Verdampfung beginnt. Die Differenz zwischen beiden Wärmemengen wird als Verdampfungswärme betrachtet. Der Sinn der Nichtübereinstimmung zwischen den Werthen von D deutet darauf hin, dafs r zu grofs angenommen wird. Es scheint, dafs ein gröfserer Theil der Gesamtwärme λ zu innerer Arbeit verwendet wird, als in den Formeln angenommen wird *).

Es sind zur Begründung dieser Annahme noch weitere Versuche nöthig. Ich werde deshalb bei einer späteren Gelegenheit auf diesen Gegenstand zurückkommen.

*) Vgl. Zeuner, S. 263.

Ueber die Dampfdichte des Schwefel-
ammoniums;
von *Demselben*.

Ueber die Dampfdichten der Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff liegen folgende Angaben vor :

NH_4SH	0,884 *
NH_4SH	0,89 bei 56°,5 **),
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	1,26 " 99°,5 **).

Es würde nach diesen Zahlen ein Gemisch von gleichen Volumen NH_3 und H_2S keine Contraction zeigen, vollständig unverbunden bleiben; ein Gemisch dagegen von 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H_2S sollte sich auf 2 Vol. verdichten, es fände theilweise Verbindung statt. Ein solches Verhalten würde in mehrfacher Beziehung Interesse bieten, und ich führte deshalb im Anschluß an die vorhergehenden Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Dampfdichten einige Versuche aus, deren Resultat ich hier mittheile. Es stimmt dasselbe nicht mit der Angabe von Deville und Troost überein. Aus welchem Grunde, kann ich nicht entscheiden, da eine detaillirte Beschreibung der betreffenden Versuche nicht vorliegt.

Ich bediente mich der Bunsen'schen Methode zur Dampfdichtebestimmung ***). Das Dampfgefäß wurde zuerst mit Ammoniak gefüllt und dann Schwefelwasserstoff in beliebiger Menge mit geeigneter Geschwindigkeit zutreten gelassen.

Das Ammoniak wurde während des Versuchs aus Am-

*) Bineau, Ann. chim. phys. [2] LXVIII, 418.

**) Deville und Troost, Compt. rend. LVI, 895.

***) Ann. Chem. Pharm. CXXI, 273.

moniakflüssigkeit entwickelt. Es strich zuerst durch einen Liebig'schen Kühler, durch ein Gefäß mit gebranntem Kalk und schliesslich durch Kaliröhren, aus welchen es vollständig trocken austrat.

Der Schwefelwasserstoff war aus Schwefelantimon dargestellt und in einem Glasgasometer mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser als Sperrflüssigkeit aufgefangen; durch Chlorcalcium getrocknet gelangte es in das Dampfgefäß.

Um die während des Versuchs austretenden Gase unschädlich zu machen und um den Sauerstoff der Luft, welcher das Schwefelammonium bei den angewendeten Temperaturmomenten zersetzt, möglichst auszuschliessen, traf ich die Einrichtung, welche Fig. 4 auf Taf. I deutlich machen soll. Auf dem Hals a des Dampfgefäßes, der aus dem Thermostaten hervorrägt, sitzt mittelst eines kleinen Korkes die Glashülse b; das andere Ende dieser Hülse ist durch einen Kork verschlossen, durch welchen die beiden capillaren Zuleitungsröhren in das Innere des Apparates gehen. Die Gase entweichen durch das seitliche Rohr c, welches unter Wasser mündete.

Die Gase konnten auf diese Weise vollständig rein in den Apparat gebracht werden. Die gebildete Verbindung setzte sich nach dem Erkalten in völlig farblosen Krystallen an die Wände des Gefäßes, und es füllte sich dieses beim Oeffnen unter Wasser, ohne dafs eine Luftblase zurückblieb.

Die erhaltenen Dampfdichten kann ich bis auf 4 bis 5 Einheiten der dritten Decimale verbürgen. Um die Zusammensetzung des Gemisches mit entsprechender Genauigkeit zu ermitteln, genügte es, in das Dampfgefäß Chlorwasserstoffsäure eintreten zu lassen, und nach dem Verdampfen und Trocknen auf dem Wasserbade den entstandenen Salmiak zu wiegen. Die Uebereinstimmung der Resultate beweist, dafs die Genauigkeit dieser Methode ausreichend ist.

Die folgende Tabelle giebt die gewonnenen Zahlen. Die beiden ersten Columnen enthalten die beobachteten Dichten mit den zugehörigen Versuchstemperaturen; die beiden folgenden die procentische Zusammensetzung nach dem Volumen; die fünfte die daraus berechnete Dichte unter der Voraussetzung, dafs die beiden Gase unverbunden in dem Gemisch enthalten sind und mit Zugrundelegung der theoretischen Dichten der Bestandtheile (1,175 für H_2S , 0,587 für NH_3); die sechste die Dichte berechnet für die Annahme, dafs in dem Gemisch eine Verbindung von 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H_2S mit der Dichte 1,26, wie sie Deville u. Troost angeben, enthalten sei. Für Gemische, wie sie den Verbindungen NH_4SH und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ genau entsprächen, habe ich die berechneten Dichten zur Vergleichung beigefügt.

1. Temp.	2. Beobacht Dichte.	3. 4. Volumprocente		5. 6. Berechnete Dichte.	
		NH_3	H_2S	I.	II.
85°,9	0,622	93,57	6,43	0,625	0,68
80°,0	0,653	89,28	10,72	0,650	0,75
85°,6	0,750	72,24	27,76	0,750	1,10
56°,4	0,768	71,65	28,35	0,754	1,12
—	—	66,66	33,33	0,783	1,26
84°,1	0,832	59,90	40,10	0,823	1,25
—	—	50,00	50,00	0,881	1,22
56°,9	0,947	39,93	60,07	0,940	1,22

Die Uebereinstimmung zwischen der zweiten und fünften Columne beweist, dafs bei den Temperaturen und sonstigen Umständen der beschriebenen Versuche Ammoniak und Schwefelwasserstoff sich nicht verbinden, in welchem Verhältnifs sie auch gemischt sein mögen.

Heidelberg, den 7. April 1868.

Untersuchungen über Vanadin;

von H. E. Roscoe.

I. Einleitung.

Unter den physikalischen Eigenschaften, welche man zu Rathe zieht, um die verwandtschaftlichen Beziehungen der einfachen Körper und die Constitution chemischer Verbindungen festzustellen, besitzt wohl keine in so hohem Grade das Vertrauen des Chemikers, als die des Isomorphismus. Um so merkwürdiger ist daher die Ausnahme, welche die Vanadinverbindungen bisher in dieser Beziehung gemacht haben.

Es wurde von Rammelsberg und später ausführlicher von Schabus nachgewiesen, dafs das Mineral Vanadinit (eine Verbindung von Bleivanadat mit Bleichlorid) isomorph ist mit Apatit $\left(3 \left(\text{Ca}_3 \begin{Bmatrix} \text{PO}_4 \\ \text{PO}_4 \end{Bmatrix} \right) + \text{CaCl}_2 \right)$, Pyromorphit $\left(3 \left(\text{Pb}_3 \begin{Bmatrix} \text{PO}_4 \\ \text{PO}_4 \end{Bmatrix} \right) + \text{PbCl}_2 \right)$ und Mimetesit $\left(3 \left(\text{Pb}_3 \begin{Bmatrix} \text{AsO}_4 \\ \text{AsO}_4 \end{Bmatrix} \right) + \text{PbCl}_2 \right)$.

Die Krystallform dieser Mineralien ist ein hexagonales Prisma mit der hexagonalen Pyramide combinirt. Die Endwinkel P : P sind :

1) Vanadinit	142°30'	3) Pyromorphit	142°15'
2) Apatit	142°20'	4) Mimetesit	142° 7'

und die Axenverhältnisse :

1) 1 : 0,727	3) 1 : 0,736
2) 1 : 0,732	4) 1 : 0,739.

Der Isomorphismus dieser Verbindungen wird ferner dadurch bewiesen, dafs dieselben in verschiedenen Exemplaren in allen Verhältnissen zusammenkrystallisirt aufgefunden worden sind; Heddle *) beschreibt einen Krystall

*) Greg and Lettsom's British Mineralogy 1858, p. 409 u. 410.

in seinem Besitze, dessen eine Hälfte aus Vanadinit und die andere aus Apatit besteht.

Fast Alles, was wir über Vanadin und seine Verbindungen wissen, verdanken wir der klassischen Untersuchung, welche Berzelius 1831 ausführte *). Aus diesen Versuchen, welche später von Schafarik **) und von Czudnowicz ***) bestätigt wurden, ergab sich, dafs der Vanadinsäure die Formel VO_3 zukomme. Es liegt also hier entweder der Fall vor, dafs chemische Verbindungen, welche verschieden constituirt sind, Isomorphismus zeigen und zusammenkrystallisiren, oder die Schlüsse, welche Berzelius aus seinen Resultaten zog, sind falsch und die Vanadinsäure hat die Formel V_2O_5 , entsprechend den Pentoxiden des Phosphors und des Arsens.

Die meisten Chemiker haben sich bis jetzt für die erste Annahme erklärt, als einzige Lösung dieser Schwierigkeit, indem die genauen experimentellen Daten, welche Berzelius gegeben hat, keine andere Formel als VO_3 für wahrscheinlich erscheinen lassen.

Die Versuche, aus welchen Berzelius seine Schlüsse zog, sind :

1) Der constante Gewichtsverlust, welchen Vanadinsäure erleidet, wenn sie bei Rothglühhitze durch Wasserstoff reducirt wird.

2) Wenn Chlor auf dieses reducirte Oxyd einwirkt, bilden sich ein flüchtiges Chlorid und ein Rückstand von Vanadinsäure, deren Gewicht genau ein Drittel der Menge beträgt, welche ursprünglich zum Versuche genommen wurde.

*) Pogg. Ann. XXII, 1 (1831).

**) Ann. Chem. Pharm. CLX, 84.

***) Pogg. Ann. CXX, 33.

Berzelius zog hieraus den Schluss, daß die Zahl der Sauerstoffatome im Oxyd sich zu der in der Säure wie 1 zu 3 verhält, und nimmt im niedersten Oxyde ein Atom Sauerstoff an; so muß die Säure 3 Atome Sauerstoff enthalten. Eine Bestätigung dieser Annahme fand er in der Sättigungscapazität der Säure. Die Frage, ob in derselben ein oder zwei Atome Metall enthalten seien, entschied Berzelius zu Gunsten der ersteren Ansicht, indem er fand, daß keine den Alaunen entsprechende Verbindung entsteht, wenn man Vanadinsäure mit Schwefelsäure und Kali zusammenbringt.

Eine weitere Bestätigung für diese Annahme ergab sich aus der Zusammensetzung des flüchtigen Chlorids, welches von Berzelius und Schafarik analysirt wurde, und wonach kein Zweifel mehr sein konnte, daß, wenn das Atomgewicht des Vanadins zu 68,5 und das des Sauerstoffs zu 8 angenommen wird, der Vanadinsäure die Formel VO_3 zukommen muß, das reducirte Oxyd VO und das Chlorid VCl_3 ist.

In der vorliegenden Mittheilung werde ich zeigen, daß, obgleich ich Berzelius' Resultate in allen Einzelheiten vollständig bestätige, ich dennoch zu ganz verschiedenen Schlussfolgerungen gelange, indem ich beweisen werde, daß die richtige Formel für Vanadinsäure V_2O_5 ist ($\text{O} = 16$) und das wahre Atomgewicht des Vanadins durch die Zahl 51,3 ausgedrückt wird; daß die Substanz, welche Berzelius als Metall betrachtete, ein Oxyd von der Formel $\text{VO} = 67,3$ ist, und daß das sogenannte Vanadinchlorid ein Oxychlorid VOCl_3 ist.

Die Gründe, auf welche ich diese Schlüsse basire, sind im Folgenden zusammengestellt; die experimentellen Beweise werden weiter unten folgen :

1) Es existirt ein Oxyd des Vanadins, welches das Verbindungsgewicht 67,3 hat (Berzelius' Metall); die Vanadin-

säure muß demnach mehr als 3 Atome Sauerstoff enthalten.

2) Die folgenden Oxyde sind sowohl auf trockenem als auf nassem Wege erhalten und ihre Zusammensetzung festgestellt worden :

	Verbindungsgewicht
1) V_2O_3 Vanadindioxyd oder Vanadyl	134,6.
2) V_2O_3 Vanadintrioxyd (Suboxyd von Berzelius)	150,6.
3) V_2O_4 Vanadintetroxyd	166,6.
4) V_2O_5 Vanadinpentoxyd (Vanadinsäure)	182,6.

3) Das sogenannte Vanadinchlorid enthält Sauerstoff; es ist ein Oxychlorid mit der Formel $VOCl_3$. Man kann dasselbe Vanadyltrichlorid oder Vanadinoxytrichlorid benennen; diese Verbindung entspricht dem Phosphoroxychlorid $POCl_3$.

4) Es existiren noch drei feste Oxychloride :

$VOCl_2$ Vanadyldichlorid oder Vanadinoxydichlorid.

$VOCl$ Vanadylmonochlorid oder Vanadinoxymonochlorid.

V_2O_5Cl Divanadylmonochlorid.

5) Alle natürlich vorkommenden Vanadate sind dreibasisch :

- a) Vanadinit von Zimapan, von Berzelius analysirt (Pogg. Ann. XXII, 63), enthält nahezu 3 Aequivalente Bleioxyd auf 1 Aeq. Vanadinsäure.
- b) Eusynchit, von Czudnowicz analysirt (Pogg. Ann. CXX, 27), enthält 3 Aeq. eines Gemisches von Bleioxyd und Zinkoxyd auf 1 Aeq. Vanadinsäure.
- c) Aräoxen hat nach v. Kobell's Analyse (Journ. f. pract. Chem. L, 496) eine ähnliche Zusammensetzung wie Eusynchit.
- d) Amerikanischer Vanadinit, von Smith analysirt (Journ. f. pract. Chem. LXVI, 433), ist eine dreibasische Verbindung.
- e) Dechenit aus der Pfalz, ist nach Brush (Sill. Am. Journ. [2] XXXIV, 116) identisch mit Aräoxen und daher ebenfalls eine dreibasische Verbindung.
- f) Volborthit enthält nach Credner's Analyse (Pogg. Ann. LXXIV, 546) auf 1 Aeq. Vanadinsäure 3 Aeq. basischer Oxyde.

6) Schmilzt man Vanadinsäure mit Natriumcarbonat zusammen, so entweichen 3 Molecule Kohlensäure für je 1 Molecule Vanadinsäure; das normale Natriumvanadat hat daher die Formel Na_3VO_4 .

7) Die einbasischen Vanadate entsprechen den einbasischen oder Metaphosphaten; man kann dieselben mit dem Namen Metavanadate bezeichnen; wie NaVO_3 , NH_4VO_3 , Ba_2VO_3 .

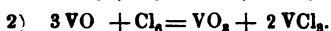
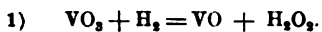
8) Die zweibasischen Vanadate haben eine ähnliche Constitution wie die sogenannten sauren Chromate und Borate.

9) Ein Vanadinnitrid wurde dargestellt, dessen Analyse ergab, dafs es auf 51,3 Gewichtstheile Vanadin 14 Gewichtstheile Stickstoff enthält.

Alle Reactionen der Vanadinsäure lassen sich mit derselben Leichtigkeit erklären, wenn man die Formel V_2O_5 ($\text{V} = 51,3$) annimmt, als wenn man die alte Berzelius'sche Ansicht, dafs in derselben 3 Aeq. Sauerstoff enthalten seien und V das Atomgewicht 67,3 hat, beibehält.

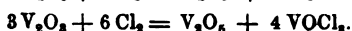
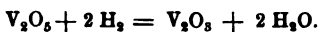
Alte Formeln

($\text{V} = 68,5$; $\text{O} = 8$)



Neue Formeln

($\text{V} = 51,3$; $\text{O} = 16$)



II. Vorkommen und Darstellung der Vanadinverbindungen.

Vanadin hat bis jetzt zu den chemischen Seltenheiten gehört; vanadinhaltige Mineralien sind zwar ziemlich verbreitet, aber keines derselben enthält dieses Element in irgend beträchtlicher Menge. Eine ausführliche Untersuchung der Verbindungen dieses Körpers war daher bis jetzt nicht ausführbar, und selbst in den letzten Untersuchungen verschiedener Chemiker, welche diesen Gegenstand bearbeitet haben, finden sich widersprechende Angaben über Fundamentalphunkte.

Vor einiger Zeit wurde meine Aufmerksamkeit gelenkt auf das Vorkommen von Vanadin in den kupferhaltigen Schichten des unteren Keupersandsteins der Trias, welche in Alderley und in Mottram St. Andrews in Cheshire bergmännisch bearbeitet werden, und ich war so glücklich, mir eine reichliche Quelle des seltenen Metalles zu verschaffen. Es war dieß ein kalkhaltiger Niederschlag, welcher als Rückstand erhalten wurde bei der Gewinnung von Kobalt aus den kobaltführenden Schichten des obigen Sandsteins.

Die geologischen Verhältnisse dieser merkwürdigen metallreichen Sandsteinformation sind von Hull genau beschrieben worden *). Die horizontalen Sandsteinschichten enthalten Malachit, Kupferlasur, Weißbleierz, Bleiglanz, Kobalt und Nickel als schwarze Oxyde, eine kleine Menge von Silber, außerdem Brauneisenstein, Pyrolusit und Schwerspath. Der Sandstein ist weich und hat eine gleichförmige Textur; die Farbe desselben wechselt von Grün und Braun zu Schwarz, je nachdem das eine oder andere der obigen Mineralien vorherrscht. Hull unterscheidet die folgenden Schichten :

	Dicke der Schichte
1) Gelblicher Sandstein	4 Fuß 0 Zoll
2) Schieferiger Thon, unten durch ein Band von kupferführendem Sandstein begrenzt	2 " 6 "
3) Eisenschlammiger Sandstein mit großen Nieren von Weißbleierz	6 " 0 "
4) Kobaltführende Schichte. Gestreifter Sandstein mit Erdkobalt	4 " 6 "
5) Weißer dichter Sandstein mit Weißbleierz .	5 " 0 "
6) Sandstein, durch Eisenoxyd, Braunstein und Erdkobalt gefärbt	12 " 0 "

Um das Kupfer abzuschneiden, welches im Sandstein in wechselnder Menge enthalten ist und von 0,5 bis 2,5 pC.

*) Geological Magazine vol. I, pag. 65 (1864).

beträgt, wird der durch Pochen zerkleinerte Stein mit Salzsäure ausgezogen und aus dieser Lösung das Kupfer durch Eisen gefällt.

Der Sandstein, in welchem das Vanadin enthalten ist, hat eine helle Farbe und enthält 0,1 bis 0,3 pC. der Oxyde des Kobalts, Nickels und Kupfers, welche in der Felsmasse als kleine schwarze, grüne und rothe Flecke auftreten. Dieselben wurden aus dem gepochten Sandstein durch Salzsäure ausgezogen und zu dieser Lösung wurde Chlorkalk gesetzt, und durch Kalkmilch dann alles Blei, Eisen, Arsen (aus der rohen Salzsäure) Vanadin, und ein kleiner Theil des Kupfers gefällt, während Nickel, Kobalt und der gröfsere Theil des Kupfers in Lösung blieben.

Das Bergwerk in Mottram wird nicht mehr bebaut, und es war mir daher unmöglich, eine Probe dieses Sandsteines zu verschaffen, um denselben näher zu untersuchen. Ich kann daher nicht mit Sicherheit behaupten, dafs derselbe Vanadinit enthält, was mir aus gewissen Gründen höchst wahrscheinlich erscheint.

Der Werkführer des Bergwerkes glaubte, dafs der Kalkniederschlag gegen 10 pC. Kupfer enthalte. Als ein Theil desselben in Salzsäure gelöst und das Kupfer mit Zink gefällt worden, behielt die Flüssigkeit immer noch eine blaue Farbe, deren Ursache ich bald als von Vanadin herrührend erkannte.

Der Kalkniederschlag enthält gegen 2 pC. Vanadin, ausserdem Blei, Arsen, Eisen, Kalk, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Um aus diesem Rohmaterial das Vanadin abzuscheiden, mußte im Grofsen gearbeitet werden. Dafs ich dieses ausführen konnte, verdanke ich der Freundlichkeit der Herren Roberts, Dale & Comp., welche mir bereitwillig ihre Fabrik zur Verfügung stellten. Drei Centner des getrock-

neten Niederschlages wurden mit dem vierfachen Gewichte Steinkohle fein zermahlen und das Gemisch wurde in einem verschlossenen Ofen mehrere Tage geglüht, um die größte Menge des Arsens zu verflüchtigen. Die Masse wurde sodann mit einem Viertel ihres Gewichtes calcinirter Soda innig gemischt und zwei Tage lang in einem Röstofen unter Luftzutritt erhitzt, um das Vanadin in lösliches Natriumvanadat zu verwandeln, welches durch Auslaugen in Lösung gebracht wurde. Diese Lösung wurde sodann mit Salzsäure angesäuert und schweflige Säure eingeleitet, um die Arsensäure zu reduciren. Das Arsen wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt, und die davon abfiltrirte blaue Lösung sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt, wodurch das Vanadin gefällt wird. (Ein Ammoniaküberschufs muß vermieden werden, weil sich sonst ein Theil des Vanadinoxids wieder löst.) Das ausgeschiedene Vanadinoxid wurde auf großen Leinwandfiltern gut mit Wasser ausgewaschen, dann mit Salpetersäure oxydirt und zur Trockne verdampft. Die so erhaltene rohe Vanadinsäure wurde mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung gekocht, wobei Eisenoxyd, Calciumsulfat und Alaunerde zurückblieben, und die Lösung eingedampft, bis sich Ammoniumvanadat ausschied. Dieses Rohproduct wurde mit gesättigter Salmiaklösung gewaschen und mehrmals umkrystallisirt. Um aus diesem Salz reine Vanadinsäure darzustellen, wurde es unter Luftzutritt geröstet und das rückständige Pulver in Wasser vertheilt, in welches Ammoniakgas geleitet wurde, wobei die Vanadinsäure sich löste und ein Rückstand von Kieselerde, Phosphaten u. s. w. blieb. Durch Eindampfen der Lösung in Platingefäßen wurde reines phosphorfrees Ammoniumvanadat erhalten.

Eine andere Methode, um vollkommen reine Vanadinsäure zu erhalten, bestand darin, das reine Oxychlorid mit Wasser zu zersetzen und das ausgeschiedene hell orangefarbene

Pulver von Vanadinsäure zu trocknen und dann mit Schwefelsäure befeuchtet der Einwirkung von Fluorwasserstoff auszusetzen, um die geringe Menge hartnäckig anhaftender Kieselerde zu entfernen. Der Rückstand wurde erhitzt, um die Schwefelsäure zu verflüchtigen, und geschmolzen; beim Erkalten erstarrte die Masse zu prächtigen durchsichtigen Krystallen von reiner Vanadinsäure.

Es scheint, daß alle Vanadinmineralien mehr oder weniger Phosphor enthalten, und schon hieraus scheint eine nahe Verwandtschaft zwischen diesen beiden Elementen hervorzugehen. — Die vollständige Trennung des Vanadins von Phosphor ist ziemlich schwierig; ist viel vom letzteren Elemente vorhanden, so gelingt die Trennung am Besten dadurch, daß man die unreine Säure mit ihrem gleichen Gewichte Natrium in einem eisernen Tiegel verpufft und den Rückstand mit Wasser wäscht, bis dasselbe nicht mehr alkalisch reagirt. In einigen Fällen mußte diese Operation dreimal wiederholt werden, ehe die Molybdänsäurereaction keinen Phosphor mehr anzeigte. Enthält die Säure nur Spuren von Phosphor, so reicht wiederholtes Umkrystallisiren des Ammoniumsalses hin, um ein Präparat zu erhalten, in welchem man durch Molybdänsäure keinen Phosphor mehr nachweisen kann.

Enthält Vanadinsäure mehr als ein Procent Phosphorsäure, so nimmt dieselbe nach dem Schmelzen keine krystallinische Beschaffenheit an, sondern erstarrt zu einer dunkelglänzenden Masse mit muscheligem Bruch. Höchst eigenthümlich ist der beschützende Einfluss, welchen die Phosphorsäure auf Vanadinsäure bei der Reduction mit Wasserstoff ausübt. Ein Gemisch von Vanadinsäure mit 1 pC. Phosphorsäure, welches 1,5888 Grm. wog, wurde im Wasserstoffstrome geglüht und verlor nur 0,0007 an Gewicht, während reine Vanadinsäure einen Verlust von 0,2784 erlitten haben würde.

III. *Ermittelung des Atomgewichtes des Vanadins durch Reduction des Vanadinpentoxyds mit Wasserstoff.*

Um das Atomgewicht des Vanadins zu ermitteln, erhitzte Berzelius die Vanadinsäure zu Rothglühhitze in einem Wasserstoffstrome. Diese Methode ist sehr zuverlässig und giebt sehr genaue Resultate, indem das reducirte Trioxyd (Suboxyd nach Berzelius) keine weitere Veränderung erleidet, wenn man die Temperatur bis zur hellen Rothglühhitze steigert, und die Reduction des Pentoxyds zu Trioxyd schon bei einer viel niedrigeren Temperatur vollständig stattfindet. Berzelius fand mittelst dieses Verfahrens als Atomgewicht die Zahl 68,5; der richtige Werth ist, wenn man die nachstehenden Versuche nach Berzelius' Hypothese berechnet, etwas kleiner, nämlich 67,3.

Zu einem jeden Versuche wurden immer mehr als 5 Grm. Pentoxyd genommen *); die Reduction wurde entweder in einer gebogenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase vorgenommen, welche in einem Magnesiabade erhitzt wurde, und welche nach wiederholtem Erhitzen nur 0,0001 Grm. an Gewicht verlor, oder das Pentoxyd wurde in ein Platinschiffchen gebracht und dasselbe in eine Verbrennungsröhre eingeschoben. Vor der Reduction wurde das fein gepulverte Vanadinpentoxyd erst in einem trockenen Luftstrome so lange gelinde erwärmt, bis das Gewicht vollkommen constant geworden war. Das reducirte Oxyd wurde in dem Wasser-

*) Um übereinstimmende Zahlen zu erhalten, ist es durchaus nothwendig, größere Mengen anzuwenden, als Berzelius zu seinen Versuchen nahm. Die größte Menge Vanadinsäure, welche er anwendete, war 2,2585 Grm. und die kleinste 0,6409. Ein Irrthum von 1 Milligramm. bei dem ersten Gewicht verursacht eine Variation von $\pm 0,2$ im Atomgewicht, und bei dem zweiten eine von $\pm 0,7$; während bei Anwendung von 5 Grammen derselbe Irrthum nur $\pm 0,086$ verursacht.

stoffströme vollkommen erkalten lassen, und dieses Gas sodann durch trockene Luft verdrängt. So lange das reducirte Oxyd noch nicht vollständig erkaltet ist, absorbiert es, der Luft ausgesetzt, rasch Sauerstoff, fängt an zu glühen und verwandelt sich oberflächlich in das blaue Oxyd; das vollkommen erkaltete Oxyd erleidet keine Veränderung in trockener Luft während einiger Zeit. In einem Versuche wurde der Wasserstoff statt durch Luft durch Stickstoff verdrängt und hierbei genau dieselbe Zahl erhalten, wie in den Versuchen, wo Luft angewendet wurde.

Die gebogene Glasröhre, welche das reducirte Oxyd enthielt, wurde wohl verstopft in den Kasten der Wage gebracht und daselbst vor dem Wägen eine halbe Stunde gelassen. Das Platinschiffchen wurde nach dem Erkalten rasch in ein Probirröhrchen gebracht und dasselbe gut verstopft. Diese Vorsichtsmaßregeln sind durchaus nothwendig, um genaue Resultate zu erhalten, indem das Trioxyd sehr hygroskopisch ist.

Der Wasserstoff, welcher zur Reduction diente, wurde auf das Sorgfältigste gereinigt und getrocknet; alle Caoutchoucverbindungen und Korke des Apparates wurden mit Kupferdraht fest verbunden und mit geschmolzenem Paraffin überstrichen. Das Gas wurde durch Lösungen von Silbernitrat und Natriumpyrogallat, Natronlauge und Schwefelsäure geleitet, ging dann durch eine rothglühende Röhre, welche Kupferdrehspäne enthielt, und zuletzt nochmals durch einen Trockenapparat. Um sich zu vergewissern, daß kein atmosphärischer Sauerstoff in den Apparat diffundire, wurde das andere Ende der Verbrennungsröhre mit einer Röhre, welche Phosphorpenoxyd enthielt, verbunden, die Verbrennungsröhre erhitzt und sodann 4 Stunden lang Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Die Röhre, welche das Phosphorpenoxyd enthielt, hatte während dieser Zeit nur 0,0002 Grm.

an Gewicht zugenommen. Um den Wasserstoff zu trocknen, kann man nur durch Kochen concentrirte Schwefelsäure anwenden. Bei den ersten Versuchen wurden die Trockenröhren mit Phosphorpenoxyd gefüllt; in keinem dieser Fälle konnte eine vollständige Reduction erzielt werden; das Atomgewicht wurde stets zu hoch gefunden. Nach vieler Mühe und Arbeit ergab sich die Ursache davon darin, daß kleine Mengen des leichten Phosphorpenoxyds, trotz der Baumwollestopfen, durch den Gasstrom zu dem Vanadinpenoxyd übergerissen wurden. Die kleinste Menge Phosphorpenoxyd verhindert aber eine vollständige Reduction des Vanadinpenoxyds.

So gaben in einem Versuche 2,9232 Grm. Vanadinpenoxyd 2,4840 Vanadintrioxyd oder $V = 65,4$.

Bei einem zweiten Versuche erhielt man aus 4,2826 Grm. des Penoxyds 3,5649 Trioxyd oder $V = 55,4$.

Das reducirte Oxyd wurde auf Phosphor untersucht, wobei sich ergab, daß die oberen Schichten Phosphorpenoxyd enthielten, während die unteren frei davon waren. Um ferner zu zeigen, wie unvollständig die Reduction des phosphorhaltigen Oxyds ist, wurden 3,4886 Grm. eines solchen in einem trockenen Chlorstrome erhitzt; es blieben 2,165 Grm. Vanadinpenoxyd zurück, während bei vollständiger Reduction nur 1,407 hätten erhalten werden sollen.

Es wurden nicht weniger als 9 Atomgewichtsbestimmungen mit aller möglichen Sorgfalt ausgeführt, in welchen das Resultat zwischen 52,2 und 65,4 schwankte, welches nur davon herrührte, daß die Trockenröhre Phosphorpenoxyd enthielt. Sobald diese Fehlerquelle aufgefunden und Schwefelsäure als Trockenmittel substituirt wurde, fand vollständige Reduction statt und die Resultate wurden constant. Nimmt man als Formel der Säure V_2O_5 , und als die des reducirten

Oxyds V_2O_3 , so erhält man das Atomgewicht nach folgender Gleichung :

$$x = \frac{8(5b - 3a)}{a - b},$$

worin a das Gewicht der angewandten Säure und b das des reducirten Oxyds bedeutet.

1. Bestimmung.

Die Säure, welche für diesen, sowie für die folgenden Versuche benutzt wurde, war durch Rösten von Ammoniumvanadat erhalten worden. Dieselbe enthielt Spuren von Phosphor und Kieselerde. Um sie davon zu befreien, wurde sie fein gepulvert mit dem gleichen Gewichte Natrium in einem eisernen Tiegel verpufft, das reducirte Oxyd sorgfältig mit Wasser gewaschen und dann mit Salzsäure behandelt, um Eisen zu entfernen. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde das Oxyd wieder in Vanadinsäure verwandelt, dieselbe im Wasserstoffstrome reducirt. Durch Ueberleiten von Chlor wurde hieraus das Oxychlorür dargestellt, dasselbe mehreremale rectificirt und dann durch Wasser zersetzt. Die so erhaltene Säure wurde getrocknet und mit concentrirter reiner Schwefelsäure befeuchtet in einem Platingefäße 10 Tage lang Fluorwasserstoffdämpfen ausgesetzt. Die so gereinigte Säure wurde geschmolzen; sie gab beim Erkalten dunkelrothe durchsichtige Krystalle von 5 bis 6 Centimeter Länge.

Gewicht des Platinschiffchens nach dem ersten Erhitzen in der Luft + Röhre *) = 19,6287

*) Diese Glasröhre nebst Stopfen wurden häufig wieder gewogen. Dieselben hatten nach Beendigung der Versuchsreihe nur 0,0004 Grm. abgenommen. Dieses Gewicht, welche die Wage noch ganz gut anzeigte, ist ohne Einfluß auf das Endresultat. Eine ähnliche Abnahme im Gewichte einer verstopften Röhre ist von Stas beobachtet worden; dieselbe rührt von der Reibung des Stopfens her.

Gewicht des Platinschiffchens nach dem zweiten Erhitzen in der Luft + Röhre	= 19,6287
Schiffchen, Röhre und Vanadinsäure nach einstündigem Erhitzen in trockener Luft	= 27,368
Schiffchen, Röhre und Vanadinsäure nach zweistündigem Erhitzen in trockener Luft	= 27,3684
Schiffchen, Röhre und Vanadinsäure nach dreistündigem Erhitzen in trockener Luft	= 27,3684
Gewicht des angewandten Pentoxyds	= 7,7397.

Nach stattgehabter Reduction wurde nicht eher gewogen, bis jede Spur Wasser aus der Röhre verschwunden war. Zwei Wägungen reichen daher hin, um zu zeigen, ob das Gewicht constant geworden ist.

Schiffchen, Röhre und reducirtes Oxyd nach fünfständigem Erhitzen	= 26,0120
Schiffchen, Röhre und reducirtes Oxyd 3 $\frac{1}{2}$ Stunden länger erhitzt	= 26,0114.

Nach obiger Formel berechnet sich hieraus das Atomgewicht 51,257.

2. Bestimmung.

Röhre + Schiffchen nach dem ersten Erhitzen in Luft	= 19,6258
Röhre + Schiffchen nach dem zweiten Erhitzen in Luft	= 19,6259
Röhre + Schiffchen + Säure nach 2 $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen	= 26,2074
Röhre + Schiffchen + Säure nach 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen	= 26,2077
Gewicht der angewandten Säure	= 6,5819
Röhre + Schiffchen + reducirtes Oxyd 3 $\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserstoff erhitzt	= 25,058
Röhre + Schiffchen + reducirtes Oxyd 3 weitere Stunden erhitzt	= 25,0569
Röhre + Schiffchen + reducirtes Oxyd 3 weitere Stunden erhitzt	= 25,0560
Röhre + Schiffchen + reducirtes Oxyd 3 weitere Stunden erhitzt	= 25,0555.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Atomgewicht zu 51,391.

Um dieses Resultat zu bestätigen, wurde das reducirte Oxyd durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrome wieder oxydirt; die pulverförmige Säure, welche dadurch erhalten wurde, hatte eine glänzend orangerothe Farbe; ihr Gewicht kam dem der ursprünglich genommenen innerhalb 0,0004 nahe :

Platinschiffchen, Röhre und Vanadinsäure nach 14 stündigem gelindem Erhitzen	26,2075
Platinschiffchen, Röhre und Vanadinsäure nach 3 stündigem weiterem Erhitzen	26,2073.

3. Bestimmung.

Das Pentoxyd, welches zu diesem Versuche diente, war durch Zersetzen von Oxychlorid von einer anderen Darstellung mit Wasser erhalten worden. Es war frei von Phosphor, war aber nicht mit Fluorwasserstoff behandelt worden. Die Reduction wurde in einer U förmigen Röhre von hartem Glase, welche in einem Magnesiabade erhitzt wurde, vorgenommen.

Röhre nach dem ersten Erhitzen	38,4666
Röhre nach dem zweiten Erhitzen	38,4667
Röhre und Vanadinsäure nach einstündigem Erhitzen in trockener Luft	48,6562
Gewicht der angewandten Säure	5,1895
Röhre und reducirtes Oxyd nach 3 stündigem Erhitzen im Wasserstoff über 3 Bunsen'schen Brennern	42,7689
Röhre und reducirtes Oxyd im Verbrennungsofen erhitzt	42,7678
Röhre und reducirtes Oxyd nach zweitem Erhitzen .	42,7511
Röhre und reducirtes Oxyd nach drittem Erhitzen .	42,7486.

Hieraus giebt sich das Atomgewicht zu 51,485.

4. Bestimmung.

Für diesen Versuch wurde Oxychlorid durch Wasser zersetzt, die erhaltene Säure in Ammoniumvanadat verwandelt, dieses Salz viermal umkrystallisirt, sodann geröstet und

der Rückstand mit Salpetersäure vollständig oxydirt. Die Säure war frei von Phosphor; durch Behandeln mit Fluorwasserstoff wurde jede Spur von Kieselerde entfernt. Durch einen besonderen Versuch wurde ermittelt, dafs die Schwefelsäure, womit die Vanadinsäure befeuchtet wurde, ehe man sie den Flufssäuredämpfen aussetzte, beim nochmaligen Glühen vollständig entweicht.

Constantes Gewicht der Röhre und des Schiffchens	25,2630
Dieselben mit Pentoxyd nach dem ersten Erhitzen in Luft	30,3109
Dieselben mit Pentoxyd nach dem zweiten Erhitzen in Luft	30,8074
Dieselben mit Pentoxyd nach dem dritten Erhitzen in Luft	30,3083
Dieselben mit Pentoxyd nach dem vierten Erhitzen in Luft	30,3080
Gewicht des Vanadinpentoxyds	5,0450
Röhre und Schiffchen mit reducirtem Oxyd nach dem ersten Erhitzen	29,4290
Röhre und Schiffchen mit reducirtem Oxyd nach dem zweiten Erhitzen	29,4252
Röhre und Schiffchen mit reducirtem Oxyd nach dem dritten Erhitzen	29,4244
Röhre und Schiffchen mit reducirtem Oxyd nach dem vierten Erhitzen	29,4244.

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht zu 51,353.

Das reducirte Oxyd wurde in einem trockenen Luftstrome durch gelindes Erhitzen wieder oxydirt; der Apparat erlangte das constante Gewicht 30,3074, welches innerhalb 0,0006 Grm. das ursprüngliche ist.

Das Mittel aus diesen vier Versuchen ist 51,371. Das Atomgewicht des Vanadins aus der Reduction des Pentoxydes zu Trioxyd kann man daher gleich 51,4 setzen, mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0,07$.

1. Bestimmung	51,257	Abweichung vom Mittel	— 0,114
2. "	51,391	" " "	+ 0,020
3. "	51,485	" " "	+ 0,114
4. "	51,353	" " "	— 0,018
Mittel	51,371	Mittlerer Fehler	+ 0,066.

Das Mittel aus den Versuchszahlen von Berzelius ist für V_2O_5 berechnet 52,55, mit dem wahrscheinlichen Fehler von 0,12, während die späteren Bestimmungen von Czudnowicz die höhere Zahl 55,35 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 2,33 ergeben.

Die Thatsache, daß diese älteren Versuche eine höhere Zahl als die von mir gefundene ergeben, deutet entweder darauf hin, daß die angewandte Säure noch niedere Oxyde enthielt, oder, was wahrscheinlicher ist, daß dieselbe nicht vollständig reducirt wurde. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die geringste Spur Phosphor die vollständige Reduction des Pentoxyds zu Trioxyd verhindert. Alle in der Natur vorkommenden Vanadinerze enthalten aber Phosphor, welcher, wenn nur in kleiner Menge vorhanden, nur durch Molybdänsäure nachgewiesen werden kann, eine Reaction, welche zu Berzelius' Zeit nicht bekannt war. Da nun eine vollständige Trennung von Vanadin und Phosphor mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, so darf man wohl mit Recht annehmen, daß die höhere Zahl, welche der berühmte schwedische Chemiker fand, davon herrührt, daß seine Vanadinsäure Phosphor enthielt *).

*) Seitdem ich das Obige niedergeschrieben, habe ich eine kleine Menge von Ammoniummetavanadat erhalten, welches 1831 Berzelius an Faraday geschickt hat. Dieses Präparat ist jetzt im Besitze meines Freundes Frankland. Derselbe war so gütig, mir Etwas davon abzugeben, um es auf Phosphorsäure zu untersuchen. Die klare Lösung des Salzes gab mit Molybdänsäurelösung bei gelindem Erwärmen den charakteristischen gelben Niederschlag; derselbe wurde gewaschen, in Ammoniak

IV. Die Oxyde des Vanadins.

Berzelius bestimmte die Zusammensetzung von drei Oxyden des Vanadins.

1) Das Suboxyd, welches durch Reduction der Säure in Wasserstoff entsteht. Berzelius nahm in dieser Verbindung ein Atom Sauerstoff und ein Atom Vanadin an und gab ihm daher die Formel $VO = 76.5$.

2) Ein Oxyd von der Formel $VO_2 = 84.5$. Diese Formel leitete er aus der Analyse eines wasserhaltigen Sulfates ab, sowie aus der des präcipitirten Oxyds, welches im luftleeren Raume getrocknet worden war.

3) Vanadinsäure $VO_3 = 92.5$, welche dreimal so viel Sauerstoff als das Suboxyd enthält.

Außerdem erwähnt Berzelius noch einige dazwischen liegende Oxyde, welche er aber weder isolirte, noch analysirte. Die drei erwähnten Oxyde existiren und besitzen im Allgemeinen die von Berzelius angegebenen Eigenschaften; aber sie alle enthalten in jedem Atom von Berzelius' Vanadin (68,5) noch ein Atom Sauerstoff ($O = 16$), dessen Gegenwart Berzelius nicht vermuthete. Außer diesen Oxyden giebt es noch ein sauerstoffärmeres, welches das Atomgewicht des metallischen Vanadins von Berzelius hat und welches die Rolle eines zusammengesetzten Radicales spielt. Man kann dasselbe mit dem Namen Vanadyl bezeichnen.

Wir haben demnach folgende Oxyde ($V = 51,3$) :

gelöst und die Lösung mit Magnesiumsulfat u. s. w. versetzt, wodurch ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat erhalten wurde. Das obige Vanadat ist demnach stark mit Phosphorsäure verunreinigt. Es versteht sich von selbst, daß das Präparat auf Arsen geprüft wurde und keine Spur desselben nachgewiesen werden konnte.

- 1) Vanadindioxyd oder Vanadyl V_2O_2 .
- 2) Vanadintrioxyd (Suboxyd von Berzelius) V_2O_3 oder $V_2O_2 + O$.
- 3) Vanadintetroxyd V_2O_4 oder $V_2O_3 + O_2$.
- 4) Vanadinpentoxyd (Vanadinsäure) V_2O_5 oder $V_2O_2 + O_3$.

1) *Vanadindioxyd oder Vanadyl* V_2O_2 . — In seinem Bestreben, sich mit Sauerstoff zu verbinden, übertrifft das Vanadin sogar das Uran. Wie dieses letztere Metall (siehe Peligot, Ann. chim. phys. [3], Tomes V et XII), so läßt sich auch das Vanadin nur mit der größten Schwierigkeit von dem letzten Sauerstoffatome losreißen, und das niederste Oxyd hat ein so großes Bestreben, als Radical in viele Verbindungen einzutreten, daß man dasselbe mit Recht als das Radical Vanadyl bezeichnen kann. Vanadindioxyd wird im trockenen Zustande als ein graues metallglänzendes Pulver erhalten, wenn man den Dampf des Vanadyltrichlorids ($VOCl_3$) mit einem Ueberschusse von Wasserstoff gemischt durch eine mit Kohle gefüllte rothglühende Verbrennungsröhre leitet. Chlorärmere feste Oxychloride setzen sich bei dieser Reaction im äußeren Ende der Röhre ab, während das Monoxyd als ein glänzend metallisch graues Pulver, mit dem Ueberschufs von Kohle gemischt, zurückbleibt. Erhitzt man dieses Gemisch heftig in einem Wasserstoffstrome, so wird jede Spur von Chlor ausgetrieben und ein reines Gemisch von Dioxyd und Kohle bleibt zurück. Das Vanadindioxyd löst sich unter Entwicklung von Wasserstoff in verdünnten Säuren und bildet eine lavendelblaue Lösung, welche organische Farbstoffe durch Reduction bleicht. In Wasser ist es unlöslich.

Analyse 1.

0,8650 Grm. eines Gemisches von Kohle und Vanadindioxyd wurden mit Salzsäure behandelt, die Kohle auf einem gewogenen Filter ausgewaschen und bei 120° getrocknet; dieselbe wog 0,6126. Das Filtrat wurde, mit Salpetersäure versetzt, zur Trockne verdampft. Der Rückstand wog nach dem Schmelzen 0,8605.

Analyse 2.

0,0996 Grm. desselben Gemisches wurden in einem Sauerstoffstrome erhitzt, die Kohlensäure in einem Kaliapparate aufgefangen und die zurückbleibende Vanadinsäure gewogen. Es wurden erhalten :

Kohlensäure	0,2482
Vanadinsäure	0,0416.

Der Procentgehalt an Vanadindioxyd ist daher im grauen Pulver :

I.	II.
105,3	96,1.

Vanadindioxyd in Lösung. — Vanadinpentoxyd wird von kochender concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe gelöst. Verdünnt man diese Lösung mit der fünfzigfachen Menge Wasser und erwärmt dieselbe gelinde mit Zink, so ändert sich die Farbe der Flüssigkeit rasch und geht durch alle Schattirungen von Blau und Grün, bis sie endlich eine bleibende violette oder Lavendelfarbe annimmt. Die Lösung enthält sodann Dioxyd als schwefelsaures Salz. Diese Verbindung absorhirt Sauerstoff mit solcher Gierigkeit, dafs sie Indigo und andere Pflanzenfarben so rasch wie Chlor bleicht, und ihre Wirkung scheint kräftiger wie die irgend eines anderen reducirenden Mittels zu sein. Um die Oxydationsstufe des gelösten Vanadins festzustellen, wurde titrirte Kaliumpermanganatlösung so lange hinzugesetzt, bis eine bleibende röthliche Färbung eintrat.

Versuche, welche mit Vanadintrioxyd, dessen Zusammensetzung auf anderem Wege ermittelt worden war, gemacht wurden, haben gezeigt, dafs sich hierbei Vanadinpentoxyd bildet, und dafs wenn Schwefelsäure im Ueberschufs vorhanden ist, man sehr genaue Resultate erhält *).

*) Diese Methode der Analyse wurde von Czudnowicz vorgeschlagen (Pogg. Ann. CXX, 37). Die Resultate, welche er erhielt, stimmt indessen durchaus nicht mit den meinigen. Derselbe erhielt keine violette Lösung bei der Einwirkung von Zink, indem er die Reduction nicht lange genug andauern liefs.

Der Titer der Kaliumpermanganatlösung, welche aus reinen Krystallen bereitet worden war, wurde sowohl mittelst Eisen, als auch mittelst Oxalsäure festgestellt. 1 CC. entsprach 0,001413 Grm. Sauerstoff, im Mittel von drei gut stimmenden Versuchen :

	1.	2.	3.
Gewicht des angewandten Vanadinpentoxyds	0,1038	0,0968	0,1672
CC. der Permanganatlösung	19,4	18,2	81,6
Sauerstoffverlust auf 100 Theile des Pentoxyds	26,4	26,6	26,6.

100 Theile Pentoxyden geben, zu Dioxyd reducirt, 26,3 Th. Sauerstoff ab; die Mittelzahl aus obigen Versuchen ist 26,53. — Um diese Analysen zu controliren, wurde eine frische Permanganatlösung dargestellt. 1 CC. derselben entsprach 0,001301 Grm. Sauerstoff.

0,1897 Grm. Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure gelöst und durch Zink reducirt erforderten zur Oxydation 27,7 CC. obiger Lösung, entsprechend 25,8 Th. Sauerstoff auf 100 Th. der angewandten Substanz.

Um über die Zuverlässigkeit dieser Methode keinen Zweifel zu lassen, wurde 0,1 Grm. Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure gelöst und zu der mit Wasser verdünnten Lösung Permanganatlösung zugesetzt, bis deutliche Rothfärbung eintrat; es waren dazu 0,3 CC. erforderlich. 5 Grm. des zur Reduction dienenden Zinks wurden in Schwefelsäure gelöst; diese Lösung wurde durch einen Tropfen der Permanganatlösung deutlich geröthet.

Die schwefelsaure Lösung des Vanadinpentoxyds wird durch Cadmium und durch Natriumamalgam auf dieselbe Weise wie durch Zink in die violette des Dioxyds verwandelt. Bei der Reduction mit Cadmium wurden, um die Wasserstoffentbindung zu erleichtern, Platinschnitzel zugesetzt.

Gewicht von V_2O_5	Reduction	
	durch Cadmium	durch Natriumamalgam
	0,0897	0,0681
CC. von $KMnO_4$ (1 CC. = 0,001413 O)	16,4	12,8
Sauerstoffverlust auf 100 V_2O_5	25,8	26,6.

Die Mittelzahl aus den 6 Analysen ist 26,8.

Die violette Lösung enthält sehr wahrscheinlich Vanadinsulfat oder Schwefelsäure, in welcher 1 oder mehrere Atome Wasserstoff durch das Metall ersetzt sind. Die Formel für diese Salze ist durch weitere Versuche noch festzustellen.

Setzt man zu der Flüssigkeit Ammoniak oder Kalilauge, so erhält man einen braunen Niederschlag von Vanadinhydroxyd, welches augenblicklich Sauerstoff absorbiert.

Setzt man die möglichst neutralisirte Lösung des Monoxyds einige Secunden der Luft aus, so färbt sie sich rasch dunkelchocoladebraun. Diese Farbenveränderung findet so schnell statt, wenn die freie Säure durch Zink nahezu neutralisirt ist, daß dieselbe ein vortreffliches Reagens auf freien Sauerstoff abgibt, welches in Nichts einer alkalischen Pyrogallussäurelösung nachsteht.

Leitet man einen Luftstrom durch die saure Lösung des Dioxyds, so verändert die Flüssigkeit ihre Farbe allmähig zu einem reinen Blau und enthält alsdann Vanadintetroxyd. Die braune Lösung, welche sich bildet, wenn die neutrale Lösung der Luft ausgesetzt wird, enthält Vanadintrioxyd; auf Zusatz einer Säure wird dieselbe grün.

Den Punkt, wenn die Flüssigkeit anfängt organische Farbstoffe zu bleichen, kann man leicht feststellen, indem man dieselbe von Zeit zu Zeit mit Lackmuspapier prüft.

Bei der Farbenveränderung, welche die Lösung des Pentoxyds unter Einfluss von Zink erleidet, kann man 8 Phasen unterscheiden :

	Farbe	Reaction	Oxydationsstufe
1)	grün	sauer	Pentoxyd und Tetroxyd
2)	blaugrün	"	" " " "
3)	blau	"	" Tetroxyd "
4)	grünlich-blau	"	Tetroxyd und Trioxyd
5)	grün	bleicht schwach	Trioxyd mit wenig Dioxyd
6)	grünlich-violett	bleicht stark	Trioxyd und Dioxyd
7)	bläulich-violett	"	" " " "
8)	violett	"	" Dioxyd. "

Die Flüssigkeit wirkt demnach bleichend, sobald die Bildung des Dioxyds anfängt. Ein quantitativer Versuch zeigte, daß die bleichende Wirkung der Lösung aufhört, wenn 100 Theile Dioxyd 9,5 Theile Sauerstoff aufgenommen haben; zur vollständigen Ueberführung in Trioxyd sind 11,9 Theile Sauerstoff erforderlich. — Die leichte Reduction des Vanadinpentoxyds durch Zink in Dioxyd, dessen Menge durch Permanganat genau festgestellt werden kann, giebt eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Vanadin bei Gegenwart anderer Metalle.

2) *Vanadintrioxyd* (Suboxyd von Berzelius), V_2O_3 . — Das wasserfreie Trioxyd wird bekanntlich dadurch erhalten, daß man Vanadinpentoxyd durch Wasserstoff bei Rothglühhitze reducirt. Man kann dasselbe im Wasserstoffstrome zu Weißgluth erhitzen, ohne daß ein Gewichtsverlust stattfindet.

0,411 Grm. Vanadinpentoxyd wurden durch Wasserstoff reducirt und dabei zwei Stunden lang in einem Windofen zur Weißgluth erhitzt; es wurden 0,366 Trioxyd erhalten, anstatt der berechneten Menge 0,368.

Berzelius hat die Eigenschaften dieses Oxyds genau und vollständig beschrieben; ich habe seinen Angaben nur noch hinzuzufügen, daß dasselbe sich nicht nur unter Glühen oxydirt, wenn man es noch warm der Luft aussetzt, sondern daß es auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff aufnimmt. Nach mehreren Monaten verwandelt sich das schwarze amorphe Trioxyd unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoffs in kleine indigoblaue Krystalle von Tetroxyd.

Vanadintrioxyd in Lösung. — Das Trioxyd ist unlöslich in Säuren; es läßt sich aber auf folgende Weise in Lösung bringen. Man setzt zu der verdünnten schwefelsauren Lösung des Pentoxyds einen Ueberschuß von Magnesium. Die Farbenveränderung, welche eintritt, ist dieselbe, wie bei der Reduction mit Zink, Cadmium und Natriumamalgam, geht aber

nicht bis Violett, sondern bleibt bei Grün stehen, und die Lösung enthält alsdann Vanadintrioxyd. — Um sich zu vergewissern, daß die oben beschriebene Methode der Analyse durch Oxydation mit Permanganat zuverlässig ist, wurden 0,4043 Grm. Vanadinpentoxyd durch Wasserstoff reducirt und das reducirte Trioxyd in eine Kochflasche gebracht, welche verdünnte Schwefelsäure enthielt und mit Kohlensäure gefüllt war. Auf Zusatz der titrirten Permanganatlösung trat rasche Oxydation ein, und das gebildete Pentoxyd löste sich in der Schwefelsäure. Es wurden zur vollständigen Oxydation 50,4 CC. Permanganatlösung (1 CC. = 0,001413 Grm. O) verbraucht, was 21,35 pC. Sauerstoff entspricht, während die Theorie 21,24 pC. verlangt.

Das durch Reduction mit Magnesium in Lösung erhaltene Trioxyd wurde mit derselben Permanganatlösung oxydirt mit den nachfolgenden Resultaten :

	1.	2.	3.	4.
Gewicht des Vanadinpentoxyds	0,0759	0,1593	0,1025	0,1187
CC. der Permanganatlösung	9,4	19,6	13,0	15,0
Sauerstoffverlust auf 100 Th. des Pentoxyds	17,5	17,38	17,9	17,9
Sauerstoffverlust auf 100 Th. des Pentoxyds berechnet	17,5	—	—	—

Eine Lösung des Trioxyds kann ferner dadurch erhalten werden, daß man die violette Lösung des Dioxyds durch einen Ueberschuß von Zink neutralisirt, und nachdem man das überschüssige Zink entfernt hat, einen Luftstrom durch die Lösung leitet, bis dieselbe eine dunkelbraune Farbe angenommen, welche auf Zusatz einiger Tropfen Säure in Grün übergeht, und, wie folgende Analysen zeigen, Trioxyd enthält.

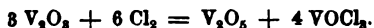
- 1) Durch die violette Lösung, welche durch Reduction von 0,1672 Grm. V_2O_5 erhalten worden, wurde eine Stunde lang Luft geleitet. Zur Oxydation wurden 21,9 CC. der obigen Permanganatlösung verbraucht.
- 2) Eine Lösung, welche aus 0,1652 Grm. V_2O_5 bereitet worden war, wurde oxydirt, indem man Luft 4 Stunden lang durch-

leitete. Zur Oxydation waren 21,0 CC. der Permanganatlösung (1 CC. = 0,001320 Grm. O) erforderlich.

Hiernach nahmen 100 Theile des Dioxyds im ersten Falle 13,05 pC. und im zweiten 12,96 pC. Sauerstoff auf; die berechnete Menge ist 11,9 pC.

Wie schon erwähnt ist die neutrale Lösung des Trioxyds braun und wird durch Säuren grün; beide Lösungen enthalten dasselbe Oxyd. Eine braune Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit Säuren versetzt und beide durch Permanganat oxydirt. Die braune nahm 12,13 pC. und die grüne 10,82 pC. Sauerstoff auf.

Wirkung von Chlor auf Vanadintrioxyd. — Berzelius gab diesem Oxyd die Formel VO ($V = 68,5$), welche er aus der Veränderung, die es bei Einwirkung von Chlor erleidet, ableitete. Es wurde schon oben erwähnt, dafs das bei dieser Reaction sich bildende Chlorid ein Oxychlorid ist und die stattfindende Zersetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird :



Um die Reinheit des durch Reduction erhaltenen Trioxyds zu prüfen, wurde eine gewogene Menge desselben in einem trockenen Chlorstrome erwärmt und das zurückbleibende Pentoxyd gewogen :

- 1) 4,6004 Grm. V_2O_3 gaben 1,8307 V_2O_5 anstatt 1,8597.
- 2) 2,686 Grm. V_2O_3 gaben 0,992 V_2O_5 anstatt 1,0858.

Die in der grünen Lösung enthaltene salzartige Verbindung ist bis jetzt nicht isolirt worden; ihre Formel konnte daher noch nicht festgestellt werden.

3) *Vanadintetroxyd*, V_2O_4 . — Die wasserfreie Verbindung erhielt Berzelius, indem er die schwefelsaure Lösung mit Natriumcarbonat fällte und den Niederschlag im luftverdünnten Raume trocknete. Er fand, dafs 100 Theile derselben in Wasserstoff reducirt 90,67 seines Suboxyds hinter-

liefen, und schloß hieraus, daß das „Vanadinoxid“ doppelt so viel Sauerstoff enthalte, als das Suboxyd, und gab ihm die Formel VO_2 .

Wie oben schon erwähnt, läßt sich das wasserfreie Tetroxyd auch dadurch erhalten, daß man das Trioxyd mehrere Monate lang der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs aussetzt.

1,1636 Grm. der so erhaltenen blauen Krystalle, welche unter der Glocke der Luftpumpe vollkommen getrocknet waren, gaben beim Erhitzen an der Luft 1,2688 Vanadinpentoxyd oder nahmen 8,57 pC. Sauerstoff auf, statt der berechneten 9,59 pC.

Am 13. November 1866 wurden 0,7507 Grm. des schwarzen Vanadintrioxys der Luft ausgesetzt und von Zeit zu Zeit getrocknet und wieder gewogen.

Am 4. Februar 1867 hatte es seine Farbe in Schwarzblau verändert und wog nun 0,8112 Grm.

Am 25. März 1867 wog es 0,8267 Grm. und hatte nun 10,13 pC. Sauerstoff aufgenommen, oder nahezu 1 Atom, für welches sich 11,87 pC. Sauerstoff berechnen. Seine Farbe, welche jetzt dunkelblau war, änderte sich bei weiterer Einwirkung in dunkles Olivengrün, was auf Aufnahme von Wasser und Bildung eines Hydrats beruht.

Vanadintetroxyd in Lösung. — Die Lösungen dieses Oxyds in Säuren sind rein blau gefärbt. Man erhält dieselben durch Reduction der Lösung des Pentoxys in Schwefelsäure vermittelt schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich auch Oxalsäure, Alkohol und Zucker, oder indem man die saure Lösung der niederen Oxyde durch einen Luftstrom oxydirt.

Um die durch Reduction durch Schwefelwasserstoff und durch schweflige Säure erhaltene Oxydationsstufe zu bestimmen, wurde die Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäure

gekocht, um den Ueberschufs des reducirenden Mittels zu entfernen, und nach dem Erkalten mit Permanganat oxydirt.

	Durch schweflige Säure reducirt		
	1.	2.	3.
Gewicht von V_2O_5	0,1062	0,1106	0,1060
CC. Permanganat (1 CC. = 0,001418 Grm.)	6,7	7,0	6,8
Sauerstoffverlust auf 100 Theile V_2O_5	8,91	8,94	8,97
	Durch Schwefelwasserstoff reducirt		
	4.	5.	6.
Gewicht von V_2O_5	0,1248	0,1489	0,1239
CC. Permanganat (1 CC. = 0,001413 Grm.)	8,3	9,5	7,9
Sauerstoffverlust auf 100 Theile V_2O_5	9,39	9,01	9,00.

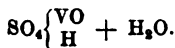
Das Mittel aus diesen Zahlen ist 9,03; die Rechnung verlangt 8,75 pC.

0,1149 Grm. Vanadinpentoxyd wurden durch Zink reducirt und durch die saure Lösung ein Luftstrom während 15 Stunden geleitet. Es wurden 9,5 CC. Permanganatlösung verbraucht (1 CC. = 0,00132 Grm.).

0,0919 Grm. des Pentoxyds eben so behandelt verlangten 6,3 CC. zur vollständigen Wiederoxydation.

Hiernach nahmen 100 Theile des Dioxyds im ersten Falle 20,9 und im zweiten 23,4 Theile Sauerstoff auf, während sich 23,78 berechnen.

Das Sulfat, welches man durch Verdampfen der blauen Lösung erhält, wurde von Berzelius analysirt. Man kann dasselbe als Vanadylsulfat betrachten, oder Schwefelsäure, in welcher Wasserstoff durch das Radical VO ersetzt ist :



4) *Vanadinpentoxyd (Vanadinsäure)*, V_2O_5 . — Die Eigenschaften dieses Oxyds hat Berzelius ausführlich beschrieben. Nordenskiöld hat später noch die Krystallform (rhombisches Prisma) bestimmt *). In der vorliegenden Mittheilung beabsichtige ich, die Eigenschaften und die Zusam-

*) Pogg. Ann. CXII, 160.

mensetzung dieses Oxyds und der Vanadate nur in so fern zu besprechen, als es nothwendig ist, um das wahre Atomgewicht des Metalls zu bestimmen.

Constitution der sogenannten Monovanadate. — Die Analysen des Ammonium- und Baryumvanadats, welche Berzelius ausgeführt hat, genügen, um die Constitution dieser Salze festzustellen. Aus den Formeln, welche er giebt, das Atomgewicht des Metalls zu 68,5 angenommen, geht hervor, dafs dieselben als Metavanadate betrachtet werden müssen, wenn man das richtige Atomgewicht 51,3 gebraucht.

Berzelius' Formeln

(V = 68,5; O = 8)

Monoammonium-Vanadat $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{HO}$.

Monobaryum-Vanadat BaOVO_3 .

Neue Formeln

(V = 51,3; O = 16)

NH_4VO_3 Ammonium-Metavanadat.

$\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ Baryum-Metavanadat.

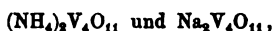
Um Berzelius' Analysen des Ammoniumsalzes zu bestätigen, wurden folgende Analysen des weissen wasserfreien Salzes gemacht, welches man erhält, wenn man Vanadinpentoxyd in Wasser suspendirt, Ammoniak einleitet und das Salz wiederholt umkrystallisirt. Erhitzt man das Salz in einem Sauerstoffstrome, so bildet sich Vanadinpentoxyd, welches geschmolzen und gewogen wurde.

	Angewandtes Salz	Vanadinpentoxyd gefunden	Procentgehalt an Vanadinpentoxyd
1.	6,8581	5,3263	77,72
2.	2,0445	1,5902	77,78
3.	2,6129	2,0814	77,75.

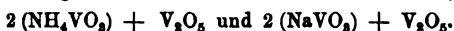
Der berechnete Procentgehalt ist 77,82; Berzelius fand 77,59.

Constitution der sogenannten Bivanadate. — Die Bivanadate, welche man aus den Monovanadaten nach Berzelius' Angabe dadurch erhält, dafs man die Monovana-

date vorsichtig mit Essigsäure behandelt, sind durch v. Hauer analysirt worden *). Das Ammonium- und das Natriumsalz entsprechen den Formeln NH_4O , 2VO_3 und NaO , 2VO_3 , wenn $\text{V} = 68,5$ und $\text{O} = 8$. Unter Zugrundelegung der neuen Atomgewichte werden dieselben :



d. h. Verbindungen der Metavanadate mit Pentoxyd :



Constitution der normalen Vanadate. — Dafs die normale Vanadinsäure dreibasisch ist, geht aus der zuerst von Czudnowicz **) beobachteten Thatsache hervor, dafs wenn man Vanadinpentoxyd mit Natriumcarbonat zusammenschmilzt, für jedes V_2O_5 3CO_2 entweichen.

0,4323 Grm. Vanadinpentoxyd wurden mit wasserfreiem Natriumcarbonat so lange erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand; das Gewicht der entwichenen Kohlensäure betrug 0,3078, oder 1 Mol. Pentoxyd verdrängte 2,957 oder nahezu 3 Mol. Kohlensäure. Das normale Natriumvanadat ist daher Na_2VO_4 .

V. Die Oxychloride des Vanadins.

1) *Vanadinoxchlorid* oder *Vanadyltrichlorid*, VOCl_3 . — Dafs das hellgelbe Chlorid, welches bei Einwirkung von Chlor auf Vanadintrioxyd entsteht, Sauerstoff enthält, wurde auf verschiedene Weise ermittelt.

1) Einige Gramme des Chlorids wurden in eine Kugelhöhre gefüllt und dieselbe mit einer langen Verbrennungsröhre verbunden, welche zur Hälfte mit reiner Zuckerkohle und zur anderen Hälfte mit Kupferdrehspänen gefüllt war. Das andere Ende der Kugelhöhre wurde dann mit einem Apparate verbunden, welcher vollkommen reinen und trockenen Wasserstoff lieferte. Der Wasserstoff wurde auf die

*) Journ. f. pract. Chem. LXIX, 388.

**) Pogg. Ann. CXX, 33.

oben beschriebene Weise vollständig von Sauerstoff befreit und in der Kälte so lange durch den Apparat geleitet, bis jede Spur Luft daraus verdrängt war. Kohle und Kupfer wurden sodann zum Glühen erhitzt und das entweichende Gas in Barytwasser geleitet. Sobald in demselben auch nach 15 minutigem Durchleiten keine Trübung mehr eintrat, wurde ein Liebig'scher Kugelapparat, welcher klares Barytwasser enthielt, mit dem Apparate in Verbindung gebracht. Die Kugel, welche das Oxychlorid enthielt und bis dahin kalt gehalten worden war, wurde nun erwärmt, um das Chlorid in die Röhre überzudestilliren. Die Dämpfe kamen mit der glühenden Kohle in Berührung und bald darauf entstand im Barytwasser ein dicker Niederschlag von Baryumcarbonat, wodurch bewiesen ist, dafs das Chlorid sauerstoffhaltig ist und in Berührung mit Wasserstoff und glühender Kohle theilweise Zersetzung erleidet.

Dieser Versuch wurde zweimal genau mit denselben Resultaten wiederholt. Es ist indessen unmöglich, den Sauerstoff quantitativ zu bestimmen, da nur ein kleiner Bruchtheil sich mit Kohlenstoff verbindet und die bei Weitem gröfsere Menge mit dem Metall verbunden bleibt und Vanadindioxyd sowie die weiter unten beschriebenen festen Oxychloride entstehen.

2) Leitet man die Dämpfe des gelben Chlorids über Magnesium, welches in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff erhitzt wird, so tritt eine heftige Reaction ein und das Metall verbrennt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Metall sorgfältig entfernt. Das zurückbleibende dunkle Pulver wurde wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, um Magnesiumchlorid zu entfernen und das Ungelöstbleibende mit Salzsäure behandelt, welche eine grofse Menge Magnesia aufnahm, deren Sauerstoff nur aus dem Oxychlorid stammen konnte.

3) Ein ähnlicher Versuch wurde mit Natrium ausgeführt. Es bildete sich dabei nahe bei dem Platinschiffchen, in welchem das Metall enthalten war, eine dicke Kruste von Natron.

4) Die Dämpfe des Oxychlorids wurden mit Wasserstoff gemengt durch eine rothglühende Röhre geleitet. Das Chlorid wurde zersetzt; im vorderen Theile der Röhre bildeten sich schwarze glänzende Krystalle von Vanadintrioxyd, weiter hinten setzten sich feste Oxychloride ab und außerdem bildete sich eine kleine Menge einer dunkelrothen Flüssigkeit; die schwarzen Krystalle enthielten kein Chlor.

0,0860 Grm. derselben gaben bei der Oxydation 0,1051 Vanadin-pentoxyd, entsprechend 99,2 pC. Trioxyd.

5) Destillirt man das Oxychlorid rasch über rothglühende Kohle, oder stellt man dasselbe dar, indem man ein Gemisch von Trioxyd und Kohle mit Chlor behandelt, so erhält man eine dunkel-braunrothe Flüssigkeit, welche ein Gemisch von Oxychlorid mit anderen Chloriden ist. Bestimmt man in demselben Chlor und Vanadyl ($\text{VO} = 67,3$), so erhält man Zahlen, welche addirt 103 bis 105 pC. geben. Diese Flüssigkeit muß neben dem Oxychlorid noch ein sauerstoffreies Chlorid enthalten.

Darstellung des Vanadyltrichlorids.

1) Man mischt feingepulvertes Vanadinpentoxyd mit reiner, aus Zucker bereiteter Kohle und erhitzt das Gemenge in einem Wasserstoffstrome zum Glühen. Man läßt im Wasserstoffstrome erkalten und bringt dann die Substanz in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase, welche durch einen großen Bunsen'schen Brenner erhitzt wird, und leidet sodann durch den Tubulus trockenes Chlor ein. Auf diese Weise wurden in einer Operation 180 Grm. von rohem röthlich gefärbtem Oxychloride erhalten.

Um daraus die reine Verbindung abzuscheiden, erhitzt man dieselbe zum Sieden in einem Kolben, welcher mit einer aufwärts gerichteten Kühlröhre verbunden ist, und leitet durch die Flüssigkeit trockene Kohlensäure während einiger Stunden.

Dann rectificirt man wiederholt über Natrium in einem Strome von Kohlensäure; kleine Mengen anderer Chloride, welche beigemischt sind, werden dabei zersetzt und das Natrium bedeckt sich mit einer dunkeln Kruste. Die Flüssigkeit nimmt nach und nach eine bernsteingelbe Farbe an und bildet zuletzt eine citronengelbe Flüssigkeit mit constantem Siedepunkte.

2) Als hellgelbe Flüssigkeit erhält man das Oxychlorid in der ersten Operation, wenn man trockenes Chlor über gelinde erhitztes Sesquioxid leitet. Um einen Ueberschuss von Chlor daraus zu entfernen, erhitzt man es, wie oben angegeben, unter Durchleiten von trockener Kohlensäure und erhält es dann durch einmalige Rectification über Natrium rein.

Der Siedepunkt des reinen Chlorids wurde bei einem Barometerstand von 767 MM. zu $126^{\circ},7$ gefunden; zu dieser Bestimmung wurden 100 Grm. der Flüssigkeit verwandt. Das specifische Gewicht ergab sich :

bei $14^{\circ},5$	1,841
bei $17^{\circ},5$	1,836
bei $24^{\circ},0$	1,828.

Das Vanadinoxychlorid bleibt bei -15° noch flüssig.

Da der Ausdehnungscoefficient dieser Flüssigkeit noch nicht bei einer Temperatur oberhalb 24° bestimmt worden ist, so konnte das Atomvolum nicht festgestellt und mit dem des Phosphoroxychlorids verglichen werden. — Die Dampfdichte wurde nach Dumas' Methode bestimmt und dabei die folgenden Zahlen erhalten :

Gewicht des Ballons mit Luft bei 11°	= 6,5172
Barometerstand	= 776,5 MM.
Gewicht des Ballons mit Dampf bei 186°	= 7,0003
Barometerstand	= 780 MM.
Rauminhalt des Ballons	= 135,18 CC.

	Gefunden	Berechnet
H = 1	88,20	86,80
Luft = 1	6,108	6,000.

Analyse des Vanadyltrichlorids. Zweite Methode der Atomgewichtsbestimmung. — Die Bestimmung des Atomgewichts der Metalle durch Analyse der flüchtigen Chloride hat den Uebelstand, auf welchen schon Pierre aufmerksam gemacht hat *), dafs diese hygroskopischen Körper mit grofser Begierde den Wasserdampf der Luft an sich ziehen. Diese Fehlerquelle kann indessen dadurch vermieden werden, dafs man eine gröfsere Menge des Chlorids darstellt und dasselbe schnell in mehrere gewogene kleine Glaskugeln einschmilzt.

Die nachstehenden 17 Bestimmungen wurden mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführt; die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit denen, welche die Reduktionsmethode ergab, und dienen daher als wichtige Controle für die Zuverlässigkeit der ursprünglich angewandten Methode.

Volumetrische Bestimmung des Chlors. — Durch besondere Versuche wurde ermittelt, dafs wenn man das Oxychlorid durch Wasser bei Gegenwart von Silbernitrat und Salpetersäure zersetzt, das ausgeschiedene Silberchlorid keine Spur Vanadinpentoxyd mit niederreift.

Bei der Darstellung von reinem Silber, sowie bei der Analyse selbst, wurde genau nach Stas' Vorschrift verfahren **). Die Salpetersäure wurde so dargestellt, dafs man von einer grofsen Menge reiner Säure $\frac{3}{5}$ abdestillirte und das darauf folgende Destillat getrennt auffing. Dasselbe war ganz frei von Chlor; eben so das destillirte Wasser, welches durch zweimalige Destillation erhalten worden war. Das Gewicht des anzuwendenden Silbers wurde aus einer vorausgehenden Gewichtsanalyse berechnet und es wurden jedesmal mehrere Titirungen auf einmal ausgeführt. Die

*) Ann. chim. phys. [3] XX, 257.

***) Recherches sur les rapports etc. 1860, p. 25.

abgewogene Menge reinen Silbers wurde mit der zehnfachen Menge reiner Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 in eine gut verstopfte Glasflasche von 300 CC. Inhalt gebracht und das Ganze so lange auf ungefähr 40° erhitzt, bis das Silber gelöst war. Nach dem Erkalten wurde die Glas-
kugel, welche die abgewogene Menge von Vanadyltrichlorid enthielt, in die Flasche gebracht, dieselbe verstopft und die Kugel durch Schütteln zerbrochen. Sodann wurde so viel destillirtes Wasser zugesetzt, dafs das Gewicht der gesammten Flüssigkeit das 40- bis 50 fache des Silbers betrug. Die niederen Oxyde des Stickstoffs, welche in der Flüssigkeit vorhanden sind, reduciren das Vanadinpentoxyd, und es bildet sich eine rein blaue Flüssigkeit, in welcher sich leicht die geringste Trübung von Silberchlorid erkennen liefs.

Gay-Lussac und Stas haben beobachtet, dafs, wenn bei volumetrischen Chlorbestimmungen die Flüssigkeit noch 1 bis 2 Milligramme Silber im Liter in Lösung enthält, sowohl eine Silberlösung, wie eine Chloridlösung darin eine Trübung erzeugt. Dasselbe wurde bei den volumetrischen Analysen des Vanadyltrichlorids beobachtet, und um die Resultate vergleichbar zu machen, wurde, genau nach der Angabe von Stas, die Decimalkochsalzlösung so lange hinzugefügt, bis keine weitere Trübung sich zeigte. Der Fehler, welcher hierdurch entsteht, ist so gering, dafs er noch nicht 0,0005 beträgt, und wird auferdem zum Theil dadurch aufgehoben, dafs das Silber noch eine Spur Verunreinigung enthält. Das im Filtrat enthaltene Vanadin wurde bei mehreren Versuchen dadurch bestimmt, dafs man den Ueberschufs des Silbers durch Salzsäure ausfällte, eindampfte, um den gröfsten Theil der Säure zu entfernen, sodann vom Silberchlorid abfiltrirte und das Filtrat in einer Porcellanschale zur Trockne verdampfte, den Rückstand in

einer Platinschale mit Salpetersäure oxydirte und die geschmolzene Säure wog.

Es wurden im Ganzen 9 volumetrische Bestimmungen gemacht; die Resultate sind im Folgenden zusammengestellt. Zu den Analysen 1 bis 4 wurde dasselbe Chlorid genommen, zu 5 und 6 das von einer zweiten Darstellung und zu 7 und 8 das von einer dritten Darstellung.

	Gewicht des Trichlorids	Gewicht des zur Fällung erfordernten Silbers	Procente*) Chlor
1.	2,4322	4,5525	61,49
2.	4,6840	8,7505	61,37
3.	4,2188	7,8807	61,37
4.	3,9490	7,3792	61,39
5.	0,9248	1,7267	61,37
6.	1,4330	2,6769	61,87
7.	2,8580	5,2853	60,86
8.	2,1252	2,9535	61,11
9.	1,4248	2,6642	61,43

Im Mittel 61,306.

Gewichtsbestimmung des Chlors. — Um die volumetrischen Chlorbestimmungen zu controliren, wurden einige Gewichtsanalysen auf gewöhnliche Weise ausgeführt. Wie besondere Versuche ergaben, ist das gefällte Silberchlorid frei von Vanadin.

	Gewicht des angewandten Trichlorids	Gewicht d. gebildeten Silberchlorids	Procentgehalt an Chlor
1.	1,8521	4,5932	61,33
2.	0,7013	1,7303	61,01
3.	0,7486	1,8467	61,00
4.	1,4408	3,5719	61,30
5.	0,9453	2,3399	61,21
6.	1,6183	4,0282	61,55
7.	2,1936	5,4309	61,22
8.	2,5054	6,2118	61,31

Im Mittel 61,241.

*) Bei der Berechnung wurden die Zahlen von Stas angewendet, nämlich O = 16; Ag = 107,93; Cl = 35,457.

Die obigen 17 Bestimmungen ergeben im Mittel 61,276 pC. Chlor; hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Vanadins :

$$\frac{(106,371 \times 100) - (122,371 \times 61,276)}{61,276} = 51,29.$$

Die Reduction des Pentoxyds in Wasserstoff gab 51,37. Im Mittel aller Bestimmungen ergibt sich daher die Zahl 51,33 als Atomgewicht des Vanadins.

Bestimmung des Vanadins. — In einigen Fällen wurde das Vanadin im Vanadyltrichlorid direct bestimmt (Analysen 1 und 4), während in anderen (2 und 3) die vom Silberchlorid abfiltrirte Flüssigkeit dazu verwendet wurde.

	Gewicht des Trichlorids	Gewicht des Pentoxyds	Procentgehalt an Vanadin
1.	1,4188	0,7368	29,20
2.	0,7013	0,3679	29,47
3.	0,7486	0,3959	29,71
4.	1,1731	0,6252	29,94
			Mittel 29,58.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung des Vanadyltrichlorids :

	Berechnet		Gefunden
V	51,3	29,54	29,58
Cl ₃	106,37	61,25	61,27
O	16,00	9,21	—
	173,67	100,00.	

2) *Vanadyldichlorid oder Vanadinoxydichlorid*, VOCl₂. — Diese Verbindung entsteht neben anderen festen Oxychloriden, wenn der Dampf des Vanadyltrichlorids mit Wasserstoff gemischt durch eine glühende Glasröhre geleitet wird. Leichter und ganz rein erhält man diesen Körper, wenn das flüssige Oxychlorid mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren auf 400° erhitzt wird. Hierbei entstehen Zinkchlorid, ein schwarzes Oxyd des Vanadins und ein Sublimat

von glänzend grasgrünen, tafelförmigen Krystallen, welche aus dem Dichlorid bestehen. Um dasselbe rein zu erhalten, wurde der Theil der Röhre, welcher die Verbindung enthielt, abgeschnitten, und schnell in eine weitere Röhre gebracht, durch welche, während dieselbe im Paraffinbade auf 130° erhitzt wurde, man einen Strom von trockener Kohlensäure leitete, wodurch das anhängende flüssige Oxychlorid vollständig entfernt wurde. Das schwarze Oxyd besteht aus V_2O_3 ; mit verdünnter Salzsäure behandelt erhält man eine Lösung, welche organische Farbstoffe bleicht. — Vanadinoxydichlorid wird von Wasser langsam zersetzt; es zerfließt wenn der Luft ausgesetzt; von verdünnter Salpetersäure wird es leicht gelöst. Das specifische Gewicht ist 2,88 bei 15° . Die Analyse gab folgende Resultate :

	Gewicht des Dichlorids	AgCl	V_2O_3	Procentgehalt	
				Cl	V
1.	0,3765	0,7683	0,2498	50,40	37,80
2.	0,3207	0,6631	0,2160	51,07	37,87.
		Berechnet		Gefunden	
	V	51,3	37,12	37,58	
	Cl ₂	70,91	51,89	50,73	
	O	16,0	11,59	—	
		<hr/>	<hr/>		
		138,21	100,00.		

3) *Vanadinoxymonochlorid* oder *Vanadylmonochlorid*, $VOCl$. — Diese Verbindung ist ein braunes, leichtes Pulver, welches sich bei der Einwirkung von Wasserstoff auf das Oxytrichlorid in der Röhre da absetzt, wo das Gasgemisch eintritt. Es ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Salpetersäure. Es bildet eine leichte flockige Masse, wodurch es sich von dem vorhergehenden, so wie den anderen festen Oxychloriden unterscheidet und leicht getrennt werden kann.

Die zur Analyse verwandte Substanz wurde bei 130° im Kohlensäurestrome getrocknet.

	Angewandte Substanz	Gefunden		Procentgehalt	
		AgCl	V ₂ O ₅	Cl	V
1.	0,1393	0,1823	0,1240	32,85	50,03
2.	0,2631	0,3912	0,2285	36,71	48,82
		Berechnet		Gefunden	
	V	51,3	49,92	50,21	
	Cl	35,46	34,51	34,53	
	O	16,0	15,57	—	
		102,76	100,00.		

4) *Divanadylmonochlorid*, V₂O₂Cl. — Diese Verbindung, welche sich immer am äußersten Ende der erhitzten Röhre absetzt und fest am Glase haftet, hat eine Bronzefarbe und grofse Aehnlichkeit mit dem sogenannten Musivgold. Unter dem Mikroskop erscheint es in metallglänzenden gelben Krystallen. Schafarik hielt es für metallisches Vanadin. Unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in Salpetersäure. Die zur Analyse verwandte Substanz wurde bei 140° in einem Strome von Kohlensäure erhitzt, bis das Gewicht constant blieb.

Angewandte Substanz	AgCl	V ₂ O ₅	Procentgehalt	
			Cl	V
0,2130	0,1777	0,2448	19,72	64,48
0,6098	0,4767	0,6390	18,15	58,91.
		Berechnet		Gefunden
	V ₂	102,6	60,83	61,69
	Cl	85,46	20,84	18,93
	O ₂	82,0	18,83	—
		170,06	100,00.	

VI. Vanadinnitride,

1) *Vanadinmononitrid*, VN. — Das Verfahren, welches Berzelius beschreibt, um das metallische Vanadin zu erhalten, giebt nicht das Metall, sondern Stickstoffvanadin. Man erhält dasselbe auf die Art, dafs man Ammoniakgas über Vanadyltrichlorid leitet, welches in einer Kugelhöhre

enthalten ist, und das so gebildete Ammoniumoxychlorid erhitzt, bis sich aller Salmiak verflüchtigt hat. Das zurückbleibende schwarze Pulver (Vanadindinitrid?) wird in ein Platinschiffchen gebracht und dieses in einer Porcellanröhre im Windofen mehrere Stunden zur vollen Weifsgluth erhitzt, während Ammoniakgas (oder vielmehr ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff) darüber geleitet wird. Man erhält so ein graubraunes Pulver, welches metallglänzende Theilchen enthält. An der Luft ist es unveränderlich bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen wird es unter Erglügen in das blaue Oxyd verwandelt, welches bei weiterem Erhitzen schmilzt und zu Pentoxyd oxydirt wird. Mit Natronkalk erhitzt entwickelt es Ammoniak. Das zur Analyse dienende Nitrid war wiederholt im Ammoniakstrome zur Weifsgluth erhitzt worden, bis das Gewicht constant blieb.

1) Bestimmung des Vanadins :

Angewandte Substanz	Vanadinpentoxyd erhalten
0,3126	0,4859.

2) Bestimmung des Stickstoffs nach Simpson's Methode :

a) Angewandte Substanz 0,2683.

Volumina Stickstoff (trocken gemessen)	Druck in MM.	Temperatur	Volum bei 0° und 760 MM.
142,1	718,0	9°,2	43,2 CC.

1 Vol. = 0,331 CC.

b) Angewandte Substanz 0,2000.

(feucht gemessen)

112,0 Vol.	682,1	18°,0	31,8 CC.
------------	-------	-------	----------

	Berechnet		Gefunden	
V	51,3	78,56	77,8	—
N	14,0	21,44	—	20,8
	65,3	100,00.		20,0

Vanadindinitrid, VN_2 . — Diese Verbindung wurde 1858 von Uhrlaub *) erhalten, indem er das durch Einwirkung

*) Pogg. Ann. CIII, 134.

von Ammoniak auf Vanadyltrichlorid erhaltene Pulver erhitzte, bis sich aller Salmiak verflüchtigt hatte, dann mit wässerigem Ammoniak wusch und über Schwefelsäure im luftleeren Raume trocknete. Derselbe konnte aus seinen Analysen keine einfache Formel ableiten, da er das Atomgewicht zu 68,5 annahm.

Berechnet man aber dieselben mit dem richtigen Atomgewichte 51,3, so ergibt sich der Procentgehalt an Vanadin zu 64,1; die Formel VN_2 erfordert 64,6 pC. V.

Die Existenz des Mononitrids bestätigt nicht nur mit der größten Sicherheit das wahre Atomgewicht des Metalls, sondern dasselbe bildet auch den Ausgangspunkt für die Untersuchung des Metalls selbst, und einer neuen sauerstofffreien Reihe von Vanadinverbindungen.

Ueber die Synthese des Neurins; von A. Wurtz*).

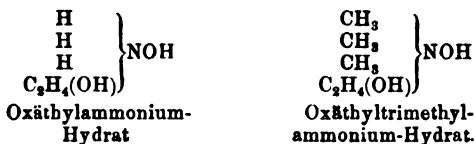
Bekanntlich hat O. Liebreich aus dem Gehirn eine krystallisirbare, bestimmte Verbindung dargestellt, unter deren Elementen sich auch Phosphor und Stickstoff befinden, und welche er als *Protagon* benannt hat **). Bei der Einwirkung von concentrirtem Barytwasser spaltet sich dieser Körper zu Glycerinphosphorsäure und einer starken Base, welcher Liebreich die Benennung *Neurin* gegeben hat. A. Baeyer***) hat kürzlich gezeigt, dafs das Neurin eine Oxäthylenbase ist,

*) Compt. rend. LXV, 1015.

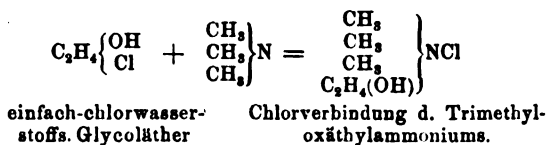
***) Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 29. (1865).

****) Dasselbst CXL, 306; CXLII, 322.

und dafs es als Oxäthylammonium-Hydrat betrachtet werden kann, in welchem 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Methyl ersetzt sind :



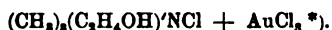
Darauf hin hat Baeyer vermuthet, dafs man die Synthese des Neurins in der Art realisiren könne, dafs man Methyljodür auf Oxäthylammonium-Hydrat einwirken läfst, welches letztere, wie ich gezeigt habe, zugleich mit anderen Oxäthylenbasen sich bei der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Ammoniak bildet. Aber bis jetzt habe ich diese Base oder ihre Chlorverbindung nur in kleinen Mengen erhalten, welche letztere von der Chlorverbindung des Dioxäthylammoniums zu scheiden schwierig ist. Ich habe für die Darstellung der Oxäthylenbasen noch ein anderes Verfahren angegeben, welches auf der Behandlung des einfach-chlorwasserstoffsäuren Glycoläthers mit Ammoniak beruht. Dieses Verfahren hat mich zu einer sehr eleganten Synthese des Neurins geführt. Das chlorwasserstoffsäure Salz dieser Base, d. h. die Chlorverbindung des Oxäthyltrimethylammoniums, entsteht durch directe Addition der Elemente des Glycol-Chlorhydrins (des einfach-chlorwasserstoffsäuren Glycoläthers) und des Trimethylamins :



5 Grm. Trimethylamin wurden mit 10 Grm. Glycol-Chlorhydrin in einer geschlossenen Röhre im Wasserbad erhitzt. Als nach 24 Stunden die Röhre erkaltet gelassen wurde, erfüllte sie sich mit schönen prismatischen, vollkom-

men farblosen Krystallen. Diese Krystalle lösen sich reichlich in siedendem wasserfreiem Alkohol und scheiden sich bei dem Erkalten der Lösung, wenn diese sehr concentrirt ist, theilweise wieder aus. Durch Aether wird diese Lösung gefällt; aber wenn die Flüssigkeit auch nur eine Spur Wasser enthält, sammelt sich das Ausgeschiedene am Boden des Gefäßes in Form einer dicken Flüssigkeit. Die Krystalle, um die es sich handelt und welche die Chlorverbindung des Oxäthyltrimethylammoniums sind, sind nämlich sehr zerfließlich.

Setzt man der wässerigen Lösung dieser Chlorverbindung eine Lösung von Goldchlorid von mittlerer Concentration zu, so bildet sich sofort ein krystallinischer Niederschlag von rein gelber Farbe. Dieser Niederschlag, welcher, wie A. Baeyer gezeigt hat, charakteristisch ist, löst sich in siedendem Wasser, und scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung in Form kleiner gelber Nadeln aus. Er ist eine Chlor-Doppelverbindung von Gold und Oxäthyltrimethylammonium :



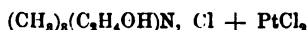
Ich habe diese Chlor-Doppelverbindung mit einem Präparat verglichen, welches mir Liebreich mitgetheilt hatte und das mit Neurin aus Gehirn dargestellt worden war. Diese

*) Ich lasse die Zahlen folgen, welche mir dieses Salz bei der Analyse ergeben hat :

	berechnet		gefunden	
C ₈	60	18,54	18,72	13,27
H ₁₄	14	3,16	3,22	3,28
O	16	3,61	—	—
N	14	3,16	3,34	—
Cl ₄	142	32,08	—	—
Au	197	44,45	44,90	—
	448	100,00.		

beiden Salze krystallisirten auf dem Objectträger des Mikroscoops in rhombischen Blättern, welche, bis auf die Dimensionen der Krystalle, als identisch erschienen.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung der Chlorverbindung des Oxäthyltrimethylammoniums eine Platinchloridlösung, so entsteht kein Niederschlag, und die Flüssigkeit läßt erst Krystalle ausscheiden, wenn sie bis zu Syrupconsistenz concentrirt ist; aber auf Zusatz von Alkohol entsteht ein Niederschlag, welcher bei der Analyse 31,8 pC. Platin ergab. Nach der Formel :



berechnen sich 31,8 pC. Platin.

Zersetzt man die Chlorverbindung des Oxäthyltrimethylammoniums mittelst feuchten Silberoxyds, so läßt man das Oxäthyltrimethylammonium-Hydrat frei werden, welches nach dem Eindampfen in Form einer syrupdicken Flüssigkeit bleibt. Stärker erhitzt zersetzt sich dieselbe unter Ausstofsung eines starken ammoniakalischen Geruches.

Die von mir mitgetheilten Analysen eben so wie die Bildungsweise der Oxäthylenbase, welche den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung abgiebt, scheinen mir jeden Zweifel bezüglich der Zusammensetzung derselben zu heben, welche allerdings die des Neurins ist. Es bleibt jetzt noch übrig, eine sehr genaue Vergleichung der beiden Körper vorzunehmen, um die Frage zu entscheiden, ob nicht hier ein Fall von Isomerie doch vorliege.

Ich beabsichtige, die Untersuchung des Oxäthyltrimethylammonium-Hydrats weiter zu führen, wie auch die der analogen Basen, welche sich durch Ersetzung des Trimethylamins und des Glycol-Chlorhydrins durch die Homologen dieser Substanzen erhalten lassen werden.

Synthese der Capronsäure; von J. A. Wanklyn und R. Schenk*).

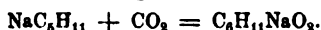
Kohlensäure wirkt auf Natriumäthyl und Natriummethyl ein, und bildet im ersteren Falle propionsaures, im zweiten Falle essigsaures Natrium. Es schien uns wünschenswerth zu sein, eine parallele Reaction höher in der Reihe zu erhalten. Wir haben hierfür die Amylgruppe gewählt.

Quecksilberamyl wurde nach Frankland und Duppa's Verfahren dargestellt, aus Jodamyl und verdünntem Natriumamalgam, unter Zusatz von etwas Essigäther um die Reaction einzuleiten. Die Reinheit des Quecksilberamyls wurde durch eine Quecksilberbestimmung festgestellt; es ergab 58,09 pC. Hg, während sich 58,50 pC. berechnen. — Aus diesem Quecksilberamyl wurde nach dem von Frankland und Duppa empfohlenen Verfahren, durch Digeriren desselben mit Zink, Zinkamyl dargestellt. Das letztere wurde zusammen mit Natrium in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Wasserbad erhitzt; es bildete sich Natriumamyl und Zink wurde ausgeschieden. — Bei dem Zuleiten von Kohlensäure fand Wärmeentwicklung statt, gerade so wie bei Anwendung von Natriumäthyl oder Natriummethyl. — Nach beendeter Einwirkung wurde Wasser zugesetzt, und die resultirende Lösung des Natriumsalzes im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand gab bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine ölige, nach Capronsäure riechende Flüssigkeit. Letztere wurde in Barytwasser gelöst; etwa 3 Grm. eines Baryumsalzes wurden erhalten. Das getrocknete Baryum Salz ergab 37,56 pC. Ba, während sich für capronsäures Baryum 37,33 pC. berechnen.

*) Journal of the Chemical Society [new series] Vol. VI, p. 31.

Auch ein Silbersalz wurde dargestellt; es ergab 48,53 pC. Ag, während sich für capronsaures Silber 48,43 pC. berechnen.

Die Einwirkung der Kohlensäure auf das Natriumamyl erfolgt gemäß der Gleichung :



Ueber die Art der Einwirkung der Erdrotation auf die Richtung des Windes;

von *H. Buff.*

Jeder Erdkörper, der sich in gerader Linie, wagerecht, gleichgültig übrigens nach welcher Himmelsgegend zu bewegen strebt, erfährt bekanntlich in Folge der Axenumdrehung der Erde eine Ablenkung, zur rechten Seite auf der nördlichen Erdhälfte, zur linken Seite auf der südlichen, welche ganz allgemein durch die Formel :

$$u = \omega t s \sin \beta$$

bestimmt ist *). In derselben bedeutet $\omega = \frac{2\pi}{86164}$ den Drehungsbogen für die Zeit einer Secunde des Sternentags, oder der Periode einer vollständigen Umwälzung der Erde um ihre Axe; t die Dauer der Bewegung, s den Weg, welchen der bewegte Körper während der Zeit t zurückgelegt hat, endlich β die geographische Breite des Ortes.

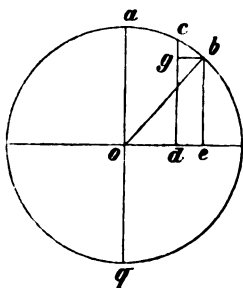
Als Hadley gelegentlich seiner Erklärung der Passatwinde den Einfluss der Erdumwälzung auf irdische Bewegungen zum erstenmal zur Geltung brachte, versuchte er die westliche Ablenkung des Polarstroms, oder dessen Umwandlung in einen Nordostwind davon abhängig zu machen, dass

*) Zu vergleichen Ann. Chem. Pharm., Supplementband IV, S. 207.

die von Nord nach Süd bewegte Luft aus Breiten geringerer Rotationsgeschwindigkeit in Breiten größerer Rotationsgeschwindigkeit gelangt.

Es entsteht nun die Frage, ob diese Ablenkung eines bewegten Körpers in Folge seines Uebergangs aus einer Breite in die andere durch den Ausdruck obiger Formel bereits genügend berücksichtigt, oder ob sie etwas Anderes, in jenem Ausdruck nicht Mitbegriffenes ist. Letzteres könnte man aus dem Grunde vermuthen, weil die Bewegungsbahn eines Körpers, auch ohne dafs derselbe aus seiner Breite merklich heraustritt (wie z. B. die Schwingungsebene des Pendels), durch die Erdrotation eine Drehung erfahren kann.

Da die Beantwortung dieser Frage ein allgemeines Interesse bietet, so dürfte sie den Lesern dieser Blätter willkommen sein.



Breite ab Es ist $cd = cg + be$ und $cg = s \sin \beta$; daher :

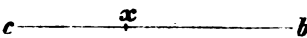
$$cd = s \sin \beta + r \cos \beta.$$

Die Rotationsgeschwindigkeit des Punktes a ist $= \omega r$, des Punktes $b = \omega r \cos \beta$, des Punktes $c = \omega (s \sin \beta + r \cos \beta)$. Der Unterschied der Rotationsgeschwindigkeiten der Punkte c und b ist folglich :

$$= \omega s \sin \beta.$$

Angenommen, der Körper bewege sich in der Richtung des Meridians gleichförmig von c nach b . Im Augenblicke

seines Abgangs von c besitzt er gerade die erforderliche Rotationsgeschwindigkeit, um die geographische Länge seines Ausgangsortes behaupten zu können. Nachdem er aber bei x ($cx = x$) angekommen,



würde er dazu nur noch der Rotationsgeschwindigkeit $\omega \sin \beta$ (xb) = $\omega \sin \beta (s - x)$ bedürfen, und wird folglich mit dem Geschwindigkeitsüberschusse $\omega \sin \beta x$ von seiner geradlinigten Bahn östlich abgetrieben. Es bedeutet $\omega \sin \beta x$ den Weg, der von dem Punkte x aus winkelrecht auf cb in einer Secunde beschrieben werden könnte. Die Beschleunigung an dieser Stelle ist daher = $2 \omega \sin \beta x$; sie ist, wie man leicht sieht, die Summe aller von c bis x gewonnenen Beschleunigungen, also die Geschwindigkeit, womit die Ablenkung nach Rechts in diesem Augenblicke vor sich geht.

Man darf daher setzen, indem man mit u die Größe der Ablenkung bezeichnet :

$$du = 2 \omega \sin \beta x dt;$$

oder auch, da die Bewegung nach Annahme gleichförmig, also $x = vt$ ist,

$$du = 2 \omega \sin \beta v t dt.$$

Der Integralwerth dieses Ausdrucks zwischen den Grenzen $x = 0$ bis $x = s$ ist :

$$u = \omega \sin \beta v t^2,$$

und indem $vt = s$ gesetzt wird,

$$u = \omega t s \sin \beta.$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit dem am Eingange dieses Aufsatzes hervorgehobenen. Man erkennt daraus, daß die Ablenkung u eines horizontal bewegten Körpers nur von derjenigen Breite abhängig ist, in welcher derselbe im Augenblicke des Schlusses der Beobachtung anlangt.

Die nach der Formel u berechnete Abweichung eines Körpers aus der ursprünglichen Richtung seiner Bewegung kann natürlich nur dann eintreten, wenn derselbe rechts zu

seiner Bahn freie Beweglichkeit besitzt. Für die Luft findet eine freie Beweglichkeit in diesem Sinne keineswegs statt. Ein Luftstrom kann nicht aus seiner Richtung ablenken, ohne auf die zur Seite liegenden Lufttheile zu drücken, und diese folglich wie sich selbst zu verdichten. Jede durch die Umdrehung der Erde um ihre Axe bewirkte Veränderung in der Richtung des Windes wird also durch Druck und Verdichtung eingeleitet; während die durch Temperaturverschiedenheit erzeugte Kraft eine saugende ist und vor dem Winde liegt. Es ist einleuchtend, dafs in jenem Drucke alle Lufttheile durch die ganze Breite (b) des Stroms sich theiligen müssen; dafs folglich die verdichtende Kraft in ihrem Grenzwerte (P) von der Mächtigkeit des Stroms abhängig ist.

Der Werth von P auf die Flächeneinheit bezogen, ergibt sich aus der Erwägung, dafs die demselben entsprechende Beschleunigung :

$$2u = g \frac{P}{\delta b} = 2\omega v \sin \beta;$$

Gleichung, in welcher v den Weg in der Zeiteinheit, also die Geschwindigkeit des Luftstroms, δ das Gewicht von 1 Cubikfufs Luft, δb somit die der beschleunigenden Kraft ausgesetzte Luftmasse, soweit sie in einem Cylinder von der Länge b und einem Querschnitte = der Flächeneinheit enthalten ist, vorstellt. Man findet hieraus :

$$\frac{P}{\delta} = H = \frac{2\omega v b \sin \beta}{g}.$$

H bezeichnet die Höhe einer Luftsäule, deren Druck sich mit dem von der Erdrotation abhängigen von dem Luftstrom winkelrecht zur Richtung seiner Bewegung ausgeübten Drucke ins Gleichgewicht setzen würde.

Man denke sich z. B. einen Wind, der aus Süd-West mit einer Geschwindigkeit von 30 Pariser Fufs gegen den

50. Breiteregrad hinbläst, so zeigt die Rechnung, daß derselbe unter Annahme einer Breite von 30 geographischen Meilen seines Bettes, an seiner Ostgrenze eine Anstauung bewirken kann, deren Kraft dem Drucke einer Luftsäule von 76,5 Fufs, oder dem einer Quecksilbersäule von 1 Pariser Linie gleich kommt.

Es ist selbstverständlich, daß die Wirksamkeit derartiger Kräfte bei einem Luftstrome von immerwährender Dauer, wie dem Passate, durch eine mittlere Richtung der Bewegung längst ihre Ausgleichung gefunden hat. Anders aber muß es sich bei einem Wechsel der Windesrichtung zeigen, oder bei entgegengesetzt gerichteten Winden, deren Bette nicht über, sondern nebeneinander liegen. Sollte nicht bei wechselnder Witterung in den europäischen Ebenen der sogenannte Kampf des Süd-West- mit dem Nord-Ost-Strome, und die denselben so häufig begleitenden Wirbelwinde vorzugsweise von dem bezeichneten Einflusse abstammen?



Ueber die Identität des Körpers in der Atmosphäre, welcher Jodkalium zersetzt, mit Ozon;

von *Th. Andrews* *).



Es ist eine Reihe von Jahren, namentlich auf die Autorität von Schönbein hin, angenommen worden, daß der in der Atmosphäre enthaltene Körper, welcher Jodkalium-

*) Proceedings of the Royal Society, Vol. XVI, p. 68.

Papier färbt, mit Ozon identisch ist; aber diese Identität ist neuerlich in Zweifel gezogen worden, und da der Gegenstand erhebliche Wichtigkeit hat, so unterwarf ich ihn einer sorgfältigen Untersuchung. Die einzige Eigenschaft des Ozons, welche bis jetzt auch für den in der Atmosphäre enthaltenen Körper nachgewiesen worden ist, ist die, Jod aus Jodkalium frei zu machen; da aber auch andere Substanzen, wie z. B. Salpetersäure und Chlor, dieselbe Eigenschaft besitzen, liefs sich aus dieser Thatsache allein kein sicherer Schluss ziehen.

Eine der auffallendsten Eigenschaften des Ozons ist sein Vermögen, Quecksilber zu oxydiren, und wenige Experimente sind auffallender, als das, einige Blasen electrolytisch entwickelten Sauerstoffgases auf die Oberfläche von 1 bis 2 Pfund Quecksilber einwirken zu lassen. Das Metall verliert sofort seinen Glanz, seine Beweglichkeit und die Convexität der Oberfläche, und bewegt haftet es in dünnen spiegelartigen Häutchen an der Wandung des es enthaltenden Glasgefäßes. — Der in der Atmosphäre enthaltene Körper wirkt in derselben Weise auf reines Quecksilber ein; aber bei der äußerst geringen Menge, welche überhaupt in der Luft anwesend ist, erfordert der Versuch einige Sorgfalt dafür, dafs diese Wirkung zur Wahrnehmung gebracht werde. Bei mehrstündigem Ueberleiten eines Stromes von atmosphärischer Luft, welche mit Jodkalium-Papier die gewöhnliche Reaction gab, über die Oberfläche von Quecksilber in einer U-Röhre, wurde das Metall deutlich an dem Ende oxydirt, an welchem die Luft zuerst in Berührung mit ihm kam.

Dieser Versuch kann jedoch nicht als ein streng beweisender betrachtet werden, da das Quecksilber auch in Folge der Einwirkung mehrerer anderer Körper, aufser Ozon, anlaufen und seine Beweglichkeit verlieren kann.

Bekanntlich verschwinden alle Reactionen des Ozons, wenn das letztere durch eine Röhre geleitet wird, welche Stückchen trockenen Manganhyperoxyds oder eines anderen Körpers aus derselben Klasse enthält. Dasselbe hat statt für die in der Atmosphäre enthaltene, als Ozon betrachtete Substanz. Etwa 80 Liter atmosphärischer Luft wurden in gleichförmigem Strome durch eine, Manganhyperoxyd enthaltende Röhre gesaugt und dann auf sehr empfindliches Reagenspapier einwirken gelassen. Nicht die leiseste Färbung des letzteren trat ein, obgleich dasselbe Papier deutlich gefärbt wurde, als 10 Liter derselben Luft, ohne Einschaltung der mit Manganhyperoxyd gefüllten Röhre, über es geleitet wurden.

Aber die Einwirkung der Hitze giebt den unzweideutigsten Beweis ab für die Identität des in der Atmosphäre enthaltenen Körpers mit Ozon. In einer früheren Mittheilung *) habe ich gezeigt, dafs das Ozon, mag es durch Electrolyse oder durch die Einwirkung electricer Funken auf Sauerstoff erhalten sein, bei 237° C. rasch zu gewöhnlichem Sauerstoff umgewandelt wird. Ein Apparat wurde zusammengestellt, mittelst dessen ein Strom atmosphärischer Luft in einem kugelförmigen Gefäfse von 5 Liter Inhalt auf 260° C. erhitzt werden konnte. Nach dem Austreten aus diesem Gefäfse strich die Luft durch eine U-förmige Röhre, deren Wandung innen mit Wasser benetzt war, während die Röhre selbst durch Eintauchen in ein Gefäfis mit kaltem Wasser abgekühlt wurde. Als atmosphärische Luft von günstiger Beschaffenheit durch diesen Apparat geleitet wurde, mit einer Geschwindigkeit von 3 Liter in der Minute, wurde das Reagenspapier innerhalb 2 bis 3 Minuten deutlich gefärbt,

*) Philosophical Transactions for 1856, p. 12 (vgl. Ann. Chem. Pharm. XCVII, 373).

vorausgesetzt dafs das kugelförmige Gefäfs nicht erhitzt war. Aber wenn die Temperatur der Luft bei dem Durchgehen durch dieses Gefäfs auf 260° gebracht war, zeigte sich nicht die leiseste Einwirkung auf das Reagenspapier, wie lange auch das Durchströmen von Luft andauerte. Aehnliche Versuche mit künstlich ozonhaltig gemachter Luft — nämlich mit der Luft eines grossen Zimmers, welche eine kleine Menge electrolytisch dargestellten Ozons erhielt — gaben genau dieselben Resultate. Andererseits wurde das Reagenspapier gefärbt, die Glaskugel mochte erhitzt sein oder nicht, als kleine Mengen Chlorgas oder Salpetersäuredampf, mit sehr viel Luft verdünnt, durch denselben Apparat gesaugt wurden.

Auf Grund dieser Versuche betrachte ich die Schlussfolgerung als gerechtfertigt, dafs der in der Atmosphäre enthaltene Körper, welcher Jodkalium zersetzt, mit Ozon identisch ist.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

VI. Supplementbandes zweites Heft.

Untersuchungen über die Dampftensionen
homologer Verbindungen;

von *H. Landolt*.

(Hierzu Taf. II).

I. Dalton *) hatte im Jahre 1801 aus seinen Versuchen über die Spannkraft der Dämpfe einer Anzahl von Flüssigkeiten das Gesetz ableiten zu können geglaubt, daß allen Substanzen bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkte bei gewöhnlichem Atmosphärendruck liegen, eine übereinstimmende Dampftension zukomme.

Diesem Gesetze Dalton's wurde jedoch bald von einer Menge von Forschern widersprochen; es hatten sich namentlich Ure, Despretz, Avogadro, Faraday u. A. gegen die Gültigkeit desselben erklärt, und schließlic fand die Frage ihre vollständige Erledigung durch die zahlreichen Spannkraftmessungen Regnault's **). Es wies Dieser bestimmt nach, daß verschiedene Flüssigkeiten bei gleichen Temperaturabständen vom Siedepunkt Differenzen in den Dampftensionen zeigen, welche die Beobachtungsfehler weit

*) Mem. of the literary and philos. Society of Manchester V, 550.

***) Mém. de l'Acad. T. XXI u. XXVI.

überragen, und dafs dieselben um so beträchtlicher werden, je mehr man sich vom Siedepunkte entfernt *). Zu demselben Resultate kam auch Clausius **), welcher bei einer Anzahl der von Regnault untersuchten Substanzen die Differenzen zwischen den Siedetemperaturen bei den Spannungen von 1 und von 5 Atmosphären bildete, und keine Uebereinstimmung unter denselben fand, wie es nach Dalton hätte der Fall sein müssen.

Dafs das Gesetz keine allgemeine Gültigkeit besitzt, ist somit erwiesen. Wenn man aber die Körper betrachtet, deren Dampftensionen zur Prüfung desselben dienten, so finden sich unter denselben die grōfsten Verschiedenartigkeiten in Bezug auf alle ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Für Körper von ähnlicher Natur und gleichartiger chemischer Constitution ist das Dalton'sche Gesetz nicht erprobt. Es lag immer noch die Möglichkeit offen, dafs dasselbe bei solchen Substanzen, und zwar bei den Gliedern homologer Reihen, welche bekanntlich schon mehrfach Beziehungen zwischen ihrer Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften zu erkennen gegeben haben, sich bewahrheiten würde. Diese Frage ist bis jetzt nicht erledigt, es sind noch keine Spannkraftmessungen der Dämpfe solcher Körper bekannt.

Der Gegenstand ist ferner in einer anderen Beziehung von Interesse. Bekanntlich hat Kopp in den Siedepunkten der Glieder homologer Reihen bestimmte Regelmäfsigkeiten nachgewiesen, die zwar bisweilen nicht unerhebliche Abweichungen zeigen, aber doch im Grofsen und Ganzen nicht zu verkennen sind. So hat er gezeigt, dafs bei den Gliedern der Ameisensäure-Reihe einer Zusammensetzungsdifferenz

*) Mém. de l'Acad. XXVI, 662.

**) Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie I, 121.

von CH_2 ein constanter Unterschied im Siedepunkt entspricht, welcher im Mittel 19° beträgt, und dafs dieselbe Differenz auch bei den Alkoholen auftritt. Es liegen nun noch keine Erfahrungen darüber vor, ob diese Beziehungen sich nur auf die Siedepunkte beschränken, welche dem zufälligen Atmosphärendrucke von 760 MM. entsprechen, und dieselben demnach blofs einen empirischen Werth besitzen, oder ob sie auch bei Temperaturen sich zeigen, die anderen Spannungen zugehören. Das letztere wird der Fall sein, wenn, wie es das Dalton'sche Gesetz fordert, die Siedepunkte verschiedener Körper für die nämliche Druckveränderung sich um eine gleiche Anzahl von Graden verschieben. Es ist also die Frage an die Existenz dieses Gesetzes gebunden.

Die obigen Gründe bestimmten mich, für eine Anzahl von Körpern, und zwar zunächst für die Anfangsglieder der Ameisensäure-Reihe, die Spannkkräfte ihrer Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Ich lege in Folgendem die mit Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure angestellten Beobachtungen vor.

Apparate und Methoden.

2. Zu den Tensionsbestimmungen sind zwei verschiedene Apparate gebraucht worden, welche beide so eingerichtet werden mußten, dafs sie mit kleinen Mengen Flüssigkeit zu arbeiten erlaubten. Der eine war für Versuche bei niedrigen Temperaturen, der andere für solche bei höheren bestimmt. Zu dem ersten Zwecke würde eine Vorrichtung benutzt, welche aus zwei in einem Wasserbad befindlichen Barometern bestand, von denen das eine die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt; die Differenz der Quecksilberstände gab die Tension. Der angewandte Apparat ist Fig. 1 dargestellt. In dem kupfernen Wasserbade A, welches auf der Vorder-

und Rückseite mit abnehmbaren Spiegelglasscheiben geschlossen ist, befinden sich zwei Röhren a b von 850 MM. Länge und 18 MM. innerem Durchmesser. Dieselben gehen durch Caoutchoucstopfen am Boden des Wasserbades durch, und tauchen mit ihren offenen Enden gemeinschaftlich in die Quecksilberwanne c. Das Rohr a wurde bleibend zum Barometer hergestellt. Zu diesem Zwecke war an das obere Ende desselben ein enges Capillarrohr f angebracht, welches mit Hilfe eines angeschmolzenen Glasröhrenstücks mit der zum Theil aus Blei bestehenden Leitung d e, und durch diese weiter mit einer Geißler'schen Quecksilberluftpumpe B in Verbindung gesetzt werden konnte. Um zunächst die Innenwände des Rohrs von aller Feuchtigkeit zu befreien, wurde ungefähr 20 mal leer gepumpt, und durch die Trockenapparate m m, welche mit Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen enthielten, Luft einströmen gelassen. Die untere Oeffnung der Röhre a war hierbei durch eine luftdicht anliegende Platte geschlossen. Nachdem dieselbe entfernt worden war, hob man durch abermaliges Pumpen das Quecksilber in dem Rohre, stellte das Vacuum so vollständig wie möglich her und schmolz schliesslich mittelst eines Gaslöthrohrs die Capillarröhre bei f ab. Ob das so entstandene Barometer luftfrei war oder nicht, blieb sich, wie aus dem ferneren Bericht ersichtlich, gleichgültig; an dem Manometer der Luftpumpe liefs sich vor dem Abschmelzen durchaus keine Differenz der beiden Quecksilberstände erkennen.

Die Röhre b, welche oben ebenfalls ein Capillarrohr besafs und durch Anschmelzen mit der Lösung d e und der Pumpe in Verbindung gesetzt werden konnte, wurde dann ganz auf die nämliche Weise behandelt. Nachdem sie getrocknet worden war, pumpte man das Quecksilber in derselben so weit empor, dafs es genau auf gleiche Höhe wie im Barometerrohr a zu stehen kam. Zur Beobachtung der

Quecksilberstände diente ein vor beiden Röhren aufgestelltes Kathetometer. War keine Niveaudifferenz mehr meßbar, so wurde die Capillarröhre bei g entzwei geschmolzen.

Um die zu untersuchende Flüssigkeit luftfrei in die Röhre b zu bringen, wurde folgendes Verfahren angewandt: Man verfertigte vor der Lampe Röhren von der Form Fig. 2 und füllte sie auf die gewöhnliche Weise durch abwechselndes Erhitzen und Erkaltenlassen größtentheils aus der Flüssigkeit an. Dieselbe wurde dann längere Zeit zum Sieden erwärmt und nach dem vollständigen Austreiben der Luft die Spitze zugeschmolzen. Die erkaltete Röhre tauchte man mit dem umgebogenen Ende in die Quecksilberwanne c, Fig. 1 und brach die Spitze ab, wobei das eindringende Quecksilber die Flüssigkeit, wenn das Auskochen gut vorgenommen worden war, bis an das obere Ende hob. Die Spitze wurde jetzt unter die Oeffnung des Rohres b geschoben, und der obere Theil des Gefäßes Fig. 2 so lange erwärmt, bis durch die sich entwickelnden Dämpfe das Quecksilber und ein Theil der Flüssigkeit ausgetreten waren. Die letztere stieg durch das Quecksilber in das Rohr b empor und sammelte sich im Vacuum an.

Nachdem man die beiden Barometerröhren auf diese Weise vorgerichtet hatte, wurde die vordere Glasplatte des Wasserbades, welche bis dahin abgenommen worden war, an ihre Stelle gebracht. Mit Hülfe untergelegter Caoutchoucinge und eines eisernen, mit Schrauben versehenen Rahmens liefs sich dieselbe wasserdicht befestigen. Behufs Erwärmung des Wasserbades besafs der kupferne Kasten auf beiden schmalen Seiten längs der ganzen Höhe Hohlräume von halbkreisförmigem Querschnitt, welche durch aufgenietetes Kupferblech hergestellt, und an dem oberen Ende geschlossen, am unteren offen waren. Indem man zwei Bunsen'sche Gaslampen i i unter den Oeffnungen brennen

lief, heizte die stagnirende heisse Luft das Wasserbad von beiden Seiten der ganzen Höhe nach. Es gelang auf diese Weise, die Temperatur des Wassers bis zu 80° zu steigern. Durch den mit 6 Schaufeln versehenen Rührer k, welcher an dem Seil ll auf und nieder gezogen werden konnte, lief sich das Wasser rasch bewegen und durcheinander mischen. Drei Thermometer, die zwischen beiden Röhren in verschiedenen Höhen befestigt waren, gaben die Temperatur an.

Bei Ausführung der Versuchsreihen wurde das Wasser allmählig erwärmt, wobei wegen der grossen Masse desselben die Temperatur nur äusserst langsam stieg. War die Erwärmung bis auf 1 oder 2 Grade unter den Temperaturpunkt vorgerückt, für welchen eine Spannkraftmessung vorgenommen werden sollte, so schwächte man die Flammen der Gaslampen und setzte den Rührer in raschere Bewegung. Die Temperatur des Wassers erreichte nach und nach ein Maximum, welches sich einige Minuten constant erhielt, so dass hinlänglich Zeit blieb, die Ablesungen mehrmals vorzunehmen. Dieselben sind von zwei Beobachtern in der Weise ausgeführt worden, dass der eine die Thermometer, der andere gleichzeitig den Stand des Quecksilbers im Flüssigkeitsrohr b und nachher das Barometer a ablas. Die beiden letzteren Beobachtungen geschahen mittelst eines von Univ.-Mechanicus Epkens in Bonn gefertigten Kathetometers, welches $\frac{1}{20}$ MM. angab und mit den nöthigen Correctionsvorrichtungen zur genauen Einstellung versehen war. Die Unterschiede in den Beobachtungen betragen im Maximum 0,1 MM.

Waren die Beobachtungen für eine Substanz beendet, so entleerte man das Wasserbad, nahm die Glasscheibe ab, und lief in die Flüssigkeitsröhre b von unten Luft einsteigen, worauf man sie aus dem Apparate entfernte. Um dieselbe für neue Versuche zuzurichten, wurde die obere Spitze ab-

gebrochen und ein neues Capillarrohr angelöthet, welches man, nachdem die Röhre wieder in den Apparat eingesetzt worden war, abermals mit der Leitung *d e* durch Anschmelzen in Verbindung brachte. Es erforderte diese Operation immer einige Sorgfalt. Die Röhre wurde dann aufs Neue mit Hülfe der Luftpumpe eben so hoch mit Quecksilber angefüllt, wie das Barometer *a*. Dieses letztere blieb bei sämtlichen Versuchen unverändert.

Bei den Versuchen mit dem obigen sowie auch mit dem für höhere Temperaturen bestimmten Apparate waren zwei Beobachter nöthig. Herr Dr. Bettendorff hatte die Güte, mir behülflich zu sein und bei sämtlichen Spannkraftmessungen die Ablesung der Thermometer zu übernehmen.

3. Zur Berechnung der Spannkräfte waren an den Beobachtungen folgende Correctionen anzubringen :

1) Reduction der Höhe der Flüssigkeitssäule im Rohre *b* auf Quecksilber.

2) Reduction der Quecksilbersäulen auf 0°.

3) Correction der Kathetometerbeobachtungen der Quecksilberkuppen in Folge der Lichtbrechung durch die Wasser- und Glasschicht. Um diese Correction zu bestimmen, wurde nachstehendes Verfahren *) benutzt. An dem Barometer *a* war etwas oberhalb der Quecksilberkuppe mittelst eines Diamanten ein feiner Strich gezogen, und ferner an der Flüssigkeitsröhre *b* von derselben Höhe an nach unten eine Centimetertheilung angebracht. Man ermittelte nun mittelst des Kathetometers die Abstände der Centimetertheilstriche von der Marke am Barometer erstens bei abgenommener Glasplatte, und zweitens bei vorgelegter Glasplatte und gefülltem Wasserbade. Diese Beobachtungsreihen mußten selbstverständlich jedesmal dann wiederholt werden, wenn

*) Vgl. Regnault, *Mém. de l'Acad.* XXI, 482.

die Flüssigkeitsröhre und die Glasplatte von Neuem in den Apparat eingesetzt worden waren. Beispielsweise wurden folgende Zahlen erhalten :

	Kathetometerablesung durch Luft MM.	Wasser u. Glas durch MM.	Verschiebung des Theilstrichs MM.
Marke am Barometer	465,05	465,00	0,05
Theilstrich 1 am Flüssigkeitsrohr	462,55	462,45	0,10
Theilstrich 2 am Flüssigkeitsrohr	452,55	452,40	0,15
Theilstrich 3 am Flüssigkeitsrohr	442,50	442,35	0,15
Theilstrich 4 am Flüssigkeitsrohr	432,55	432,35	0,20.

Die bei den Versuchen erhaltenen Ablesungen am Barometer mußten also um 0,05 MM. und diejenigen am Flüssigkeitsrohr, wenn z. B. das Quecksilber ungefähr beim Theilstriche 3 stand, um 0,15 MM. erhöht werden. Oder es war die Differenz der Quecksilberstände um 0,10 MM. zu vermindern.

Diese Correction war namentlich bei den späteren Versuchen, bei welchen wegen des häufigen Springens der Glasplatten solche von dünnerem Glase eingesetzt wurden, nicht unbeträchtlich, indem diese durch den Druck der Wassersäule offenbar eine Krümmung erlitten. Es konnte hier die absolute Verschiebung auf 0,7 MM., die relative bis zu 0,4 MM. steigen.

4) Correction betreffend die Hebung der Quecksilbersäule im Rohre b durch die Capillarität der Flüssigkeit. Hierfür konnte ohne erheblichen Fehler der Werth 0,1 MM. in Rechnung genommen werden, welcher aus den von Regnault *) mit Wasser ausgeführten Versuchen hervorgeht.

In Betreff der angewandten drei Thermometer führe ich schließlich an, dafs dieselben wiederholt auf die Veränderung ihrer Fundamentalpunkte geprüft und zu jedem Cor-

*) *Mém. de l'Acad. XXI, 486.*

rectionstabellen angefertigt waren. Nr. I stammte von Mechanicus Geifler in Berlin, Nr. II und III von Mechanicus Geifler in Bonn. Sie besaßen Theilung in 5 tel Grade. Die Calibrirung des Rohrs war bei allen schon bei der Construction der Scala in Betracht gezogen worden.

4. Zur Bestimmung der Spannkräfte bei Temperaturen die über 80° lagen, wurde ein anderer Apparat benutzt, dessen Einrichtung zum Theil durch den anfänglichen Mangel eines Kathetometers bedingt worden war, und der später verändert wurde. Derselbe ist Fig. 3 dargestellt. Die zu erhitzende Flüssigkeit befindet sich über Quecksilber in dem cylindrischen Glasgefäße a, welches durch die enge Röhre b und die etwas weitere c mit dem Manometer d communicirt. An das Gefäß a ist oben eine gebogene und mit Glashähnen e versehene Röhre angebracht, und ferner das unten geschlossene dünnwandige Rohr f eingeschmolzen, welches mit Quecksilber angefüllt wird und zur Aufnahme des Thermometers bestimmt ist. An der mit Millimetertheilung versehenen Steigröhre d befinden sich die Hähne k und l. Zur Erhitzung von a dient ein Luftbad g, welches aus zwei in einander gesetzten Kasten von Eisenblech besteht, die auf der Vorder- und Rückseite mit Glasscheiben versehen sind, und von denen der äußere bei h und i einen unten offenen, oben geschlossenen Hohlraum besitzt. Die Luft in diesen letzteren wird wie bei Apparat Fig. 1 durch untergestellte Gaslampen erhitzt, und so von beiden Seiten die Wärme gleichförmig dem Inneren mitgetheilt. Der Apparat zeigte im Allgemeinen Aehnlichkeit mit demjenigen, welchen Plücker zur Bestimmung der Spannkraft des Alkoholdampfs benutzt hatte *). Er war wie dieser von Herrn Geifler mit großer Geschicklichkeit ganz aus Glas hergestellt worden.

*) Pogg. Ann. XCII, 193.

Das Manipuliren mit diesem Apparate geschah in folgender Weise : In das Manometer d wurde so lange Quecksilber gegossen, bis dasselbe durch c und b in das Gefäß a eingetreten und bis über das Hähnchen e gestiegen war. Da das Röhrenstück b blofs etwas über 1 MM. innere Weite besafs, so flofs das Quecksilber, ohne dafs sich Luft abspernte, hindurch und bildete in dem ganzen Apparate eine zusammenhängende Säule. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in den oberhalb des Hähnchens e befindlichen kleinen Trichter gegossen, und durch Oeffnen des Hahnes k am Manometer, während l geschlossen blieb, in das Erhitzungsgefäß a eingesogen. Durch Erwärmen des letzteren brachte man die Flüssigkeit längere Zeit zum Kochen, um alle absorbirte Luft auszutreiben, und schlofs hierauf das Hähnchen e, nachdem man etwas Quecksilber in die unterhalb desselben befindliche enge Röhre hatte einfliefsen lassen. Wenn nach dem Abkühlen das Gefäß a durch eintretendes Quecksilber vollständig angefüllt war, konnten die Spannkraftmessungen beginnen. Zu diesem Zwecke wurde das Quecksilber in der Steigröhre d bis nahe an den Nullpunkt der Theilung sinken gelassen, die Erwärmung des Gefäßes a bis zu der gewünschten Temperatur langsam vorgenommen, und wenn diese erreicht war, der Abstand zwischen den Quecksilberkuppen in a und d gemessen. Hierzu waren an dem Gefäß a zwei Marken angebracht, auf deren eine man das Quecksilber durch Oeffnen des Hahnes k genau einstellte, wobei die Kuppe mittelst eines Fernrohrs beobachtet wurde. Darauf folgte die Ablesung des Quecksilberstandes in der Steigröhre. Gleichzeitig wurde von einem zweiten Beobachter die Temperatur an dem in die Röhre f eintauchenden Thermometer notirt.

Um die dem Stand des Quecksilbers in a entsprechende Höhe in der Steigröhre d bei den verschiedenen Tempora-

turen zu erhalten, war eine Reihe vorläufiger Versuche nöthig. Man füllte den Apparat soweit mit Quecksilber, bis dasselbe an einer der Marken in dem Gefäß a stand, und erhitzte das letztere nach und nach bis zu 200° , während das Hähnchen e fortwährend geöffnet blieb. Bei einer Anzahl von Temperaturen wurde nun der Stand des Quecksilbers in d, welcher Anfangs im Niveau mit dem in a sich befand, beobachtet, wobei man die Kuppe in a durch Reguliren mittelst des Hahnes k fortwährend an der Marke tangiren liefs. Dieselben Beobachtungen wurden an der zweiten Marke wiederholt, und aus den erhaltenen Zahlen eine von 5 zu 5° steigende Tabelle über den Nullpunkt des Quecksilbers in der Manometerröhre d berechnet. Auf diese Weise war der Einfluss der ungleichen Erwärmung des Quecksilbers in den verschiedenen Theilen des Apparats eliminirt. Wie leicht ersichtlich schlossen die Zahlen auch noch den Einfluss der Capillarität der ungleich weiten Röhren a und d ein.

Der Apparat wurde später in der Weise verändert, dass man als Erhitzungsgefäß ein an beiden Schenkeln gleichweites U-förmiges Rohr anwandte, welches durch eine lufthaltende Röhre mit dem Manometer communicirte. Das Zwischenstück konnte durch einen seitlichen Ansatz mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden. Diese Form stimmt überein mit derjenigen der Apparate von Magnus *) und Wüllner **).

5. Bei der Berechnung der Tensionen, welche sich aus dem Unterschied der Quecksilberstände in a und d, und dem Barometerstand ergaben, waren noch folgende Correctionen zu berücksichtigen :

*) Pogg. Ann. LXI, 225.

***) Dasselbst CIII, 529.

1) Die Tension des Quecksilberdampfes. Diese wurde aus der von Regnault (*Mém. de l'Acad.* XXVI, 250) gegebenen Tabelle entnommen.

2) Reduction der Höhe der Flüssigkeitssäule auf Quecksilber.

3) Reduction der Quecksilbersäulen auf 0°.

6. Eine weitere, viel wichtigere Correction betraf die Thermometerablesung. Wie schon oben bemerkt, tauchte das Thermometer mit seinem Reservoir in die dünnwandige Röhre *f*, in welche man etwas Quecksilber gegossen hatte. In dem dieselbe überall vom Dampfe umspült war, konnte man sicher sein, daß das Thermometer an seinem unteren Ende die richtige Temperatur erhielt. Da aber ein bedeutender Theil des Stieles aus dem Erhitzungsgefäße herausragte, mußte durch die geringere Temperatur desselben der Thermometerstand sich zu niedrig ergeben. Zur Berechnung dieser immer etwas mislichen Correction sind verschiedene Formeln in Vorschlag gebracht worden, von welchen ich drei einer näheren Prüfung unterzogen habe. Kopp *) bestimmt die gesuchte corrigirte Temperatur *T* durch die Gleichung :

$$T = t + 0,000154 \cdot n (t - t_1),$$

in welcher

t der abgelesene Thermometerstand,

*t*₁ die Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens, bestimmt durch ein an die Mitte desselben angelegtes zweites Thermometer,

n die Anzahl herausragender Grade,

0,000154 den Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers im Glase für 1°

bedeutet.

Holtzmann **) findet in Folge einer Reihe von Be-

*) Kopp, *Pogg. Ann.* LXXII, 27 und *Ann. Chem. Pharm.* XCIV, 262.

**) *Handwörterbuch der Chemie* VII, 868.

obachtungen des Siedepunktes des Wassers mit verschieden tief eingesenktem Thermometer, das man der richtigen Temperatur näher kommt, wenn man setzt :

$$T = t + 0,000185 n (t - t_0).$$

Eine dritte Formel ist von Prof. Wüllner berechnet worden. Sie stützt sich auf Versuche über die Wärmeleitung des Quecksilbers in einer Glasröhre, welche ich mit demselben gemeinschaftlich angestellt habe. In Betreff deren Ableitung muß auf die ausführliche Abhandlung verwiesen werden. Nach derselben ist :

$$T = t + 0,000154 \cdot n (t - t_0) \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{n}{v} \cdot 4,185} \left(1 - e^{-\frac{n}{v} \cdot 4,185} \right) \right\}$$

worin t und n , sowie die Zahl 0,000154 dieselbe Bedeutung wie oben haben, und ferner :

- t_0 die Temperatur des Endes des herausragenden Quecksilberfadens, oder bei größeren Längen desselben die Temperatur der umgebenden Luft,
- v die Anzahl auf 1 Decimeter Scalenlänge gehender Thermometergrade,
- e die Grundzahl des natürlichen Logarithmensystems ($\log e = 0,43429$),
- 4,185 eine aus dem Umfang (0,8 MM.) und Querschnitt ($\frac{1}{49}$ MM.) der Quecksilbersäule in den von mir benutzten Geißler'schen Thermometern sich ergebende Constante

bezeichnet.

Zur Prüfung dieser verschiedenen Correctionsformeln sind folgende Versuche angestellt worden.

In einem Rudberg'schen Apparat zum Bestimmen des Siedepunktes des Wassers wurde ein Geißler'sches Thermometer, welches unmittelbar $0^{\circ},1$ angab und $0^{\circ},01$ schätzen liefs, zuerst ganz in den Wasserdampf eingetaucht, so das der Punkt 100° eben noch abzulesen war. Hierauf zog man das Thermometer successiv um 20° empor und beobachtete den Stand t desselben, so wie die Temperatur der den

Quecksilberfaden umgebenden Luft. Diese letztere Beobachtung geschah mit Hilfe von zwei kleinen Thermometern, von welchen das eine mit seiner Kugel an die Mitte des herausragenden Fadens, das andere an das Ende desselben sich anlegte. Die Temperatur des ersten ist nachstehend mit t_1 bezeichnet, des zweiten, welches immer niedriger stand, mit t_0 . Um Luftströmungen von dem Erhitzungsapparate aus abzuhalten, war der Stiel des Hauptthermometers sammt den beiden kleinen Thermometern in eine weite Glasröhre eingeschlossen. Vor jedem Versuch wurden die Instrumente auf die gewöhnliche Lufttemperatur erkalten gelassen. Der Barometerstand betrug während den Beobachtungen 762,5 MM.

Zu einer zweiten Versuchsreihe, die sich auf höhere Temperaturen erstreckte, diente ein Paraffinbad, welches in einem kupfernen Kessel von 0,45 Meter Höhe und 0,1 Meter Durchmesser enthalten war und sich durch einen Gasofen heizen liefs. Zwei in ganze Grade getheilte Thermometer wurden so eingetaucht, dafs der herausragende Faden bei dem einen nur sehr kurz, bei dem anderen lang war. Den Stiel des letzteren liefs man wieder durch einen Kork in einen Glascylinder eintreten, in welchem die Temperatur der Luft einmal in der Mitte des Fadens (t_1) und ferner am Ende (t_0) bestimmt wurde. Während der Erhitzung erhielt man das Paraffin durch einen Rührer fortwährend in Bewegung. Nach Beendigung der Versuchsreihe wurden die beiden Thermometer bei denjenigen Temperaturen, für welche Beobachtungen ausgeführt worden waren, mit einander verglichen, indem man sie gleich tief in das Paraffin eintauchte und die kleinen Abweichungen, welche sie zeigten, bestimmte.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zur Prüfung der verschiedenen Correctionsformeln benutzt.

Für die Formeln von Kopp und Holtzmann war bei der Rechnung die Temperatur t_1 zu benutzen, bei derjenigen von Wüllner dagegen t_0 . n ist wie früher die Länge des herausragenden Fadens. Bei dem für niedrige Temperaturen gebrauchten Thermometer war $\nu = 29^\circ$, bei dem für höhere $\nu = 120^\circ$.

n	t_1	t_0	t	Wirkliche Temperatur	Correctionsformel von		
					Wüllner	Holtzmann	Kopp
0	0	0	0				
0	0	0	100,09	100,09	—	—	—
20	27,5	27	99,92	100,09	100,11	100,12	100,14
40	24,5	24	99,70	100,09	100,09	100,11	100,16
60	21,9	20	99,42	100,09	100,07	100,05	100,14
80	21,3	20	99,20	100,09	100,09	100,04	100,16
0	0	0	100,09	100,09	—	—	—
20	25,5	25	99,86	100,09	100,06	100,06	100,09
40	25,6	24	99,68	100,09	100,07	100,08	100,14
134	38	27	133,5	135,4	135,3	135,2	135,5
161	35	25	161,0	163,9	163,8	163,7	164,1
196	42	34	196,2	200,4	200,4	200,3	200,9
218	51	40	218,0	223,1	223,2	222,9	223,6
166	53	45	246,0	250,4	250,3	250,3	250,9

Es folgt aus dieser Tabelle, daß die Wüllner'sche Formel sich immer am Nächsten den wirklichen Temperaturen anschließt. Die Formel von Kopp giebt durchgängig etwas zu hohe Werthe, diejenige von Holtzmann bei längeren Quecksilberfäden dagegen zu niedrige.

Bei den Thermometerbeobachtungen an dem Dampfensapparat II habe ich für kurze herausragende Fäden die Holtzmann'sche Formel, für längere die Wüllner'sche benutzt.

7. Die Temperaturbestimmungen bei dem Apparate II sind mit Hilfe zweier Geißler'scher Thermometer ausgeführt worden, welche eine Theilung in $0,2^\circ$ besaßen. Das

erste (Nr. 4) zeigte von 0° bis 100° , das zweite (Nr. 5) von 100° bis 200° . Die Prüfung des letzteren wurde in der Weise vorgenommen, dafs man dasselbe erst den Dämpfen kochenden Wassers aussetzte, wobei es bei dem Druck 759,9 MM. den Stand $100,3^{\circ}$ zeigte, und hierauf gleichzeitig mit einem Quecksilberausflufsthermometer in einem Paraffinbade auf eine höhere Temperatur erhitzte. Der Versuch gab als Angabe des Ausflufsthermometers $178,89^{\circ}$ und des Thermometers Nr. 5 $179,20^{\circ}$. Aus diesen Bestimmungen folgte ein constanter Fehler von $0,3^{\circ}$, welcher von allen Angaben des Thermometers abzuziehen war. Ein späterer Versuch, welcher nach sehr häufigem Gebrauch des Thermometers angestellt wurde, führte zu der nämlichen Correction.

S. Da es für mehrere Zwecke wünschenswerth war, die den Spannkraften entsprechenden Temperaturen in Graden des Luftthermometers ausdrücken zu können, so habe ich das Thermometer Nr. 5 mit einem solchen verglichen. Für eine erste Reihe von Versuchen wurde das Regnault'sche Verfahren benutzt. Als Luftthermometer dienten cylindrische Glasgefäße von 200 MM. Länge und 25 MM. innerem Durchmesser, an welche ein Capillarrohr geschmolzen war. Nach dem Anfüllen mit trockener Luft wurden dieselben in dem früher erwähnten Paraffinbade gleichzeitig mit dem Quecksilberthermometer erhitzt und das letztere so tief eingetaucht, dafs keine Correction wegen des herausragenden Fadens nöthig war. Ein rasch auf und nieder gehender Rührer sorgte für gleichförmige Temperatur. Es folgte nach bekannten Verfahrungsweisen : 1) Das Zuschmelzen der Spitze des Capillarrohrs, unter gleichzeitiger Ablesung des Quecksilberthermometers und des Barometers. Die Höhe des letzteren sei H. 2) Abbrechen der Spitze unter Quecksilber und Umgeben des Luftthermometers mit Eis. 3) Messung

der Höhe (h) der eingedrungenen Quecksilbersäule mittelst des Kathetometers und Ablesung des Barometers (H¹). 4) Wägung des eingedrungenen Quecksilbers. Das Gewicht desselben sei p. 5) Füllen des ganzen Thermometers mit Quecksilber bei 0°, und Bestimmung des Gewichtes P des eingedrungenen Metalls *).

Hieraus ergibt sich, wenn endlich α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft und β den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases für 1° bedeutet, die Temperatur nach der Formel :

$$T = \frac{PH - (P - p)(H' - h)}{\alpha(P - p)(H' - h) - \beta P \cdot H}$$

Zur Ermittlung des cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases wurden drei der obigen Luftthermometer, nachdem sie bei 0° mit Quecksilber angefüllt worden waren, der Siedehitze des Wassers ausgesetzt und die ausgeflossene Quecksilbermenge bestimmt. Man erhielt im Mittel für β die Zahl 0,0000257.

Nach dem Regnault'schen Verfahren sind vier Temperaturbestimmungen ausgeführt worden. Man tauchte dabei gleichzeitig mit dem Thermometer Nr. 5, für welches die Vergleichung vorzunehmen war, noch zwei andere Thermometer (Nr. a und b) in das Paraffinbad ein, um die Abweichungen, welche verschiedene Instrumente bei höheren Temperaturen geben können, kennen zu lernen.

Die vier Versuche gaben folgende Zahlen :

*) Alle Wägungen wurden selbstverständlich auf den luftleeren Raum reducirt.

Luftthermo- meter Nr.	A.	B.	C.	D.
P. Gramm	959,7789	962,1974	961,8958	982,5707
p. Gramm	151,0753	186,6194	211,3095	259,1604
H. MM. bei 0°	765,6	758,4	757,4	764,3
H'. MM. bei 0°	751,0	749,3	748,9	750,5
h. MM. bei 0°	123,8	144,9	159,2	151,5
T.	123,68	153,58	178,31	202,45
Quecksilber- Thermo- meter				
{ Nr. 5	123,95	154,25	179,25	203,50
{ Nr. a	123,90	154,50	179,40	203,80
{ Nr. b	123,75	153,95	178,95	203,50

Eine zweite Reihe von Versuchen ist mit einem Magnus'schen Luftthermometer *) ausgeführt worden. Das angewandte Instrument besaß ein cylindrisches Luftreservoir von 260 MM. Länge und 25 MM. Durchmesser, und eine in Millimeter getheilte Steigröhre von 1 Meter Höhe. Die capillare Depression (e) des Quecksilbers in der zum Luftbehälter führenden Röhre betrug an der Stelle der Marke 0,6 MM. Man bestimmte erst durch Umgeben des Thermometergefäßes mit Eis die Spannkraft der Luft bei 0°; sie ergab sich aus dem Barometerstand H und der Manometerablesung h ein für allemal zu $H + h - e = 752,05 \text{ MM.} = A$. Es wurde hierauf das Luftreservoir in ein Paraffinbad gebracht, darin gleichzeitig mit dem Quecksilberthermometer erhitzt, und bei einer Anzahl Temperaturen wieder die Höhe h' des Quecksilbers in der Steigröhre, sowie der Barometerstand H' beobachtet. Es sei $H' + h' - e = B$. Man erhält dann, wenn wie gewöhnlich α den Ausdehnungscoëfficient der Luft

*) Magnus, über die Ausdehnung der Luft in höheren Temperaturen, Pogg. Ann. LVII, 177. Die Besorgung des benutzten Instrumentes verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Geh.-Rath Magnus.

und β den des Glases (im vorliegenden Falle = 0,0000257) bezeichnet, die Temperatur aus der Gleichung :

$$T = \frac{B - A}{\alpha A - \beta B}$$

Die Correction, betreffend die niedrigere Temperatur der Luft, welche in der zum Thermometergefäßs führenden Capillarröhre sowie in dem kleinen Raum über der Marke enthalten ist, ergab sich in Folge der bedeutenden Gröfse des Luftreservoirs so gering, dafs sie wegfallen konnte. Man erhielt :

A.	B. (auf 0° re- ducirt)	Luftthermo- meter T.	Quecksilber- thermometer Nr. 5
752,05 MM.	MM.		
	1066,39	115,10	115,3
	1067,19	115,39	115,6
	1111,02	131,49	132,0
	1216,19	170,18	171,1
	1255,48	184,66	185,6

Aus den in den beiden Versuchsreihen erhaltenen Zahlen wurde endlich folgende Interpolationsformel zur Uebertragung der Grade (Q) des Quecksilberthermometers Nr. 5 in die des Luftthermometers (L) berechnet, wobei wie erlaubt angenommen wurde, dafs bis zu der Temperatur 100° beide Instrumente miteinander übereinstimmen :

$$L = 100 + 0,98288 (Q - 100) + 0,000073357 (Q - 100)^2.$$

Diese Formel giebt, wie die nachstehende Vergleichung zeigt, Werthe, welche mit den beobachteten gut übereinstimmen :

Quecksilbertherm. Nr. 5 Q.	Lufttherm. berechnet L.	Lufttherm. beobachtet	Differenz. Beob.-Rech.
115,3 ⁰	115,05 ⁰	115,10 ⁰	+ 0,05
115,6	115,35	115,39	+ 0,04
123,95	123,58	123,68	+ 0,10
132,0	131,53	131,49	- 0,04
154,25	153,53	153,58	+ 0,05
171,1	170,25	170,18	- 0,07
179,25	178,35	178,31	- 0,04
185,6	184,67	184,66	- 0,01
203,5	202,50	202,45	- 0,05

9. Zur Interpolation der Spannkraftbestimmungen hatte ich Anfangs die Absicht, lediglich die graphische Methode zu benutzen, bin aber später zur Anwendung von Formeln übergegangen. Wie Regnault *) gezeigt hat, schließt sich die von Biot **) für den Wasserdampf gegebene Interpolationsformel mit 5 Constanten ($a b c \alpha \beta$):

$$\log E = a + ba^t + c\beta^t$$

bei den verschiedensten Substanzen den Beobachtungen in befriedigender Weise an, und es kann sogar, wenn die Versuche sich innerhalb kleiner Druckgrenzen bewegen, das letzte Glied vernachlässigt und die einfachere Formel:

$$\log E = a + ba^t$$

angewandt werden, deren Werthe von denen der ersteren um Größen abweichen, welche meist ganz innerhalb der Beobachtungsfehler liegen ***). Für die nachstehenden Tensionsbestimmungen der Säuren, die sich blofs auf zwei Atmosphären erstrecken, genügte die einfachere Formel vollständig.

Die Beobachtungen wurden zunächst in ein Coordinatennetz eingetragen, bei welchem jeder Theilstrich der Abscissen

*) *Mém. de l'Acad.* XXVI, 361.

**) *Connaissance des temps pour 1844.*

***) *Mém. de l'Acad.* XXVI, 363.

0,2° Temperatur, jeder Theilstrich der Ordinaten 2 MM. Spannkraft repräsentirte. Die Versuche bei niedrigen Temperaturen wurden außerdem noch in dem zehnfachen Mafstabe ausgedrückt. Man zog durch die Beobachtungspunkte eine stetig gekrümmte Curve, so dafs sie möglichst viele derselben berührte, und entnahm aus dieser die Spannkräfte für drei gleich weit von einander abstehende Temperaturen, die dann zur Berechnung der Constanten a b α der Interpolationsformel dienten. Die der letzteren entsprechende Curve wurde nun neben die Beobachtungcurve gezeichnet, und wenn erhebliche Abweichungen sich ergaben, durch Wahl anderer Rechnungselemente eine neue Interpolationsformel abgeleitet, bis genügender Anschlufs erzielt war *). In Bezug auf die Berechnungsart der drei Constanten verweise ich auf Regnault, Mém. de l'Acad. XXI, 593. Herr Dr. Bettendorff hatte die Gefälligkeit, einen Theil der Rechnungen zu übernehmen.

In den nachfolgenden Versuchstabellen sind durchgängig die berechneten Spannkräfte mit den beobachteten zusammengestellt. Man wird in den meisten Fällen eine befriedigende Uebereinstimmung finden; nur in höheren Temperaturen treten bisweilen, wie es in der Natur der Sache liegt, gröfsere Differenzen auf. Die Abweichungen, welche hier die Beobachtungen untereinander sowie von der Rechnung zeigen, rühren theils von der Schwierigkeit einer genauen Temperaturbestimmung her, zum Theil sind sie durch den Umstand hervorgerufen, dafs es bei Apparat II in Folge des engen Röhrenstücks b c Fig. 3 immer einige Zeit dauerte, bis völliger Gleichgewichtszustand der Quecksilbersäulen eintrat, und mitunter Ablesungen vorgenommen wurden, bei welchen dieser noch nicht erreicht war. Indefs verschwinden alle

*) Vgl. Regnault, Mém. de l'Acad. XXVI, 358.

diese Beobachtungsfehler vor denjenigen, welche durch die Ungleichheit der Substanz bedingt werden. Regnault *) hat schon hervorgehoben, wie bedeutend der Einfluss selbst der kleinsten Verunreinigungen auf die Spannkraftbestimmungen ist: dass selbst Mengen von $\frac{1}{1000}$ einer flüchtigen Substanz, welche z. B. Alkohol oder Schwefelkohlenstoff zugefügt werden, eine Aenderung der Tension bewirken. Von einer so scharfen Uebereinstimmung, wie sie die Spannkraftmessungen des Wasserdampfs von Magnus und Regnault zeigen, kann bei eigentlichen chemischen Präparaten keine Rede sein; man erhält hier bei verschiedenen Proben derselben Substanz oft beträchtliche Differenzen, ohne dass es möglich wäre, durch Analyse bestimmt eine Verunreinigung nachzuweisen. In welchem Grade die Verschiedenheit der Präparate von Einfluss sein kann, geht aus mehreren der später angeführten Beobachtungstabellen hervor.

10. Zur Prüfung der beiden Apparate wurden zunächst einige Bestimmungen der Spannkraft des *Wasserdampfs* ausgeführt und die erhaltenen Resultate mit denjenigen von Magnus **) und Regnault ***) verglichen. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Apparat I.

Thermometer		Temp. Mittel	Spann- kraft	Spannkraft	
Nr. 1	Nr. 2			nach Magnus	nach Regnault
			MM.	MM.	MM.
17,97	17,91	17,94	15,25	15,29	15,30
24,84	24,83	24,84	23,44	23,36	23,33
30,90	31,00	30,95	32,97	33,37	33,31
36,85	36,89	36,87	45,72	46,43	46,37
45,00	44,96	44,98	71,31	71,86	71,82
45,13	45,03	45,08	71,66	71,72	71,69

*) Mém. de l'Acad. XXVI, 643.

**) Pogg. Ann. LXI, 225.

***) Mém. de l'Acad. XXI, 624 bis 633.

Apparat II.

Thermo- meter	Tempe- ratur	Spann- kraft	Spannkraft	
			nach Magnus	nach Regnault
	0	MM.	MM.	MM.
	78,1	326,4	327,5	328,2
	80,8	365,2	365,6	366,4
	83,4	404,9	405,8	406,6
Nr. 4	85,2	436,9	435,8	436,5
	90,6	538,0	537,0	537,6
	94,1	615,3	612,5	613,0
	97,0	680,5	681,7	682,0
	100,3	768,8	768,4	768,3
	102,7	838,0	837,1	836,5
Nr. 5	105,2	915,3	913,9	912,8
	109,9	1069,2	1073,7	1071,8
	111,3	1130,7	1128,1	1123,4
	114,0	1224,6	1233,7	1228,5

Die von Magnus und Regnault für die obigen Temperaturen gefundenen Spannkraft des Wasserdampfs wurden aus den von den Beobachtern gegebenen Tabellen unter der zulässigen Annahme berechnet, dass innerhalb eines Grades die Spannkraft proportional der Temperaturzunahme steige.

Diese Versuche zeigen, dass der Apparat I Resultate lieferte, welche sehr befriedigend mit den Zahlen von Magnus und Regnault zusammenfallen. Weniger groß ist dagegen die Uebereinstimmung bei Apparat II; hier treten oft Differenzen von mehreren Millimetern auf. Dieselben erscheinen jedoch nicht sehr bedeutend, wenn man bedenkt, dass ein Unterschied in der Temperatur von $0,1^{\circ}$ z. B. bei 80° einer Spannkraftdifferenz von 1,5 MM., bei 100° von 2,7 MM. und bei 115° von über 4 MM. entspricht. Bei einem Thermometer, dessen Scale stark aus dem Erhitzungsgefäß herausragt, ist man aber, wie schon früher hervorgehoben wurde, kaum auf diese Größe sicher. Da die Abweichungen von den Magnus'- und Regnault'schen Beobachtungen, welche übrigens einigemal eben so große Differenzen untereinander zeigen, bald positiv, bald negativ sind, so geht

daraus hervor, daß die Resultate, die der Apparat II lieferte, nicht etwa mit einem constanten Fehler behaftet waren.

III. Um ferner zu prüfen, ob die beiden Apparate in ihrem Gange übereinstimmten und anschließende Resultate lieferten, wurde eine besondere Versuchsreihe angestellt. Es mußte zu derselben ein Körper gewählt werden, dessen Dampftensionen so lagen, daß sie für eine größere Reihe von Temperaturen mit beiden Apparaten gemessen werden konnten, was bei den Säuren nicht der Fall war. Der Apparat I erlaubte Tensionen von 0 bis ungefähr 340 MM. zu messen, während der Apparat II von 200 bis 1400 MM. arbeiten liefs; es blieb also eine Strecke von 140 MM. gemeinsam. Ich wählte zu den Versuchen reinen *Methylalkohol* an, einen Körper, welcher auch bereits von Regnault untersucht worden ist und somit noch eine Vergleichung der verschiedenen Bestimmungen zuliefs. Das benutzte Präparat war aus oxalsaurem Methyl durch Zersetzung mit Kalilauge dargestellt und mit Hülfe von Aetzkalk sorgfältig entwässert worden. Bei der Destillation zeigte die Flüssigkeit den constanten Siedepunkt 66,0° während des Barometerstandes 753 MM.

Man führte zunächst eine Anzahl Beobachtungen mit Apparat I aus, welche folgende Zahlen ergaben :

Thermometer		Temperatur T.	Spannkraft beobachtet E _B	Spannkraft berechnet E _R	Diff. E _B —E _R
Nr. 1	Nr. 2				
			MM.	MM.	MM.
11,92	12,02	11,97	63,96	64,28	— 0,32
16,33	16,38	16,36	80,82	81,22	— 0,40
19,83	19,89	19,86	96,70	97,43	— 0,73
24,34	24,35	24,35	121,59	122,40	— 0,81
29,80	29,81	29,81	160,06	160,26	— 0,20
34,86	35,02	34,94	206,07	204,88	+ 1,19
39,47	39,43	39,45	252,85	252,76	+ 0,09
44,83	44,74	44,79	322,15	321,81	+ 0,34

Diese Beobachtungen wurden in eine Curve übertragen und aus derselben folgende drei Elemente entnommen, welche zu der Berechnung der Constanten der Interpolationsformel $\log E = a + b\alpha^t$ dienen :

T	E
15°	75,60 MM.
30	161,76
45	324,88

Hieraus findet man :

$$a = 5,8472828$$

$$b = - 3,9687610; \log b = 0,5986549$$

$$\log a = 0,9974838^{-1}$$

$$t = T - 15.$$

Die mit Hilfe dieser Zahlen berechneten Spannkraften sind in der obigen Tabelle mit den Beobachtungen zusammengestellt.

Es wurde nun eine Versuchsreihe mit Apparat II ausgeführt und geprüft, ob die erhaltenen Zahlen an die frühere Curve sich anschlossen und demgemäß die Interpolationsformel noch zu denselben stimmte. Man erhielt :

Temp. Therm. Nr. 5	Spannkraft beobachtet E _B	Spannkraft berechnet E _R	Differenz E _B —E _R
°	MM.	MM.	MM.
35,92	214,05	214,56	— 0,55
37,40	230,00	229,91	+ 0,09
39,64	256,06	254,98	+ 1,08
41,66	279,42	279,61	— 0,19
43,81	306,85	308,07	— 2,22
46,08	341,00	340,07	+ 0,93

Die Zahlen genügen, wie man sieht, der angegebenen Prüfung; die beiden Apparate lieferten übereinstimmende Resultate.

Mit Hilfe der Interpolationsformel habe ich schliesslich die Spannkraften des Methylalkoholdampfes von 5 zu 5 Graden

berechnet. Sie sind in der folgenden Tabelle mit den von Regnault *) erhaltenen Resultaten zusammengestellt :

Temp. T°	Spannkraft E	Spannkraft nach Regnault	Differenz
	MM.	MM.	MM.
0°	32,90	26,82	6,08
5	43,77	36,89	6,88
10	57,76	50,13	7,63
15	75,60	67,11	8,49
20	98,14	88,67	9,47
25	126,45	115,99	10,46
30	161,75	149,99	11,76
35	205,46	192,01	13,45
40	259,20	243,51	15,69
45	324,84	306,13	18,71
50	404,56	381,68	22,88

Aus der starken Differenz der obigen Zahlen geht hervor, wie bedeutend die Spannkraftbestimmungen verschiedener Beobachter von einander abweichen können. Die auf die gegebenen Temperaturen bezüglichen Messungen Regnault's sind ebenfalls nach der statischen Methode ausgeführt worden, bei welcher nicht etwa Unregelmäßigkeiten in Folge Stossens der Flüssigkeit vorkamen. Die Ursache der Differenzen kann also nur in der Verschiedenheit der Präparate liegen.

Dampftensionen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Ameisensäure.

12. Das zu den Versuchen benutzte Präparat war durch Zersetzung von sorgfältig getrocknetem ameisensaurem Blei mit Schwefelwasserstoffgas dargestellt und durch Destillation über eine neue Quantität des Bleisalzes von Schwefelwasser-

*) Mém. de l'Acad. XXVI, 460.

stoff befreit worden. Dasselbe rauchte an der Luft. Beim Destilliren ging der grösste Theil der Säure bei dem constanten Thermometerstand 99,4° über, Barometerstand 746,8MM. Diese Portion gab in Apparat I folgende Dampftensionen :

1. Beobachtungsreihe.

Thermometer			T	E	
Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3		beobachtet	berechnet
14,88	14,93	14,95	14,90	25,1	24,0
24,04	24,05	24,05	24,05	41,4	40,8
24,94	24,95	25,00	24,96	89,0	38,5
30,35	30,36	30,30	30,34	54,4	52,5
35,26	35,37	35,30	35,31	67,7	66,4
40,37	40,38	40,30	40,35	84,6	83,6
45,08	45,09	45,00	45,06	103,5	103,0
50,29	50,30	50,25	50,28	128,6	128,7
50,09	50,00	50,10	50,06	127,5	127,5

2. Beobachtungsreihe.

13,02	13,18	13,15	13,12	20,9	21,8
—	14,93	—	14,93	23,4	24,0
29,85	29,86	29,75	29,82	52,5	51,2
40,57	40,58	40,52	40,56	85,4	84,4
49,89	49,80	49,71	49,80	126,7	126,2
49,49	49,40	49,33	49,41	124,8	124,1
56,15	56,07	56,04	56,09	162,3	163,6
61,91	61,88	61,87	61,87	202,8	201,1
66,22	66,24	66,27	66,24	238,6	243,3
69,62	69,64	69,68	69,25	270,5	276,4
76,24	76,16	76,10	76,17	347,4	349,8
78,72	78,86	78,80	78,79	383,7	383,5
79,64	79,67	79,76	79,69	394,4	395,6
Siedepunkt			99,40	746,8	748,4

Als die Säure in Apparat II einer von 75° bis 105° gehenden Versuchsreihe unterworfen wurde, zeigte sich, dass nach dem Erkalten über der Flüssigkeit in dem Gefässe a Fig. 3 eine beträchtliche Gasblase blieb und demnach die Tensionen zu hoch ausgefallen sein mussten. Das Gas liefs sich entzünden, als man es aus dem Hähnchen e aus-

strömen liefs, und verbrannte mit blauer Flamme; es war offenbar Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser eingetreten. Berthelot *) hat bereits eine solche Zerlegung eintreten sehen, als er Ameisensäure in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 260° erhitzte; die obige Wahrnehmung zeigt aber, dafs das Zerfallen schon bei viel niedrigeren Temperaturen und zwar wenige Grade über dem Siedepunkte vor sich gehen kann.

Aus den obigen Beobachtungen wurden mit Hinzunahme der Siedepunktsbestimmung durch graphische Interpolation folgende Werthe ermittelt, welche zur Berechnung der Constanten der Formel :

$$\log E = a + b\alpha^t$$

dienten :

T	E
10°	18,4 MM.
55°	156,5 MM.
100°	762,0 MM.

Hieraus ergibt sich :

$$a = 4,8327286$$

$$b = - 3,5679108; \log b = 0,5524140$$

$$\log \alpha = 0,9970865^{-1}$$

$$t = T - 10.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen ist folgende, von 5 zu 5 Graden des Quecksilberthermometers gehende Tabelle berechnet worden :

T	E	T	E	T	E
	MM.		MM.		MM.
10°	18,4	45°	102,7	80°	899,8
15	24,1	50	127,2	85	473,7
20	31,4	55	156,5	90	558,0
25	40,4	60	191,2	95	653,8
30	51,6	65	232,1	100	762,0
35	65,4	70	280,0		
40	82,3	75	335,6		

*) Compt. rend. LIX, 861.

Essigsäure.

13. Die Säure wurde nach dem Melsens'schen Verfahren durch Erhitzen von zweifach-essigsäurem Kali auf ungefähr 200° dargestellt. Bildung von Aceton ist dabei, wenn man die Temperatur nicht höher als wie angegeben treibt, nicht zu befürchten; es wurde übrigens das Präparat auf die Gegenwart dieses Körpers geprüft, indem man einen Theil desselben in einer Retorte mit Kali neutralisirte und erwärmte, wobei keine Spur von Aceton überging. Bei der Rectification begann die Flüssigkeit bei 117° an zu sieden, die Hauptmenge ($\frac{3}{4}$) derselben destillirte zwischen 118,5° und 119,0°. Man spaltete diesen Theil in zwei neue, indem man die Flüssigkeit durch Abkühlung erstarren, hierauf wieder theilweise schmelzen liefs und mittelst Abgiefsen trennte. Diese beiden Fractionen zeigten während der Destillation einen übereinstimmenden Siedepunkt von 118,7° bis 119,0° bei 752,5 MM. Barometerstand. Sie dienten zu folgenden Versuchen :

Apparat I.

Thermometer			T	E	
Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3		beobachtet	berechnet
				MM.	MM.
0		0	0	9,4	—
2,00	—	2,38	2,19	9,9	8,5
2,20	—	2,48	2,34	10,9	—
6,01	—	6,23	6,12	12,4	12,5
10,72	—	10,87	10,79	14,8	—
15,48	—	15,52	15,50	18,5	19,1
20,33	20,34	20,27	20,31	21,3	—
25,55	25,55	25,41	25,50	29,0	30,7
31,30	31,36	31,14	31,26	39,1	—
40,17	40,13	39,98	40,09	64,9	67,8
50,79	50,70	50,60	50,69	92,5	—
60,11	60,03	60,00	60,04	119,5	122,3
65,92	66,04	66,03	65,99	151,2	—
71,93	71,95	71,37	71,75	190,9	190,2
77,94	77,96	78,08	77,99		

Die im Barometerrohr befindliche Säure blieb flüssig, als man die Temperatur des Wasserbades durch eingeworfenes Eis bis nahe an 0° abkühlte, und es war auch durch Erschüttern des Apparates nicht möglich, dieselbe zum Erstarren zu bringen.

Apparat II.

1. Beobachtungsreihe			2. Beobachtungsreihe		
T	E beobachtet	E berechnet	T	E beobachtet	E berechnet
	MM.	MM.		MM.	MM.
99,0	393,6	395,2	94,6	839,2	340,5
101,1	420,6	—	99,9	407,9	—
103,9	464,1	465,3	102,9	454,6	450,1
104,9	482,6	—	105,0	485,5	—
106,0	504,0	498,7	108,0	584,9	582,4
110,0	567,0	—	118,1	623,1	—
115,1	670,9	669,1	115,5	683,6	677,6
119,1	762,8	—	119,1	765,4	—
121,1	811,9	808,5	122,0	841,7	831,4
123,2	869,6	—	122,6	854,0	—
125,2	919,4	917,9	129,3	1038,0	1040,2
127,2	980,7	—	130,2	1089,0	—
130,1	1078,8	1066,1	134,3	1200,2	1209,5
132,3	1144,4	—	137,8	1330,1	—
136,3	1290,0	1283,5	138,4	1374,2	1865,5
137,4	1342,4	—			

Zur Berechnung der Constanten der Interpolationsformel sind aus der Beobachtungcurve folgende Werthe entnommen worden :

T	E
10°	12,1 MM.
74	165,45
188	1857,0,

welche ergeben :

$$\begin{aligned}
 a &= 6,9378154 \\
 b &= - 5,8550300; \log b = 0,7675291 \\
 \log a &= 0,9985402^{-1} \\
 t &= T - 10.
 \end{aligned}$$

Die Formel lieferte mit Hülfe dieser Zahlen nachstehende Tensionen für Grade des Quecksilberthermometers :

T	E	T	E	T	E
	MM.		MM.		MM.
0°	7,6	50°	66,0	100°	408,5
5	9,6	55	80,3	105	482,5
10	12,1	60	97,4	110	567,8
15	15,1	65	117,8	115	667,0
20	18,9	70	142,0	120	781,1
25	23,5	75	170,6	125	912,3
30	29,1	80	204,3	130	1062,8
35	35,9	85	244,1	135	1234,9
40	44,1	90	290,6	140	1431,8
45	54,0	95	345,2		

14. Bestimmungen der Spannkraft der Essigsäuredämpfe sind bereits von Regnault und von Wüllner ausgeführt worden, und es ist daher bei dieser Substanz eine Vergleichung der Resultate verschiedener Beobachter möglich.

Regnault *) hat mehrere Präparate untersucht. Das erste war aus festem Eisessig durch theilweises Schmelzen und Entfernen der flüssigen Masse gewonnen (Präparat I). Dasselbe wurde dann, um Spuren von Wasser zu entfernen, zuerst einmal (Präparat II) und hierauf ein zweites Mal (Präparat III) über wasserfreie Phosphorsäure destillirt. Aus den mitgetheilten Beobachtungsreihen für die Spannkraft der flüssigen Säure (Serie 1, 3 und 4) habe ich die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Zahlen durch graphische Interpolation abgeleitet.

Die Versuche von Prof. Wüllner, welche noch nicht veröffentlicht sind, wurden mit dem Apparate ausgeführt, welchen dieser Physiker zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfs aus Salzlösungen **) benutzt hatte. Aus den mir bereitwilligst zur Verfügung gestellten Beobachtungs-

*) Mém. de l'Acad. XXVI, 755.

**) Pogg. Ann. CIII, 529.

daten sind durch graphische Interpolation für folgende Temperaturen die Tensionen bestimmt worden, welche ich mit den meinigen in Parallele setze :

T	Tension			Tension nach Regnault		
	Landolt	Wüllner	Differenz	Präp. I	Präp. II	Präp. III
	MM.	MM.	MM.	MM.	MM.	MM.
8°	11,1	—	—	6,9	6,4	5,9
10	12,1	—	—	7,8	7,1	6,5
12	13,2	—	—	8,8	7,9	7,3
14	14,5	15,7	1,2	9,8	8,8	8,2
16	15,8	16,9	1,1	11,0	9,8	9,2
18	17,8	17,7	0,4	12,2	10,9	10,3
20	18,9	19,0	0,1	13,6	12,3	11,6
30	29,1	30,5	1,4	—	—	—
40	44,1	45,5	1,4	—	—	—
50	66,0	72,0	6,0	—	—	—
60	97,4	107,8	9,9	—	—	—
70	142,0	155,2	13,2	—	—	—
80	204,3	232,9	28,9	—	—	—
90	290,6	346,7	56,1	—	—	—
100	480,5	473,0	64,5	—	—	—
110	567,8	633,0	65,2	—	—	—
115	667,0	785,0	68,0	—	—	—

Die obigen Zahlen zeigen, daß bei niedrigen Temperaturen eine nahe Uebereinstimmung zwischen den Wüllner'schen Beobachtungen und den meinigen stattfindet. Von ungefähr 40° an beginnen jedoch die beiden Curven auseinander zu gehen, und entnimmt man aus denselben die dem Druck 760 MM. entsprechenden Siedepunkte, so ergibt sich für die von Wüllner benutzte Essigsäure die Zahl 116,2°, für die meinige 119,1°. Dieser niedrige Siedepunkt des Wüllner'schen Präparates und das raschere Steigen der Curve lassen vermuthen, daß in demselben noch eine kleine Menge Wasser enthalten war. Die Regnault'schen Beobachtungen haben, wie die Tabelle zeigt, nicht unbedeutend kleinere Spannkräfte ergeben.

Propionsäure.

15. Zur Darstellung des Präparats wurde Cyanäthyl, welches durch Einwirkung von Jodäthyl auf reines Cyankalium gewonnen worden war, mit Kalilauge zersetzt, die erhaltene Lösung von propionsaurem Kali zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit der äquivalenten Menge zweifach-schwefelsaurem Kali erhitzt. Aus 400 Grm. erhaltenen rohen Products ließen sich durch fractionirte Destillation 300 Grm. Flüssigkeit abscheiden, welche zwischen 139° und 140° bei 758,1 MM. Barometerstand übergingen. Bei einer nochmaligen Rectification wurde der bei 139,5° destillirende Antheil, dessen Gewicht 200 Grm. betrug, besonders aufgefangen. Derselbe gab folgende Dampfspannungen :

Apparat I.

1. Beobachtungsreihe.

Thermometer		T	E beobachtet	E berechnet
Nr. 1	Nr. 2			
			MM.	MM.
11,87	12,02	11,94	6,2	5,9
15,98	16,08	16,00	7,7	7,0
20,18	20,24	20,21	8,8	8,4
25,04	25,05	25,04	10,2	10,3
29,95	29,96	29,95	11,9	12,7
35,86	35,82	35,84	15,5	16,2
40,87	40,63	40,65	18,3	19,7
45,08	44,99	45,08	20,4	23,5

2. Beobachtungsreihe.

11,27	11,87	11,32	5,9	5,7
20,28	20,29	20,26	9,1	8,4
31,30	31,31	31,30	12,8	13,3
40,37	40,38	40,37	17,7	19,5
49,49	49,35	49,42	26,9	28,1
59,36	59,22	59,29	40,8	41,5
69,12	69,04	69,08	58,8	60,7
73,28	73,25	73,24	69,6	71,2

3. Beobachtungsreihe. Sinkende Temperatur.

40,87	40,88	40,85	18,6	19,8
31,35	31,36	30,35	12,4	13,4
25,70	25,55	25,62	10,2	10,5

Apparat II.

1. Beobachtungsreihe			2. Beobachtungsreihe		
T	E beobachtet	E berechnet	T	E beobachtet	E berechnet
°	MM.	MM.	°	MM.	MM.
92,4	146,2	145,8	120,1	392,9	390,7
98,1	150,3	148,6	121,1	406,8	—
99,5	190,3	188,8	123,2	430,6	484,4
104,8	231,4	228,3	128,2	502,0	—
115,1	326,1	328,2	134,3	632,5	632,9
118,1	369,8	364,4	135,3	657,0	—
122,1	416,6	417,9	139,4	770,9	780,9
130,3	540,8	552,7	143,4	880,0	—
136,3	675,3	676,5	146,5	953,4	946,9
140,4	788,7	775,1	147,5	982,3	—
146,5	950,1	946,9	149,5	1045,5	1044,8
148,5	1011,6	1010,8	150,5	1075,9	—
152,6	1147,4	1156,3	151,6	1108,8	1118,6
156,7	1287,5	1318,5	155,6	1247,4	—
158,7	1872,8	1405,0	157,7	1335,1	1360,4

Diese Beobachtungen boten Schwierigkeiten in Bezug auf eine gehörig sich anpassende Interpolationsformel. Es wurden deren mehrere berechnet und schliesslich die aus folgenden der Curve entnommenen Werthen hergeleitete ausgewählt :

T	E
10°	5,4 MM.
80	92,0 "
150	1062,0 "

Diese geben :

$$\begin{aligned}
 a &= 9,7017378 \\
 b &= -8,9698440; \log b = 0,9527607 \\
 \log a &= 0,9990838^{-1} \\
 t &= T - 10.
 \end{aligned}$$

Mit Hülfe dieser Zahlen ist folgende Tabelle berechnet worden, welche die Dampftensionen der Propionsäure für Grade des Quecksilberthermometers angiebt :

T	E	T	E	T	E
	MM.		MM.		MM.
10 ⁰	5,4	60 ⁰	42,7	110 ⁰	274,4
15	6,7	65	51,9	115	327,1
20	8,3	70	62,9	120	389,0
25	10,3	75	76,2	125	462,0
30	12,7	80	92,0	130	547,5
35	15,6	85	110,8	135	650,2
40	19,2	90	133,5	140	765,2
45	23,5	95	160,3	145	902,3
50	28,7	100	192,1	150	1062,0
55	35,0	105	229,7	155	1248,6

Buttersäure.

16. Zur Darstellung eines reinen Präparats wurde käufliche Buttersäure destillirt und das zwischen 161 und 163⁰ Uebergehende besonders aufgefangen. Diese Portion vermischte man mit Wasser, neutralisirte mit kohlensaurem Kali und zersetzte das zur Trockne abgedampfte Salz durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure. Die erhaltene Flüssigkeit ging bei der Rectification vollständig zwischen 162,5 und 163⁰ über. Sie wurde in folgenden zwei Portionen aufgefangen:

Portion A 162,5 bis 163⁰. Barometerstand 765,8

„ B 163,0 constant. „ „

P r ä p a r a t B.

Apparat I.

1. Beobachtungsreihe.

Thermometer		T	E beobachtet	E berechnet
Nr. 1	Nr. 2			
			MM.	MM.
15,28	15,83	15,28	6,5	6,2
19,88	—	19,88	6,9	—
24,33	24,35	24,34	7,9	8,5
24,69	24,95	24,82	8,4	—
29,65	29,66	29,65	9,6	10,2
34,26	34,22	34,24	11,1	—
39,52	39,48	39,50	12,5	14,3
44,13	44,09	44,11	15,6	—
50,09	50,00	50,05	19,9	20,5
54,50	54,41	54,45	20,2	—
59,11	59,02	59,06	25,8	27,7
66,62	66,54	66,58	33,8	35,7

2. Beobachtungsreihe.

Thermometer		T	E	
Nr. 1	Nr. 2		beobachtet	berechnet
			MM.	MM.
2,05	2,20	2,12	4,4	4,0
10,22	10,87	10,30	5,2	—
18,33	18,44	18,38	6,4	6,9
19,88	19,94	19,88	6,9	—
29,80	29,26	29,28	9,5	10,1
39,87	39,78	39,82	12,6	—
46,38	46,30	46,34	16,9	18,1
52,39	52,26	52,32	19,6	—
59,26	59,22	59,24	25,9	27,9
65,92	65,84	65,88	32,8	34,8
71,93	71,85	71,89	40,6	42,5
80,19	80,22	80,20	53,4	56,0

Apparat II.

1. Beobachtungsreihe			2. Beobachtungsreihe		
T	E beobachtet	E berechnet	T	E beobachtet	E berechnet
	MM.	MM.		MM.	MM.
96,8	95,0	96,5	134,4	324,4	322,7
97,2	96,2	97,7	144,6	440,5	446,9
102,6	112,5	—	149,7	502,9	—
108,4	188,9	140,6	154,3	597,8	606,0
117,5	192,6	—	156,8	676,7	—
126,0	256,1	247,7	165,1	856,1	846,4
127,8	270,8	—	177,0	1212,0	1219,9
133,9	327,3	318,2	—	—	—
138,6	368,5	367,8	—	—	—
151,3	545,1	550,9	—	—	—
170,7	1014,3	1004,5	—	—	—
181,7	1388,9	1414,0	—	—	—

Die mit Präparat B erhaltenen Resultate wurden zur Aufstellung der Interpolationsformel benutzt. Man wandte folgende drei der Beobachtungcurve entnommene Werthe an :

T	E
10°	5,2 MM.
95	91,0 "
180	1342,0 "

woraus sich ergibt :

$$\begin{aligned}
 a &= 21,5043266 \\
 b &= -20,7883233; \log b = 1,3178195 \\
 \log a &= 0,9996850^{-1} \\
 t &= T - 10^{\circ}.
 \end{aligned}$$

Wie eine Vergleichung der berechneten Tensionen mit den beobachteten ergibt, liefert die Formel wenigstens bei niedrigen Temperaturen durchgehend etwas zu große Werthe. Bei den mit Apparat II ausgeführten Bestimmungen sind dagegen die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung bald positiv, bald negativ.

Aus der obigen Interpolationsformel ist nachstehende, auf Grade des Quecksilberthermometers sich beziehende Tabelle berechnet worden :

T	E	T	E	T	E
	MM.		MM.		MM.
10°	5,2	70°	39,9	130°	281,2
15	6,2	75	47,1	135	329,3
20	7,3	80	55,6	140	386,1
25	8,7	85	65,5	145	450,8
30	10,3	90	77,3	150	529,1
35	12,2	95	91,0	155	617,9
40	14,5	100	107,1	160	723,1
45	17,2	105	125,9	165	844,4
50	20,4	110	148,1	170	986,2
55	24,2	115	173,0	175	1151,4
60	28,6	120	204,1	180	1342,0
65	33,7	125	240,0		

17. Durchgehend höhere Dampfspannungen und zwar meist ziemlich beträchtliche zeigte das Präparat A, mit welchem die folgenden Versuche angestellt worden sind :

Apparat I.					Apparat II.		
Thermometer		T	E beobachtet	E berechnet	T	E beobachtet	E berechnet
Nr. 1	Nr. 2						
			MM.	MM.		MM.	MM.
13,82	13,93	13,88	6,3	6,0	154,0	610,6	601,4
14,83	14,93	14,88	6,4	6,2	156,3	655,0	644,4
22,24	22,35	22,30	8,6	7,9	157,7	686,6	672,8
30,05	30,16	30,10	11,8	10,4	161,8	791,3	762,4
39,77	39,78	39,77	15,6	14,5	162,1	800,8	770,5
50,99	50,90	50,95	23,9	21,1	166,4	902,6	883,2

Valeriansäure.

18. Aus Amylalkohol durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellte Valeriansäure wurde in das Kalisalz übergeführt, und dieses in gut getrocknetem Zustande durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Das Präparat ging beim Rectificiren zum größten Theil zwischen 175,6° und 176,1 bei 766,2 MM. Barometerstand über. Diese Portion gab folgende Zahlen :

Apparat I.

1. Beobachtungsreihe.

Thermometer		T	E	
Nr. 1	Nr. 2		beobachtet	berechnet
			MM.	MM.
15,78	15,78	15,75	5,7	5,5
20,38	20,34	20,33	6,5	6,4
25,55	25,55	25,55	9,9	—
30,95	30,96	30,95	10,9	—
36,26	36,28	36,27	11,8	10,6
41,17	41,19	41,18	13,3	12,4
44,93	44,89	44,91	14,5	14,0
50,99	50,90	50,95	16,7	16,9
59,91	59,82	59,86	21,3	22,5
69,72	69,44	69,58	29,7	30,6
78,94	79,17	79,05	39,2	41,1

2. Beobachtungsreihe.

6,41	6,56	6,48	5,0	4,1
10,12	10,27	10,20	5,8	4,6
15,78	15,88	15,78	6,1	5,5
20,54	20,59	20,56	6,6	6,4

Apparat II.

1. Beobachtungsreihe			2. Beobachtungsreihe		
T	E beobachtet	E berechnet	T	E beobachtet	E berechnet
°	MM.	MM.	°	MM.	MM.
110,8	108,3	110,4	148,4	349,6	347,5
114,3	121,2	122,7	150,7	373,2	371,7
120,1	148,8	—	156,6	427,6	444,5
120,3	154,6	147,3	171,1	677,5	685,8
132,4	232,6	—	178,7	845,3	861,7
136,7	248,7	243,3	189,0	1156,5	1170,0
148,5	346,9	—	—	—	—
158,0	452,9	464,1	—	—	—
166,8	584,2	—	—	—	—
181,8	966,1	948,8	—	—	—
188,5	1176,2	—	—	—	—
190,5	1239,4	1227,4	—	—	—

Die durch diese Beobachtungen laufende mittlere Curve lieferte folgende Elemente zur Berechnung der Interpolationsformel *) :

T	E
20°	6,3 MM.
105	92,0 „
190	1208,0 „

Hieraus resultirt :

$$\begin{aligned}
 a &= 29,0659805 \\
 b &= -28,266640; \log b = 1,4512742 \\
 \log a &= 0,9997851^{-1} \\
 t &= T - 20°.
 \end{aligned}$$

Diese Zahlen lieferten folgende Tabelle :

*) Die Berechnung einer annehmbaren Interpolationsformel bot insofern Schwierigkeiten, als in den Beobachtungen die den Temperaturen zwischen 80° und 110° entsprechenden Tensionen fehlen. Die Spannung für die Temperatur 105° mußte aus diesem freien Curvenstück genommen werden, über dessen Verlauf indess keine erhebliche Unsicherheit obwalten konnte.

T	E	T	E	T	E
	MM.		MM.		MM.
10°	4,6	70°	30,9	130°	198,1
15	5,4	75	36,2	135	231,5
20	6,3	80	42,3	140	268,5
25	7,4	85	49,4	145	313,5
30	8,7	90	57,8	150	363,4
35	10,2	95	67,4	155	421,9
40	12,0	100	78,8	160	491,2
45	14,0	105	92,0	165	571,4
50	16,4	110	107,3	170	662,9
55	19,3	115	125,6	175	810,1
60	22,6	120	145,9	180	893,3
65	27,6	125	170,6	185	1043,7
				190	1203,0

19. Ein zweites Präparat, welches bei der Destillation den constanten Siedepunkt 175,1° bei 752,8 MM. Barometerstand gezeigt hatte, gab beträchtlich höhere Tensionen. Wahrscheinlich enthielt dasselbe noch eine Spur Wasser. Es wurden nachstehende Beobachtungen erhalten, welche ich mit den für Präparat 1 mittelst der Interpolationsformel bestimmten Spannkraften für die nämlichen Temperaturen zusammenstelle :

Apparat I.

Thermometer		T	E beobachtet	E berechnet für Pröp. 1	Differenz
Nr. 1	Nr. 2				
			MM.	MM.	MM.
11,82	11,42	11,37	6,9	4,8	2,1
20,03	20,04	20,03	9,7	6,3	3,4
31,40	31,41	31,40	14,4	9,1	5,3
39,97	39,98	39,97	18,9	12,0	6,9

Apparat II.

—	—	159,1	471,2	482,4	11,2
—	—	167,1	627,1	609,2	17,9
—	—	168,2	648,9	629,4	19,5
—	—	178,9	919,4	869,9	49,5
—	—	180,4	969,0	905,9	63,1

Resultate.

20. Die vorstehenden Bestimmungen sind hinreichend, um nun die Eingangs erwähnten Fragen, und zwar zunächst diejenige, ob das Dalton'sche Gesetz bei homologen Reihen Gültigkeit besitze oder nicht, zu erörtern.

Die Prüfung des Dalton'schen Gesetzes läßt sich auf zwei Arten vornehmen. Man kann erstens die Tensionen der verschiedenen Substanzen für Temperaturen, welche um eine gleiche Anzahl Grade von ihren Siedepunkten entfernt sind, berechnen; es sollen diese Spannungen übereinstimmen. Oder zweitens man berechnet die einer Anzahl gleicher Spannungen zugehörigen Siedepunkte (die sogenannten *entsprechenden Temperaturen*); ist das Dalton'sche Gesetz richtig, so müssen die Differenzen zwischen zwei entsprechenden Temperaturen bei allen Flüssigkeiten gleich groß sein.

Ich habe die letztere Form gewählt, da die erhaltenen Zahlen noch zu einer weiteren Betrachtung anwendbar waren. Die folgende Tabelle enthält die mittelst der Interpolationsformeln berechneten Siedepunkte für den Normaldruck 760 MM. und einige 200 MM. von demselben abstehenden Spannungen. Alle diejenigen Temperaturen, welche über 100° lagen, wurden, um eine sichere Vergleichung zu ermöglichen, mittelst der §. 8 angegebenen Formel in Grade des Luftthermometers umgerechnet :

Entsprechende Temperaturen für die Spannungen von :

	1160 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	960 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	760 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	560 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	360 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	160 ^{mm}	Δ 100 ^{mm}	60 ^{mm}	Δ 30 ^{mm}	30 ^{mm}
Ameisensäure	—	—	—	—	99,9 ⁰	9,8 ⁰	90,1 ⁰	13,1 ⁰	77,0 ⁰	21,5 ⁰	55,5 ⁰	22,4 ⁰	33,1 ⁰	14,0 ⁰	19,1 ⁰
Essigsäure	132,4 ⁰	6,1 ⁰	126,3 ⁰	7,5 ⁰	118,8 ⁰	9,4 ⁰	109,4 ⁰	13,2 ⁰	96,2 ⁰	23,0 ⁰	73,2 ⁰	25,6 ⁰	47,6 ⁰	16,9 ⁰	30,7 ⁰
Propionsäure	152,0	5,7	146,3	7,1	139,2	9,0	130,2	12,7	117,5	22,5	95,0	26,2	68,8	17,7	51,1
Buttersäure	174,5	6,1	168,4	7,6	160,8	9,7	151,1	13,7	137,4	25,2	112,2	29,9	82,3	20,9	61,4
Valeriansäure	187,7	6,3	181,4	7,7	173,7	10,1	163,6	14,8	148,8	26,1	122,7	31,7	91,1	22,2	68,9
Mittel von Δ		6,1 \pm 0,3		7,5 \pm 0,3		9,6 \pm 0,5		13,5 \pm 1,0		23,7 \pm 2,3		27,2 \pm 4,6		18,3 \pm 4,1	

Vergleicht man bei den fünf Säuren die Differenzen Δ zwischen zwei entsprechenden Temperaturen, so ergibt sich Folgendes :

Bei niedrigen Spannungen bis zu 560 MM. zeigen die Zahlen durchaus keine Uebereinstimmung, es werden dieselben vielmehr um so größer, je weiter man von der Ameisensäure an in der Reihe emporsteigt, je schwerer flüchtig also die Substanz wird. Das stetige Zunehmen der Differenzen tritt um so bestimmter hervor, je niedriger die Spannungen sind, welchen die entsprechenden Temperaturen angehören.

Von der Gegend der Siedepunkte bei 760 MM. an werden bei zunehmendem Druck die Differenzen übereinstimmender, und es scheint hier das Dalton'sche Gesetz sich zu bewähren. Man hat bei den fünf Säuren :

zwischen 560 MM. und 760 MM. im Mittel die Differenz	$9,6^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$
„ 760 „ „ 960 „ „ „ „ „	$7,5^{\circ} \pm 0,8^{\circ}$
„ 960 „ „ 1160 „ „ „ „ „	$6,1^{\circ} \pm 0,8^{\circ}$

Es fragt sich, ob die Abweichungen von $\pm 0,3^{\circ}$ bis $0,5^{\circ}$ als Versuchsfehler angesehen werden dürfen, die namentlich bei Anwendung anderer Präparate vielleicht geringer ausgefallen wären. Vergleicht man die früher angegebenen Tensionsbestimmungen verschiedener Präparate von Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, so ergibt sich, daß bei der Temperatur der Siedepunkte und höher die Dampfspannungen um 30 bis sogar 50 MM. von einander abweichen können. Nimmt man als höchste erlaubte Verschiedenheit in der Tension ± 15 MM. an, so würde diese im Mittel folgenden Differenzen in den Temperaturen entsprechen :

zwischen 560 MM. und 760 MM. Druck :	$\pm 0,72^{\circ}$
„ 760 „ „ 960 „ „ :	$\pm 0,56^{\circ}$
„ 960 „ „ 1160 „ „ :	$\pm 0,46^{\circ}$

Diese Differenzen sind höher als die oben gefundenen, und es können daher die letzteren in der That von Versuchsfehlern herrühren.

Um einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Differenzen zwischen entsprechenden Temperaturen zu erhalten, habe ich für einige der von Regnault untersuchten Substanzen, welche keine chemische Gleichartigkeit untereinander zeigen, die verschiedenen Drucken zugehörigen Siedepunkte berechnet. Die Werthe wurden für diejenigen Spannungen, welche sich nahe an eine in den Regnault'schen von 5 zu 5^o gehenden Tabellen enthaltenen Zahl anschlossen, unter der zulässigen Annahme abgeleitet, dafs innerhalb kleiner Grenzen die Temperatur proportional der Spannung sich ändere; für die weiter entfernten Werthe sind dagegen die Interpolationsformeln zu Hülfe genommen worden. Die Rechnung wurde für folgende Körper, welche nach steigendem Siedepunkte geordnet sind, ausgeführt :

Entsprechende Temperaturen für die Spannungen von :

	1160 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	960 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	760 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	560 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	360 ^{mm}	Δ 200 ^{mm}	160 ^{mm}	Δ 100 ^{mm}	60 ^{mm}	Δ 30 ^{mm}	30 ^{mm}
Aether	47,3	5,7	41,6	6,6	35,0	8,4	26,6	11,2	15,4	18,6	-3,2	19,0	-22,2	-	-
Schwefelkohlenstoff	59,9	5,3	54,6	8,4	46,2	9,1	37,1	12,2	24,9	19,9	5,0	20,6	-15,6	-	-
Chlorsilicium . . .	—	—	64,5	7,7	56,8	9,2	47,6	12,4	35,2	19,9	15,3	20,1	-4,8	13,2	18,0
Alkohol	89,3	5,0	84,3	6,0	78,3	7,5	70,8	10,2	60,6	17,1	43,5	18,3	25,2	11,9	13,3
Wasser	112,3	5,6	106,7	6,7	100,0	8,3	91,7	11,3	80,4	18,8	61,6	19,9	41,7	12,6	29,1
Aethylenbromid . .	147,8	7,5	140,3	8,7	131,6	10,6	121,0	14,4	106,6	23,5	83,1	25,1	58,0	16,1	41,9
Terpentinöl	178,0	8,7	169,3	10,1	159,2	12,6	147,1	16,1	131,0	25,2	105,8	26,4	79,4	16,8	62,6
Mittel von Δ . . .		6,3		7,7		9,3		12,5		20,4		21,3		14,1	
		\pm 1,8		\pm 2,0		\pm 2,3		\pm 2,9		\pm 4,0		\pm 4,0		\pm 2,5	

Vergleicht man hier die Differenzen zwischen den entsprechenden Temperaturen, so zeigt sich, daß dieselben auch in der Nähe des gewöhnlichen Siedepunktes sehr von einander abweichen; es beträgt die Verschiedenheit vom Mittel $\pm 2^{\circ}$, also eine Zahl, welche die Beobachtungsfehler weit überragt. Hier hat also das Dalton'sche Gesetz entschieden keine Gültigkeit.

Die vorstehenden Betrachtungen führen demnach zu folgenden Resultaten :

Bei den Gliedern der Ameisensäure-Reihe sind bei niedrigen Spannungen die Differenzen zwischen entsprechenden Temperaturen ungleich; sie wachsen mit der Schwerflüchtigkeit der Substanz. Bei Spannungen zwischen 560 und 1160 MM. werden dieselben dagegen übereinstimmend; es ist also das Dalton'sche Gesetz bei dieser homologen Reihe in der Nähe des gewöhnlichen Siedepunktes zulässig. Ob diese Regelmäßigkeiten sich nun auch oberhalb 1160 MM. weiter fortsetzen, lassen die Versuche unentschieden. Wenn man indess die Spannkraftcurven der 5 Säuren, welche in Fig. 4 dargestellt sind, betrachtet, so läßt sich aus dem Parallelismus, den dieselben in ihren höheren Theilen annehmen, schliessen, daß das Gesetz auch in Bezug auf die darüber liegenden Tensionen seine Gültigkeit bewahren werde.

21. Die mitgetheilten Beobachtungen gestatten noch die weitere Frage zu erörtern, ob die gleichen Differenzen, welche die für den Druck 760 MM. geltenden Siedepunkte der Glieder homologer Reihen untereinander zeigen, auch bei Temperaturen auftreten, die anderen Spannungen zugehören?

Berechnet man zunächst für die untersuchten Säuren mit Hilfe der Interpolationsformeln die Siedepunkte bei 760 MM. Druck, so ergeben sich nachstehende Zahlen :

	Quecksilber- thermometer	Luft- thermometer
Ameisensäure . . .	99,91°	99,91
Essigsäure . . .	119,12	118,82
Propionsäure . . .	189,79	139,22
Buttersäure . . .	161,61	160,83
Valeriansäure . . .	174,58	173,71.

Ferner findet man für die Veränderungen, welche die Siedepunkte erleiden, wenn der Luftdruck von 760 MM. um je 1 MM. abweicht, die Werthe :

Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Valerians.	Mittel
0,046°	0,044°	0,043°	0,041°	0,044°	0,043°.

Mit Hilfe dieser Zahlen lassen sich Siedepunktbestimmungen der Säuren, welche bei verschiedenem Barometerstand ausgeführt worden sind, auf den Normaldruck 760 MM. reduciren, indem man, was bei Abweichungen bis zu 10 MM. zulässig ist, die Aenderung der Temperatur derjenigen des Drucks proportional setzt. Auf diese Weise sind die nachstehenden, von verschiedenen Beobachtern mitgetheilten Siedepunktbestimmungen der Säuren berechnet, welche ich zur Vergleichung mit den Obigen beifüge *). Die Temperaturen beziehen sich sämmtlich auf das Quecksilberthermometer :

Ameisensäure.

		reduc. auf 760 MM.
Liebig	98,5° bei 753 MM. Bar.	98,8°
Kopp	105,4 " 764 " "	105,2
Roscoe	101,1 " 758 " "	101,2
Landolt, Präp. 1 . . .	101,1 " 754,3 " "	100,3
" " 2 . . .	104,9 " 756,7 " "	105,0
" " 3 . . .	101,8 " 762 " "	101,7
" " 4 . . .	99,4 " 746,8 " "	100,0

*) Dieselben sind größtentheils der Zusammensetzung, welche Kopp (Ann. Chem. Pharm. XCVI, 9) gegeben hat, entnommen und durch die neueren Beobachtungen ergänzt. Die meinigen siehe Pogg. Ann. CXVII, 358.

reduc. auf 760 MM.

Bineau	100°	bei	?
Favre u. Silbermann	100	"	?
Wurtz	100	"	?

Essigsäure.

Delffs	116°	bei	754 MM.	Bar.	116,8°
Kopp	116,9	"	750	"	117,8
Oudemans	118,2	"	763	"	118,1
Landolt, Präp. 1 . . .	118,7	"	762	"	118,6
" " 2	117,8	"	756,7	"	117,9
" " 3	118,8	"	752,5	"	119,2
Séville Auger	119	"	?		
Favre u. Silbermann	120	"	?		
Dumas	120	"	?		

Propionsäure (aus Cyanäthyl).

Kopp	141,6°	bei	754,6 MM.	Bar.	141,8°
Landolt, Präp. 1 . . .	140,8	"	755,7	"	141,0
" " 2	140,1	"	754,7	"	140,3
" " 3	139,5	"	758,1	"	139,6
Limpricht u. Uslar .	142	"	?		

Buttersäure (Gährungs-).

Kopp	156°	bei	738 MM.	Bar.	157,1°
Delffs	156	"	759	"	156,0
Pierre	163	"	751	"	163,4
Landolt, Präp. 1 . . .	161,75	"	754,7	"	162,0
" " 2	162	"	758,7	"	162,1
" " 3	163	"	765,3	"	162,8
Favre u. Silbermann	164	"	?		

Valeriansäure (aus Amylalkohol).

Kopp	175,8°	bei	746,5 MM.	Bar.	176,3°
Delffs	174,5	"	762	"	174,4
Landolt, Präp. 1 . . .	175,1	"	752,8	"	175,4
" " 2	174	"	751,9	"	174,3
" " 3	175,85	"	766,2	"	175,6
Dumas u. Stas	175	"	?		
Favre u. Silbermann	175	"	?		

Capronsäure (aus Cyanamyl).

Rossi	195°	bei 746 MM. Bar.
Landolt	198,9	" 761 "
Wurts	198	" ?
Brazier u. Gosleth	198	" ?

Oenanthylsäure (aus Ricinusöl mit Salpetersäure).

Städeler	218°	bei 725 MM. Bar.
Landolt	218,5 bis 220	" 756,5 "

In der folgenden Tabelle sind diejenigen Siedepunkte der Säuren, welche nach den obigen Beobachtungen als feststehend angenommen werden müssen, zusammengestellt und die Differenzen für das Increment CH_2 aus denselben gezogen. Die Tabelle enthält zugleich die sogenannten theoretischen Siedepunkte von Kopp, berechnet unter der Annahme der constanten Differenzen von 19° und $19,5^\circ$ für CH_2 und ausgehend von dem Siedepunkt der Ameisensäure = 100° .

	Beobachtete Siedepunkte	Diff. für CH_2	Berechnete Siedepunkte			
			Diff. für $\text{CH}_2 = 19^\circ$	Abweichung v. d. Beob.	Diff. für $\text{CH}_2 = 19,5$	Abweichung v. d. Beob.
Ameisensäure CH_2O_2	100°		100°	0°	100°	0°
Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	119	19°	119	0	119,5	+0,5
Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	140	21	138	-2	139	-1
Buttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	162	22	157	-5	158,5	-3,5
Valeriansäure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	175	13	176	+1	178	+3
Capronsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	198	23	195	-3	197,5	-0,5
Oenanthylsäure $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	219	21	214	-5	217	-2

Vergleicht man die Differenzen der beobachteten Siedepunkte, so ergeben sich dieselben meist ziemlich überein-

stimmend, nur zwischen Buttersäure und Valeriansäure ist der Unterschied beträchtlich geringer. Das Mittel derselben beträgt 19 bis 20°, und den nämlichen Werth findet man, wie Kopp bekanntlich nachgewiesen hat, noch bei sehr vielen anderen homologen Verbindungen, welche sich um CH_2 unterscheiden, wie bei den Alkoholen, Aetherarten u. s. w. Wenn auch manchmal erhebliche Abweichungen auftreten, so muß doch im Allgemeinen das Stattfinden dieser Regelmäßigkeit anerkannt werden.

Es fragt sich nun aber, ob auch bei anderen Temperaturen gleichen Druckes diese annähernd übereinstimmenden Differenzen für das Increment CH_2 hervortreten. Da nach dem Dalton'schen Gesetze für die nämliche Druckänderung die Siedepunkte verschiedener Substanzen sich um eine gleiche Anzahl von Graden verschieben sollen, dieses Gesetz aber bei homologen Reihen innerhalb gewisser Spannungen als zulässig sich erwiesen hat, so ist damit die Frage eigentlich schon entschieden. Zur näheren Beurtheilung der Grenzen, zwischen welchen die Regelmäßigkeiten noch erscheinen, führe ich nachstehende Tabelle an, welche die auf das Luftthermometer bezogenen Siedepunkte bei verschiedenem Drucke in runden Zahlen, sowie die Differenzen für CH_2 enthält :

Siedepunkte für den Druck von :

	1160 +	Δ CH ₃	960 +	Δ CH ₃	760 +	Δ CH ₃	560 +	Δ CH ₃	360 +	Δ CH ₃	160 +	Δ CH ₃	60 +	Δ CH ₃	30 +	Δ CH ₃
Ameisensäure	—	—	—	—	100 ^o	19 ^o	90 ^o	19 ^o	77 ^o	19 ^o	56 ^o	17 ^o	33 ^o	19 ^o	12 ^o	
Essigsäure	132 ^o	—	126 ^o	—	119	20	109	21	96	21	73	22	48	31	20	
Propionsäure	152	20 ^o	146	20 ^o	139	22	130	21	117	20	95	17	69	51	10	
Buttersäure	175	23	168	22	161	18	151	13	137	12	112	11	82	61	8	
Valeriansäure	188	13	181	18	174	13	164	13	149	12	123	9	91	69		

Man sieht, daß die Siedepunktdifferenzen, welche bei 760 MM. sich zeigen, auch noch auftreten bei den Temperaturen, welche den Spannungen 1160, 960, 560, 360 MM. zugehören, daß dagegen unterhalb dieser Grenze bedeutende Unregelmäßigkeiten auftreten, indem die Differenzen zwischen Ameisensäure und Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, Buttersäure und Valeriansäure rasch abnehmen, während diejenige zwischen Essigsäure und Propionsäure constant bleibt. Was das Verhalten bei höherem Druck als

1160 MM. betrifft, so scheint nach dem Verlaufe der Spannkraftcurven Fig. 4, dafs hier die Regelmäfsigkeiten sich weiter fortsetzen.

22. Schliesslich war es noch von Interesse, zu prüfen, ob die Constanten der Interpolationsformel $\log E = a + bc^x$, namentlich das von der Temperatur unabhängige Glied a , bestimmte Beziehungen zu der chemischen Zusammensetzung der Säuren erkennen lassen würden. Nachstehend sind die betreffenden Zahlen zusammengestellt :

	a	Differenz	b	Differenz	log α	Differenz
Ameisensäure	4,8327286	2,1 . . .	— 3,5679108	2,2 . . .	0,9970865 ⁻¹	0,00145 . .
Essigsäure	6,9878154	2,8 . . .	— 5,8550300	3,1 . . .	0,9985402 ⁻¹	0,00054 . .
Propionsäure	9,7017378	11,8 . . .	— 8,9693440	11,8 . . .	0,9990838 ⁻¹	0,00060 . .
Buttersäure	21,5043266	7,5 . . .	— 20,7883233	7,4 . . .	0,9996850 ⁻¹	0,00010 . .
Valeriansäure	29,0659805		— 28,2666400		0,9997851 ⁻¹	

Es zeigt sich, dafs die Constante a , sowie auch b und $\log \alpha$ bei Zunahme der Zusammensetzung um CH_2 sämtlich wachsen, allein dafs nirgends übereinstimmende Differenzen auftreten. Man wird also auch bei homologen Reihen nie Hoffnung haben, aus den beobachteten Tensionen eines einzelnen Gliedes die

ganzen Spannkraftcurven der übrigen berechnen zu können. Dagegen ist es, wie aus den oben erhaltenen Resultaten über das Dalton'sche Gesetz hervorgeht, mit Hülfe desselben möglich, von der Spannung 560 MM. an wenigstens annähernd die Tensionen der Säuren gegenseitig abzuleiten, und ohne Zweifel wird diefs auch bei den Gliedern anderer homologer Reihen sich erreichen lassen.

Eine Anzahl weiterer Beobachtungen über die Spannkräfte der Alkohole der Methylreihe lege ich noch zurück, da die Untersuchung wegen der Schwierigkeit, genügend reinen Propyl- und Butylalkohol zu erhalten, bis jetzt unvollständig geblieben ist.

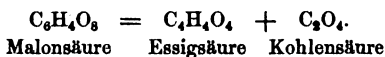
Ueber die Oxydation der organischen Säuren; von *M. Berthelot* *).

Ich habe constatirt, dafs bei der Oxydation des Acetylen, des Aethylens und der homologen Kohlenwasserstoffe Oxalsäure und im Allgemeinen zweibasische Säuren sich bilden, welche dieselbe Menge Kohlenstoff, wie der angewendete Kohlenwasserstoff, enthalten **). Indessen ist die Bildung der jedem Kohlenwasserstoff entsprechenden zweibasischen Säure immer begleitet von der homologer, zweibasischer und einbasischer Säuren, welche eine geringere Menge Kohlenstoff enthalten. Es findet diefs übrigens bekanntlich meistens bei der Oxydation organischer Sub-

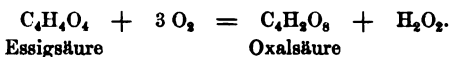
*) Bulletin de la société chimique, nouvelle série, T. VIII, p. 390.

***) Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. V, 95.

stanzen statt. — Die Erklärung der Thatsache schien mir in einer zweifachen Reihe von Phänomenen gesucht werden zu müssen. Einerseits spaltet sich die normale zweibasische Säure, theilweise, im Entstehungszustande, zu einer niederen einbasischen Säure und Kohlensäure :



Andererseits oxydirt sich die so hervorgebrachte einbasische Säure wiederum, im Entstehungszustand, um sich in die entsprechende zweibasische Säure umzuwandeln :



Dieselbe Kette von Reactionen wiederholt sich dann für die neue zweibasische Säure.

Diese Auffassung ist der treue Ausdruck der beobachteten Thatsachen. Doch schien es mir, dafs sie einen anschaulicheren Character gewinnen würde, wenn es gelänge, die einbasischen Säuren direct, auch durch die Einwirkung des übermangansauren Kali's, zu entsprechenden zweibasischen Säuren umzuwandeln.

Ich habe constatirt, dafs diefs der Fall ist.

Keine organische Säure, und selbst keine organische Substanz, widersteht in definitiver Weise der Einwirkung des übermangansauren Kali's, weder in saurer, noch in alkalischer Lösung; aber die Dauer der Reactionen ist sehr wechselnd, je nach der Natur der zum Versuche angewendeten Körper, und dieser Umstand gestattet, die nach einander sich bildenden Producte zu isoliren.

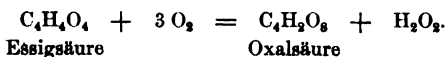
Die Einzelheiten der Versuche sind folgende :

Ameisensäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. — Man nimmt im Allgemeinen an, dafs die Ameisensäure durch das übermangansaure Kali in alkalischer Lösung oxydirt wird, während sie einer sauren Lösung widerstehe. Ich habe nun einerseits beobachtet,

dafs die Oxydation in einer alkalischen Lösung nicht sofort erfolgt, so dafs man gewisse Bildungen der Ameisensäure constatiren kann, wenn man in der Kälte und mit schwach alkalischen Lösungen operirt. Andererseits entfärbt die Ameisensäure, wenn mit mittelst Schwefelsäure stark angesäuertem übermangansaurem Kali zum Kochen erhitzt, dasselbe ziemlich rasch. Die Anwendung dieses Reagens zur Bestimmung der Ameisensäure macht also Behutsamkeit nöthig.

Essigsäure $C_4H_4O_4$. — Die Essigsäure scheint zunächst auf das übermangansaure Kali, in saurer oder alkalischer Lösung, ohne Einwirkung zu sein. — Erhitzt man jedoch einen langhalsigen Kolben, welcher Essigsäure und eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali enthält, im Wasserbade auf 100° , so macht sich bald Reduction bemerklich. Nach 15 bis 20 Stunden ist dieselbe bereits beträchtlich; es bildet sich dabei nur Wasser und Kohlensäure.

Essigsäures Natron, in einer neutralen Lösung von übermangansaurem Kali gelöst, übt in der Kälte während der ersten Tage keine bemerkliche Wirkung aus. Aber nach dreimonatlichem Stehen hat man ersichtliche Reduction, mit Bildung von etwas kohlensaurem Salz. Bei dem Kochen ist die Reduction schon nach einigen Stunden erheblich; sie wird es namentlich, wenn man bei Gegenwart einer beträchtlichen Menge Kali operirt. Nach 10stündigem Erhitzen auf 100° beobachtet man die Bildung einer sehr beträchtlichen Menge Oxalsäure. Also wird die Essigsäure durch das übermangansaure Kali, in alkalischer Lösung, bei 100° langsam zu Oxalsäure umgewandelt :



Das ist gerade die Reaction, deren Existenz ich für den Entstehungszustand angenommen hatte; man sieht, dafs sie

auch für die bereits gebildete Essigsäure, wenn auch langsamer, statthat.

Oxalsäure $C_4H_2O_8$. — Man weiß, wie rasch die Oxalsäure durch das übermangansaure Kali in saurer Lösung oxydirt wird. Ich habe erkannt, daß sie auch in stark alkalischer Lösung bei 100^0 oxydirt werden kann. Aber die Reaction geht ungemein langsam vor sich und erfordert viele Stunden, um erheblich zu werden; sie kann für die Mehrzahl der Umstände vernachlässigt werden. Aber die Thatsache an sich verdient nicht weniger Interesse.

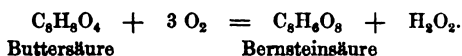
Die Homologen der Essigsäure und der Oxalsäure werden durch das übermangansaure Kali leichter oxydirt, wenn gleich auch sie noch diesem Reagens einen gewissen Widerstand entgegensetzen.

Ohne auf die Malonsäure einzugehen, deren langsame Einwirkung auf das übermangansaure Kali in saurer Lösung sowohl als in alkalischer bei 100^0 ich constatirt habe, will ich hier das Verhalten der Buttersäure und der Bernsteinsäure besprechen.

Buttersäure $C_4H_8O_4$. — Die Buttersäure wird durch neutrales übermangansaures Kali langsam oxydirt. Aber ich habe namentlich die Oxydation in einer alkalischen Flüssigkeit untersucht, um möglichst die Zerstörung der zweibasischen Säuren zu vermeiden. Zu diesem Zwecke habe ich 10 Th. Buttersäure in 1200 Th. Wasser gelöst, bei Anwesenheit von 60 Th. Kali. Diese Lösung entfärbt allmähig das übermangansaure Kali, sowohl in der Kälte, als auch (und besser) bei 100^0 . Ich habe den Versuch bei 100^0 mehrere Tage lang andauern lassen, bis die Buttersäure etwas mehr als ein dem ihrigen gleiches Gewicht übermangansaures Kali zerstört hatte. Die Flüssigkeit enthielt dann eine beträchtliche Menge kohlensaures und oxalsaures und eine kleine Menge bernsteinsaures Salz, abgesehen von dem essigsauren und propionsauren Salze.

In folgender Weise habe ich diese verschiedenen Säuren isolirt. Ich habe zunächst die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert; ich habe einen Augenblick sieden lassen, dann einen Tropfen Ammoniak zugesetzt und mittelst Chlorcalcium gefällt; der so erhaltene Niederschlag bestand aus oxalsaurem Kalk, welchem eine kleine Menge eines ähnlichen aber kohlenstoffreicheren, wahrscheinlich malonsauren Salzes beigemischt war. Ich habe aus diesem Salze die Oxalsäure im freien Zustande dargestellt. — Andererseits habe ich die vom oxalsauren Salze getrennte und filtrirte Flüssigkeit im Wasserbad eingedampft, wobei ich das Chlorkalium successive durch Krystallisation ausschied. Was zuletzt auf ein kleines Volum gebracht rückständig blieb und zur Trockne gebracht war, wurde mittelst einigen Tropfen Salzsäure stark angesäuert und wiederholt mit einem beträchtlichen Volum gereinigten Aethers geschüttelt. Der letztere hinterließ bei dem Verdampfen eine krystallinische Säure, welche die Eigenschaften (Krystallisation, Sublimation) und die Reactionen der Bernsteinsäure besaß. Ich habe außerdem die Löslichkeit des Kalksalzes in Wasser und seine Fällung durch Alkohol festgestellt, dieselben Eigenschaften für das Magnesiasalz, die Fällung des neutralen Eisenchlorids durch die bernsteinsäure Magnesia, u. s. w.

Die Menge der auf diese Weise aus der Buttersäure gebildeten Bernsteinsäure ist sehr wenig beträchtlich; die Erklärung dafür werde ich sogleich geben. Dafs sie sich überhaupt bildet, ist das wesentliche Resultat, auf welches ich aufmerksam mache.



Ihre Bildung unter diesen Umständen steht im Einklang mit der von Dessaignes beobachteten Bildung der Bernsteinsäure bei Einwirkung der Salpetersäure auf Buttersäure,

und andererseits mit der oben besprochenen Bildung der Oxalsäure aus Essigsäure.

Zugleich mit der Bernsteinsäure entstehen auch die flüchtigen Säuren, welche niedere Homologe zur Buttersäure sind, wie ich mich in einem speciellen Versuche und durch die Analyse der mittelst dieser flüchtigen Säuren dargestellten Barytsalze überzeugt habe, welche durch fractionirte Sättigung gewonnen waren. Diese Scheidung wird nach einem allgemein bekannten Verfahren ausgeführt. Aber die Menge der auf diese Art gebildeten Propionsäure und Essigsäure überstieg nicht den fünften Theil des Gewichtes der ursprünglichen Säure. Zur Erklärung dafür, dafs sich nur so wenig von diesen Säuren bildete, braucht man nur zu beachten, dafs die Homologen der Buttersäure durch das übermangansaure Kali stufenweise oxydirt und zu oxalsaurem, dann zu kohlensaurem Salz umgewandelt werden, unter den Bedingungen, wie sie bei diesem Versuche statthaben. Die schliesslich vorhandene Menge ist also nur die Differenz dieser beiden Reactionen.

Ich will nun darthun, dafs dieselbe Bemerkung erklärt, weshalb die Bernsteinsäure nur in wenig beträchtlicher Menge auftritt.

Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$. — Die Bernsteinsäure reducirt nämlich bei dem Kochen mit einer neutralen Lösung von übermangansaurem Kali dasselbe langsam. Die Reduction geht bei 100° auch bei Anwesenheit von Schwefelsäure vor sich. Operirt man bei Anwesenheit einer grossen Menge Kali, so läfst sich schon nach 2 Stunden bei 100° die Bildung einer sehr beträchtlichen Menge Oxalsäure beobachten.

Ich brauche mich bei diesen Resultaten nicht länger aufzuhalten; sie rechtfertigen die Auffassungen, welche ich im Eingange dieser Mittheilung dargelegt habe.

Man sieht also, und ich wiederhole dies, dafs die Ein-

wirkung des übermangansauren Kali's auf die organischen Substanzen unbegrenzt ist. Man kann in der That mittelst des genannten Reagens diese Substanzen ganz oder fast ganz zu Wasser und Kohlensäure umwandeln. Als ein Beispiel für solche bis zum Ende getriebenen Reactionen nenne ich das Terpentinöl. Indem ich die Einwirkung in der Kälte und in sehr saurer Flüssigkeit ein Jahr lang andauern liefs, habe ich diesen Kohlenwasserstoff fast seiner ganzen Menge nach zu Wasser und Kohlensäure umgewandelt. Ich habe Aehnliches für das Aceton beobachtet, mit welchem ich in der Kälte und in stark alkalischer Flüssigkeit operirte.

Die so energisch oxydirende Wirkung, welche das übermangansaure Kali zeigt, scheint mir durch thermochemische Betrachtungen erklärt werden zu müssen. Sie liefs sich voraussehen. Die freie Uebermangansäure entwickelt nämlich bei ihrer Zersetzung zu Sauerstoff und Manganoxyd eine grofse Menge Wärme; ihr Dampf detonirt sogar freiwillig. Die bei der Oxydation irgend eines Körpers durch Uebermangansäure frei werdende Wärmemenge ist also beträchtlicher, als die, welche durch freien Sauerstoff entwickelt würde. Es geht aus der oben angeführten That- sache hervor, dafs die Menge der bei einer Oxydation mittelst übermangansauren Kali's frei gemachten Wärme auch beträchtlicher ist, als diejenige, welche unter denselben Um- ständen durch Manganhyperoxyd entwickelt würde; mit Un- recht hat man also manchmal die Wirkung des Mangan- hyperoxyds als der der Uebermangansäure ähnlich betrachtet; die letztere ist ein energischeres Oxydationsmittel als das Manganhyperoxyd.

Die Verschiedenheiten zwischen den Wirkungen des übermangansauren Kali's in saurer und in alkalischer Flüs- sigkeit erklären sich eben so. Wird ein Körper unter Bil- dung derselben Producte oxydirt, so läfst sich durch Rech-

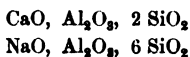
nung darthun, dafs die durch ein gegebenes Gewicht Uebermangansäures Kali in stark saurer Flüssigkeit entwickelte Wärmemenge gröfser ist, als die in stark alkalischer Flüssigkeit entwickelte Wärmemenge *).

Es würde sich vermuthlich eben so darthun lassen, dafs für die Uebermangansäure die Menge der entwickelten Wärme gröfser ist, als für die Chromsäure, wenn man für die letztere Säure die nöthigen thermochemischen Data besäfsse. Ich sage, dafs dies für die Uebermangansäure zu vermuthen ist, weil die Chromsäure ihre oxydirenden Wirkungen in alkalischen Flüssigkeiten nicht mehr ausübt. Selbst in sauren Flüssigkeiten ist ihre Wirkung begrenzter, wie aus einer Vergleichung der Versuche von Chapman mit den hier von mir dargelegten hervorgeht.

Berechnung gemischter Feldspathe;

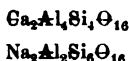
von *R. Bunsen.*

Tschermak hat in seiner wichtigen Arbeit über die Feldspathgruppe eine Reihe von Thatsachen hervorgehoben, welche dafür sprechen, dafs die Kalk-Natron-Feldspathe als isomorphe Mischungen von Anorthit und Albit zu betrachten sind. Er hat insbesondere darauf aufmerksam gemacht, dafs die Aequivalentformeln :



*) Aber diejenige Menge Wärme, welche durch die Fixirung desselben Gewichtes Sauerstoff auf die oxydirbare Substanz entwickelt wird, ist wahrscheinlich in alkalischer Flüssigkeit gröfser, als in saurer.

dieser beiden, gleiche Krystallform zeigenden Verbindungen den Molecularformeln :



entsprechen, in welchen die für eine isomorphe Vertretung erforderlichen Bedingungen erfüllt sind.

Wenn diese besonders für die Kenntnifs der plutonischen Gesteine höchst wichtige Frage trotz des überreichen Materials an vorhandenen Analysen noch keine erschöpfende Behandlung gefunden hat, so dürfte der Grund davon wohl vornehmlich in der Scheu vor den sich dabei ergebenden höchst weitläufigen numerischen Rechnungen liegen. Diese Rechnungen auf eine einfachere und exactere Form zurückzuführen, um die Tschermak'sche Theorie nach einer strengeren Methode, als der bisherigen, mit der Erfahrung vergleichen zu können, ist der Zweck dieser Notiz.

Nennt man die Gewichte der einzelnen Bestandtheile in der Gewichtseinheit :

des Anorthits	$a_1 + a_2 + a_3 + a_4,$
des Albits	$b_1 + b_2 + b_3 + b_4,$
des aus beiden gemischten Feldspaths	$c_1 + c_2 + c_3 + c_4,$

so dafs :

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 + a_3 + a_4 &= 1, \\ b_1 + b_2 + b_3 + b_4 &= 1, \\ c_1 + c_2 + c_3 + c_4 &= 1, \end{aligned}$$

so ergeben sich die Gleichungen :

$$\begin{aligned} c_1 &= \alpha a_1 + (1 - \alpha) b_1, \\ c_2 &= \alpha a_2 + (1 - \alpha) b_2, \end{aligned}$$

oder :

$$\begin{aligned} c_1 &= \alpha (a_1 - b_1) + b_1, \\ c_2 &= \alpha (a_2 - b_2) + b_2, \end{aligned}$$

wo α die Gewichtsmenge des Anorthits und $(1 - \alpha)$ die Gewichtsmenge des Albits bedeutet, welche die Einheit des gemischten Feldspaths zusammensetzen. Da im Anorthit und

Albit nach Substitution der für Thonerde, Kalkerde und Natron vicariirenden Basen vier dem Gewichte nach verschiedene Bestandtheile vorhanden sind, so erhält man zur Bestimmung von α die vier Gleichungen :

$$\alpha = \frac{c_1 - b_1}{a_1 - b_1}$$

$$\alpha = \frac{c_2 - b_2}{a_2 - b_2}$$

$$\alpha = \frac{c_3 - b_3}{a_3 - b_3}$$

$$\alpha = \frac{c_4 - b_4}{a_4 - b_4}$$

Setzt man für Anorthit gemäß der aus der stöchiometrischen Formel berechneten Zusammensetzung :

I.	
Kieselerde	0,4301 = a_1
Thonerde	0,3692 = a_2
Kalkerde	0,2007 = a_3
Natron	0,0000 = a_4
	1,0000

und eben so für Albit :

II.	
Kieselerde	0,6857 = b_1
Thonerde	0,1962 = b_2
Kalkerde	0,0000 = b_3
Natron	0,1181 = b_4
	1,0000,

so ergibt sich aus der folgenden nach den gegebenen Formeln berechneten Tabelle die theoretische Zusammensetzung derjenigen gemischten Feldspathe, welche den von 0 bis 1 nach Intervallen von $\Delta\alpha = 0,05$ wachsenden Werthen von α entsprechen *) :

*) Bei diesen und den folgenden Berechnungen sind die Mischungsgewichte Si = 14, Al = 13,75, Ca = 20, Ba = 68,6, Ka = 39, Na = 23, Fe = 28, Mg = 12, Mn = 27,6 zu Grunde gelegt.

	α	Gemischte Feldspathe												
		Albit	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55
Kieselerde	c_1	0,6857	0,6729	0,6601	0,6474	0,6346	0,6218	0,6090	0,5963	0,5835	0,5707	0,5579	0,5451	0,5323
Thonerde	c_2	0,1962	0,2048	0,2135	0,2221	0,2308	0,2395	0,2481	0,2568	0,2654	0,2741	0,2827	0,2913	0,3000
Kalkerde	c_3	0,0000	0,0101	0,0201	0,0301	0,0401	0,0502	0,0602	0,0702	0,0803	0,0903	0,1004	0,1104	0,1204
Natron	c_4	0,1181	0,1122	0,1063	0,1004	0,0945	0,0885	0,0827	0,0767	0,0708	0,0649	0,0590	0,0532	0,0473
Summe		1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

	α	Gemischte Feldspathe							Anor- thit	Differenzquotienten				
		0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95						
Kieselerde	c_1	0,5196	0,5068	0,4940	0,4812	0,4686	0,4557	0,4429	0,4301	$\Delta\alpha$	Δc_1	- 3,906	Δc_1	- 0,256
Thonerde	c_2	0,3086	0,3173	0,3260	0,3346	0,3433	0,3519	0,3605	0,3692	$\Delta\alpha$	Δc_2	+ 5,747	Δc_2	+ 0,174
Kalkerde	c_3	0,1305	0,1405	0,1505	0,1606	0,1706	0,1806	0,1907	0,2007	$\Delta\alpha$	Δc_3	+ 5,000	Δc_3	+ 0,200
Natron	c_4	0,0413	0,0354	0,0295	0,0236	0,0175	0,0118	0,0059	0,0000	$\Delta\alpha$	Δc_4	- 8,475	Δc_4	- 0,118
Summe		1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	$\Delta\alpha$	Δc_4			

Wie man mit Hilfe dieser Tabelle findet, ob ein Kalk-Natron-Feldspath als durch gemeinschaftliche Ausscheidung von Anorthit und Albit entstanden betrachtet werden kann, und in welchem Verhältniss für diesen Fall die Ausscheidung beider erfolgte, zeigt folgendes Beispiel.

Die Zusammensetzung eines Oligoklases von Elba ist nach Damour :

	III.
Kieselerde	62,30
Thonerde	22,00
Eisenoxyd	0,44
Kalkerde	4,86
Natron	8,20
Kali	0,94
	98,74.

Substituirt man dem Eisenoxyd die demselben äquivalente Menge Thonerde und dem Kali die diesem äquivalente Menge Natron, so erhält man :

	IV.
Kieselerde	0,6340 = c_1
Thonerde	0,2267 = c_2
Kalkerde	0,0495 = c_3
Natron	0,0898 = c_4
	1,0000.

Aus jedem dieser vier Bestandtheile läßt sich α auf folgende Weise berechnen : Die Zahl 0,6340 kommt dem für $\alpha = 0,2$ in der Tabelle berechneten Kieselerdegehalt 0,6346 am Nächsten und weicht von demselben nur um $-0,0006$ ab. Der in der Tabelle nach Differenzen von $\Delta c_1 = 0,0128$ abnehmende Kieselerdegehalt entspricht einer Zunahme des α nach Differenzen von $\Delta \alpha = 0,05$. Man findet daher den 0,6340 genau entsprechenden Werth von α durch Interpolation, indem man die Differenz $-0,0006$ mit dem Werthe der Tabelle $\frac{\Delta \alpha}{\Delta c_1} = -\frac{0,05}{0,0128} = -3,906$

multiplicirt und das erhaltene Product 0,023 dem obigen Werthe von $\alpha = 0,2$ hinzuaddirt. Auf diese Weise ergeben sich die nachstehenden, den einzelnen Bestandtheilen c_1, c_2, c_3, c_4 entsprechenden Werthe für α :

$$\alpha_1 = 0,2023$$

$$\alpha_2 = 0,1764$$

$$\alpha_3 = 0,2465$$

$$\alpha_4 = 0,2390$$

und aus jedem dieser α die nachstehenden Zusammensetzungen, die alle hätten gleich gefunden werden müssen, wenn der gemischte Feldspath frei von jeder Verunreinigung und die Analyse desselben frei von allen Beobachtungsfehlern gewesen wäre :

	Berechnet aus Kieselerde	Berechnet aus Thonerde	Berechnet aus Kalkerde	Berechnet aus Natron
Anorthit	20,23	17,64	24,65	23,90
Albit	79,77	82,36	75,35	76,10
	100,00	100,00	100,00	100,00.
Anorthitmolecule	1,00	1,00	1,00	1,00
Albitmolecule	4,19	4,96	3,25	3,38.

Nimmt man an, dafs bei der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des analysirten Fossils gleich grofse Fehler gleich wahrscheinlich sind, und berechnet man die Gewichte $g_1, g_2 \dots$, welche dieser Annahme zufolge den Werthen von $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ beizulegen sind, so erhält man :

$$g_1 = \frac{(a_1 - b_1)^2}{S}$$

$$g_2 = \frac{(a_2 - b_2)^2}{S}$$

$$g_3 = \frac{(a_3 - b_3)^2}{S}$$

$$g_4 = \frac{(a_4 - b_4)^2}{S}$$

wo $S = (a_1 - b_1)^2 + (a_2 - b_2)^2 + (a_3 - b_3)^2 + (a_4 - b_4)^2$.

Bei der als Beispiel gewählten Analyse giebt die numerische Rechnung :

$$g_1 = 0,4368$$

$$g_2 = 0,2001$$

$$g_3 = 0,2694$$

$$g_4 = 0,0933.$$

Mit Hülfe dieser g findet man als wahrscheinlichsten Werth von α :

$$\alpha_\omega = a_1g_1 + a_2g_2 + a_3g_3 + a_4g_4,$$

also für den vorliegenden Fall :

$$\alpha_\omega = 0,2124,$$

und daraus die wahrscheinlichste Zusammensetzung :

Anorthit	21,24	1,00 Molecule
Albit	78,76	3,94 Molecule
	100,00.	

Um beurtheilen zu können, in wie weit diese wahrscheinlichste Mischung mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen übereinstimmt, hat man, und zwar wieder mit Hülfe der Tabelle, die dem Werthe $\alpha_\omega = 0,2124$ entsprechenden Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile folgendermassen durch Interpolation zu berechnen.

Die Zahl $\alpha_\omega = 0,2124$ kommt dem Werthe $\alpha = 0,2$ in der Tabelle am Nächsten und ist um $0,0124$ gröfser als dieser. Multiplicirt man daher $0,0124$ der Reihe nach mit den für $\frac{\Delta c_1}{\Delta \alpha}$, $\frac{\Delta c_2}{\Delta \alpha}$. . . gegebenen Zahlen und addirt man die erhaltenen Producte zu den entsprechenden Zahlen der unter $\alpha = 0,2$ in der Tabelle stehenden Analyse, so erhält man diejenige berechnete Zusammensetzung, welche mit gröfster Wahrscheinlichkeit der durch den Versuch gefundenen am Nächsten kommt, nämlich :

	V.
Kieselerde	0,6314
Thonerde	0,2330
Kalkerde	0,0426
Natron	0,0930
	1,0000.

Um dieselbe mit dem Resultate des Versuchs III vergleichen zu können, muß noch der Eisenoxyd- und Kaligehalt in dem Verhältniß, wie ihn die Analyse III ergeben hat, in der Zusammensetzung V wieder hergestellt werden. In dem aus Analyse III berechneten Thonerdegehalt der Zusammensetzung IV sind 0,00316 Thonerde als für Eisenoxyd vicariirender Bestandtheil vorhanden. Daraus ergibt sich die proportional in V dem Eisenoxyd substituirt anzunehmende Thonerde zu 0,00324 und die diesen 0,00324 zu substituierende äquivalente Menge Eisenoxyd zu 0,00505. Man hat daher von der Thonerde der Zusammensetzung V 0,00324 abziehen und dafür 0,00505 Eisenoxyd aufzuführen. In derselben Weise restituirt man den Kaligehalt, für welchen die Rechnung 0,0102 giebt. Reducirt man die durch den Versuch (III) gefundene und die berechnete wahrscheinlichste Zusammensetzung beide auf 100, so erhält man :

	Berechnet V.	Versuch VI.	Abweichung des Versuchs
Kieselerde	62,38	63,10	+ 0,72
Thonerde	22,70	22,28	— 0,42
Eisenoxyd	0,49	0,45	— 0,04
Kalkerde	4,89	4,92	+ 0,03
Natron	8,53	8,30	— 0,17
Kali	1,01	0,95	— 0,06
	100,00	100,00.	

Zur Berechnung der in den Feldspathen auftretenden vicariirenden Bestandtheile kann man folgende mit nur vierstelligen Logarithmen berechnete Tabelle benutzen, deren Einrichtung einer Erläuterung nicht bedarf.

Gegeben	Gesuchter vicariirenden Bestandtheil								
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Fe_2O_3	0,6437	1,287	1,931	2,575	3,219	3,862	4,506	5,150	5,793
MgO	1,401	2,802	4,203	5,604	7,005	8,406	9,807	11,21	12,61
BaO	0,3656	0,7312	1,097	1,462	1,828	2,194	2,559	2,925	3,290
FeO	0,7779	1,556	2,334	3,112	3,890	4,667	5,445	6,223	7,001
KaO	0,6597	1,319	1,979	2,639	3,299	3,958	4,618	5,278	5,937
Al_2O_3	1,553	3,110	4,659	6,210	7,765	9,318	10,87	12,42	13,98
CaO	0,7142	1,428	2,143	2,857	3,571	4,285	4,999	5,714	6,428
CaO	2,735	5,470	8,205	10,94	13,68	16,41	19,15	21,88	24,62
CaO	1,285	2,570	3,855	5,140	6,425	7,710	8,995	10,28	11,57
NaO	1,516	3,032	4,548	6,064	7,580	9,096	10,61	12,13	13,64

Ueber die Identität des künstlichen und des natürlichen Neurins;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe vor einiger Zeit **) die ersten Resultate meiner Versuche über das Neurin mitgeteilt, welches ich nach einem synthetischen Verfahren erhalten habe, indem ich Trimethylamin auf einfach-chlorwasserstoffsäures Glycol einwirken liefs. Das chlorwasserstoffsäure Salz des Trimethyloxäthylammoniums, welches auf diese Weise erhalten wird ***), schien mir mit dem chlorwasserstoffsäuren Salze des Neurins identisch zu sein, welches mit dem aus Gehirn dargestellten Neurin bereitet war. Ich habe das eine Salz wie das andere in langen zerfließlichen Nadeln erhalten, indem ich das trockene Salz in wasserfreiem Alkohol löste und vorsichtig eine Schichte wasserfreien Aethers auf die mäfsig concentrirte alkoholische Lösung gofs. Das chlorwasserstoffsäure Salz des natürlichen Neurins war aus dem Goldchlorid-Doppelsalze mittelst Schwefelwasserstoffs abgeschieden; die vom Schwefelgold befreite Flüssigkeit war erst im Wasserbade, dann im leeren Raume eingedampft werden.

Das Platinchlorid-Doppelsalz des Trimethyloxäthylammoniums ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Löst man den mittelst Alkohol hervorgebrachten Niederschlag

*) Compt. rend. LXVI, 772.

**) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 116.

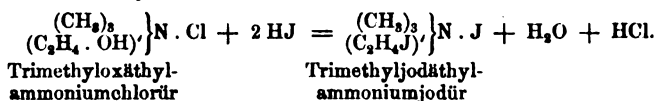
***) Ich gebe hier eine Analyse dieses Salzes, welches eine Temperatur von 180° ohne merkliche Zersetzung verträgt :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	42,67	42,70
Wasserstoff	10,28	10,67.

wieder in Wasser auf und überläßt die Lösung dem freiwilligen Verdunsten, so scheiden sich prächtige orangerothe klinorhombische Prismen aus, welche man sehr gut ausgebildet und von beträchtlicher Gröfse erhalten kann.

Ich habe das aus dem reinen Goldchlorid-Doppelsalz dargestellte chlorwasserstoffsäure Salz des natürlichen Neurins zu Platinchlorid-Doppelsalz umgewandelt und Krystalle erhalten, welche mit den eben besprochenen nach der Form, der Löslichkeit in Wasser und der Unlöslichkeit in Alkohol vollkommen identisch waren. Die Identität der Form wurde durch genaue Messungen constatirt, welche Friedel nächstens veröffentlichen wird *).

Unter den von Baeyer für das chlorwasserstoffsäure Salz des Neurins angegebenen Eigenschaften ist eine der charakteristischsten die Reduction desselben durch Jodwasserstoffsäure. Die Oxäthylbase **) wandelt sich hierbei zu einer Jodäthylbase um :



Das auf diese Art gebildete Trimethyljodäthylammoniumjodür ist wenig löslich in kaltem Wasser und scheidet sich aus seiner Lösung in siedendem Wasser in prächtigen Krystallen aus. Ich habe es in reichlicher Menge aus dem

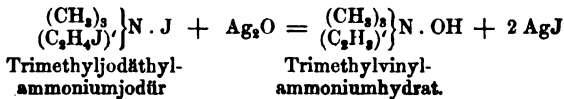
*) Ich habe bereits eine Bestimmung des Plattingehaltes des Platinchlorid-Doppelsalzes des Trimethyloxäthylammoniums veröffentlicht. Ich lasse hier eine vollständige Analyse dieses schönen Salzes folgen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	19,04	19,41
Wasserstoff	4,62	4,53
Platin	31,88	31,87.

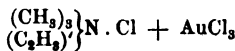
**) Die Hydroxäthylengruppe $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ ist hier abgekürzt als Oxäthyl bezeichnet.

chlorwasserstoffsäuren Salze des künstlichen Neurins *) erhalten, durch Reduction desselben mittelst Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Phosphor und bei 140°.

Durch Kochen mit Wasser und Silberoxyd wird das Jodür der jodäthylirten Base bekanntlich zu dem Hydrate der entsprechenden Vinylbase umgewandelt :



Ich habe das Zutreffen dieser Reaction, welche Baeyer für das natürliche Neurin angegeben hat, bei Anstellung des Versuches mit der von dem künstlichen Neurin aus dargestellten Jodverbindung bestätigt gefunden. Neutralisirt man das aus der Einwirkung des Silberoxydes auf diese Jodverbindung resultirende Hydrat mit Chlorwasserstoffsäure und setzt dann Goldchlorid zu, so bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher in siedendem Wasser löslich ist und bei dem Erkalten dieser Lösung sich in kleinen Krystallen ausscheidet, die die Zusammensetzung des Goldchlorid-Doppelsalzes des Trimethylvinylammoniums ergaben **), nämlich die der Formel :



entsprechende.

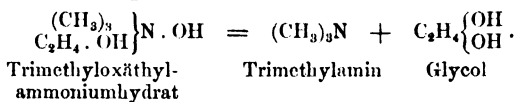
*) Ich gebe hier eine Analyse dieser Verbindung :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	17,78	17,59
Wasserstoff	4,13	3,81.

***) Die Zusammensetzung ergab sich :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	13,81	14,18
Wasserstoff	3,02	2,8
Gold	46,61	46,3.

Die verdünnte Lösung des Trimethyloxäthylammoniumhydrates (des freien Neurins) kann zum Kochen erhitzt werden, ohne sich bemerklich zu zersetzen. Anders aber verhält sich die concentrirte Lösung; sie entwickelt bei dem Sieden Trimethylamin, wie dieß für das natürliche Neurin angegeben worden ist. Dieses ist jedoch nicht das einzige Product dieser Zersetzung. Läßt man den Kolben erkalten, in welchem die Lösung vollständig eingedampft worden war und in welchem sich kein Neurin mehr befindet, so condensirt sich eine kleine Menge einer dicken, schwach braun gefärbten Flüssigkeit. Dieser Körper kocht erst bei hoher Temperatur. Ich habe aus ihm eine kleine Menge einer oberhalb 190° siedenden Flüssigkeit isolirt, welche die Eigenschaften des Glycols zeigte. Mit festem Kalihydrat erhitzt entwickelte dieser Körper nämlich reines Wasserstoffgas; durch Salpetersäure wurde er mit Lebhaftigkeit oxydirt. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich leicht. Das Trimethyloxäthylammoniumhydrat kann durch Hitze zu Trimethylamin und Glycol gespalten werden :



Diese Reaction giebt das erste Beispiel ab für eine Bildung des Glycols aus einem natürlich vorkommenden Producte.

Ich glaube jedoch nicht, daß sie so einfach vor sich geht, wie dieß die vorbergehende Gleichung ausdrückt. Sie kann zu gleicher Zeit eine gewisse Menge Aethylenoxyd entstehen lassen. Ich habe in der That constatirt, daß die dicke Flüssigkeit, deren ich oben erwähnte, bei der Siedetemperatur des Glycols nicht vollständig übergeht, sondern daß die letzten Portionen erst oberhalb 200° überdestilliren, wie wenn dem Glycol eine geringe Menge von Polyäthylenalkoholen beigemennt wäre. Bekanntlich wandelt sich das

Glycol durch Fixirung von Aethylenoxyd zu Polyäthylenalkoholen um.

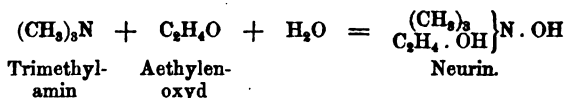
Andererseits ist das Trimethylamin nicht das einzige Product, welches sich in dem während des Siedens der Neurinlösung condensirenden Wasser gelöst findet. Läßt man die destillirte Flüssigkeit sieden, so dafs der größte Theil derselben verdampft, so kann man leicht das Trimethylamin austreiben und dasselbe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure condensiren. Es bleibt dann eine Flüssigkeit rückständig, welche mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und mit Goldchlorid versetzt den für das Neurin charakteristischen gelben Niederschlag giebt.

Es schien mir, als ob das Neurin hier durch die Eijnwirkung des Aethylenoxyds auf das Trimethylamin wieder gebildet würde, denn man kann unmöglich annehmen, dafs eine solche Ammoniumbase, wie das Neurin, unverändert überdestilliren könne.

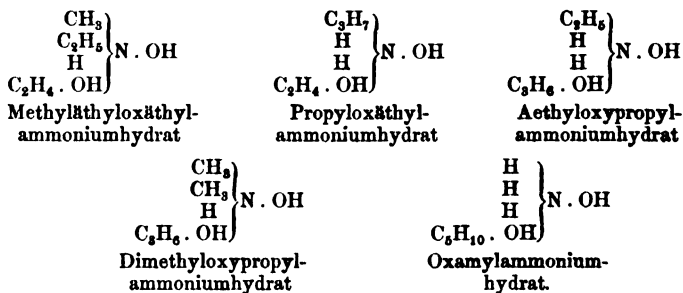
Dieses führte mich dazu, eine neue Synthese des Neurins zu versuchen. Ich schlofs in einen Kolben eine concentrirte Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxyd ein und liefs das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Bis zu dem anderen Tage war die Flüssigkeit dicklich geworden und der Geruch des Trimethylamins gänzlich verschwunden. Nach dem Neutralisiren der stark alkalischen Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von Goldchlorid der charakteristische gelbe, aus dem Goldchlorid-Doppelsalz des Neurins bestehende Niederschlag aus *).

Bei dieser Reaction bildet sich das Neurin direct durch das Zusammenfügen der Elemente des Trimethylamins, des Aethylenoxyds und des Wassers :

*) Er gab bei der Analyse 44,28 pC. Gold, während sich 44,45 berechnen.



Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche scheinen mir alle Zweifel bezüglich der Identität des künstlichen und des natürlichen Neurins zu beseitigen. Die in meiner vorhergehenden Mittheilung offen gehaltene Frage, ob hier Isomerie vorliege, ist also jetzt beantwortet. Ich füge hinzu, dafs das Offenhalten dieser Frage nothwendig war, da sich theoretisch die Existenz einer grossen Zahl von Basen voraussehen läfst, welche mit dem Neurin isomer sind. Die folgenden Formeln geben die Constitution einiger dieser Basen an :



Von diesen Basen habe ich die letzte darzustellen gesucht, indem ich einfach-chlorwasserstoffsäures Amylglycol auf Ammoniak einwirken liess. Ich habe ein krystallisiertes Platinchlorid-Doppelsalz erhalten, welches vollständig von dem Platinchlorid-Doppelsalze des Neurins verschieden ist und die Zusammensetzung der entsprechenden Vinylbase zu besitzen scheint.

Ich habe auch eine dem Neurin homologe Verbindung erhalten, indem ich Triäthylamin auf Glycol-Chlorhydrin einwirken liess. Ich werde diese Körper bald in einer weiteren Mittheilung beschreiben.

Ueber Dissociation der Untersalpetersäure; von Privatdocent Dr. *Alex. Naumann.*

Nachfolgende Bemerkungen, welche sich vorzugsweise auf die Ergebnisse der neuerdings von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost *) ausgeführten Bestimmungen der Dampfdichte der Untersalpetersäure stützen, bezwecken den Nachweis, dafs das Molecul der Untersalpetersäure in Gasform bei niederer Temperatur als N_2O_4 aufzufassen ist und der Untersalpetersäuredampf bei steigender Temperatur eine bei etwa 140 bis 150° vollendete Dissociation in zwei Atomgruppen von der Zusammensetzung NO_2 erleidet.

A. Playfair und J. A. Wanklyn **) fanden die Dichten des Untersalpetersäuredampfs, indem bei Ausführung der Bestimmungen demselben unter Anwendung des von ihnen ***) beschriebenen Verfahrens Stickgas beigemischt war, bei 4,2° zu 2,588; bei 11,3° zu 2,645; bei 24,5° zu 2,520; bei 97,5° zu 1,783. Sie schlossen aus diesen Ergebnissen, dafs sowohl die durch die Formel NO_2 (welcher die Dampfdichte 1,589 entspricht), als auch die durch die Formel N_2O_4 (welcher die Dampfdichte 3,179 entspricht) ausgedrückte Substanz existire, und dafs beide bei Temperaturwechsel in einander übergehen; dafs bei 100° der sogenannte Untersalpetersäuredampf hauptsächlich aus NO_2 , bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich aus N_2O_4 bestehe.

R. Müller †) fand die Dichten des Untersalpetersäure-

*) Compt. rend. LXIV, 237; Instit. 1867, 49; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXVIII, 269; Zeitschr. Chem. 1867, 149.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXII, 249.

***) Daselbst CXXI, 102.

†) Daselbst CXXII, 15.

dampfs bei 28° zu 2,70; bei 32° zu 2,65; bei 52° zu 2,26; bei 70° zu 1,95; bei 79° zu 1,84 *). In Rücksicht auf diese Ergebnisse, sowie auf die von ihm untersuchten Reactionen der flüssigen Untersalpetersäure, bei welchen allen die beiden Atomgruppen $N\Theta$ und $N\Theta_2$ auftraten oder stets die durch $N_2\Theta_4$ ausgedrückte Untersalpetersäuremenge einwirkte, hat Müller für die flüssige Untersalpetersäure die rationelle Formel $\left. \begin{matrix} N\Theta_2 \\ N \end{matrix} \right\} \Theta$ aufgestellt, mithin das Molecul der flüssigen Untersalpetersäure durch die Formel $N_2\Theta_4$ ausgedrückt.

Nach Delafontaine **) zeigen die Versuche von H. Deville und Troost, dafs die Untersalpetersäure zwei Dampfdichten besitzt, von welchen die eine die Hälfte der anderen ist. Delafontaine weist noch besonders auf die Beobachtung beider hin, dafs der bei -10° kaum gelbe Untersalpetersäuredampf bei steigender Temperatur allmählig dunkler wird, bei 183° mehr schwarz als roth ist und selbst in dünnen Schichten das Licht kaum durchläfst.

Ich habe unter der Voraussetzung, dafs die bei hinreichend niedriger Temperatur als $N_2\Theta_4$ aufzufassende Untersalpetersäure bei höherer Temperatur eine theilweise mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung erleidet, wobei ein Molecul sich in deren zwei spaltet, aus der in nachfolgender Tabelle enthaltenen Versuchsreihe von H. Deville und Troost die den einzelnen Beobachtungstemperaturen und zugehörigen Dampfdichten entsprechenden Procenle der zersetzten Untersalpetersäuremoleculc berechnel nach der von

*) Es zeigen diese Zahlen grofse Uebereinstimmung mit denjenigen der unten verzeichneten, von H. Deville und Troost ausgeführten umfassenderen Versuchsreihe.

**) N. Arch. ph. nat. XXVIII, 271; Instit. 1867, 136.

mir *) früher entwickelten Formel $p = \frac{100(d - D)}{D}$, worin für d das der Untersalpetersäure = $N_2\Theta_4$ entsprechende theoretische spec. Gew. 3,179 und für D der Reihe nach die beobachteten Dampfdichten gesetzt wurden. Zugleich habe ich behufs Beurtheilung des Ganges der Zersetzung den je zwei aufeinander folgenden Temperaturen entsprechenden Zuwachs der Zersetzung auf eine Temperaturerhöhung von 10° bezogen unter der Annahme, daß zwischen diesen Temperaturgrenzen der Zuwachs der Zersetzung der Temperaturzunahme proportional sei.

Temperatur	Dampfdichte der Untersalpetersäure	Procente der Zersetzung	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
26,7 ^o	2,65	19,96	
35,4	2,53	25,65	6,5
39,8	2,46	29,23	8,1
49,6	2,27	40,04	11,0
60,2	2,08	52,84	12,1
70,0	1,92	65,57	13,0
80,6	1,80	76,61	10,4
90,0	1,72	84,83	8,8
100,1	1,68	89,23	4,4
111,3	1,65	92,67	3,1
121,5	1,62	96,23	3,5
135,0	1,60	98,69	1,8
154,0	1,58		
183,2	1,57		

Eine Betrachtung des in der letzten Verticalreihe vorstehender Tabelle sich darstellenden Ganges der Zersetzung der Untersalpetersäure $N_2\Theta_4$ ergibt — unter Berücksichtigung, daß bei dem nicht unbedeutenden Einfluß, welchen innerhalb der Fehlergrenzen liegende Schwankungen einer einzelnen Dampfdichte auf die Bestimmung des Betrags der Zersetzung ausüben, nur der Verlauf der Zersetzung im

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 344.

Ganzen als maßgebend zu betrachten ist — eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem, unter Zugrundelegung der auf dem Boden der mechanischen Wärmetheorie erwachsenen Moleculartheorie der Gase, früher von mir *) bezüglich des allgemeinen Verlaufs der Dissociation gasförmiger Körper abgeleiteten Ergebniss : „dafs die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zuwachse der Zersetzung von der Temperatur des Beginnes der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in ähnlicher Weise abnehmen.“ Diese Uebereinstimmung glaube ich für die Richtigkeit der der Berechnung der Tabelle zu Grunde liegenden Voraussetzung in Anspruch nehmen zu dürfen, dafs nämlich die Untersalpetersäure bei niedrigerer Temperatur als N_2O_4 aufzufassen sei und in höherer Temperatur eine theilweise bei steigender Temperatur zunehmende Zersetzung in zwei Molecule erleide. Nach dem ganzen Verhalten der Untersalpetersäure mufs man ferner schliessen, dafs bei der Spaltung des Moleculs N_2O_4 durch Hitze $NO_2 + NO_2$ gebildet wird. Die Untersalpetersäure wäre somit bei Temperaturen über 150° dem Quecksilber und Cadmium zu vergleichen, für welche im Dampfzustand das Atom zugleich das Molecul bildet. Für die Untersalpetersäure ist vollständige Spaltung erst oberhalb 150° eingetreten; theilweise Spaltung findet zwischen etwa -11° und 150° statt, wie sich aus den von mir **) früher abgeleiteten Beziehungen der Temperaturen des Beginnes und der Vollendung der Dissociation zu der eigentlichen Zersetzungstemperatur er-

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 366.

**) Dasselbet Suppl. V, 356.

giebt; unterhalb — 11° ist der Untersalpetersäuredampf als N_2O_4 zu betrachten.

H. Deville und Troost geben der Untersalpetersäure die Formel $N\Theta_2$ mit der Dampfdichte 1,589 und schreiben die Veränderlichkeit des Ausdehnungscoefficienten unterhalb 150° der Nähe des Condensationspunktes zu. Unerklärt bleibt aber dann, warum der Ausdehnungscoefficient anfänglich mit steigender Temperatur zunimmt, ein Maximum erreicht und dann für gleiche Temperaturerhebungen um immer weniger abnimmt, bis er den weiterhin constanten Werth 0,00367 erhält. Bei der Annahme einer Dissociation dagegen ist ein solches Verhalten des Ausdehnungscoefficienten eine nothwendige Folge des über den allgemeinen Verlauf der Dissociation oben Mitgetheilten, wonach die für gleiche Temperaturerhebungen zunehmenden Zuwachse der Zersetzung, und mit ihnen die Ausdehnung, bei der eigentlichen Zersetzungstemperatur, als welche früher *) die 50 Procente der Zersetzung zeigende Temperatur erkannt wurde und die für die Untersalpetersäure nach obiger Tabelle gegen 60° **) fällt, ein Maximum erreichen und von da ab bis

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 360.

**) Wenn Deville und Troost das Maximum der Ausdehnung gegen 50° finden, während nach obiger Tabelle das Maximum des Zersetzungsanzuwachses später eintritt, so hat dies seinen Grund darin, daß Deville und Troost die Ausdehnung auf das jedesmalige unmittelbar vorhergehende Volum beziehen, während der von mir berechnete Betrag der Zersetzung sich in Procenten der ursprünglichen Untersalpetersäuremenge ausdrückt. Außerdem ist zu bemerken, daß die von Deville und Troost in ihrer Abhandlung angegebenen Ausdehnungscoefficienten für zwei auf einander folgende Beobachtungstemperaturen theilweise nicht ganz genau den aufgeführten Volumina entsprechen, wenn auch die Abweichungen die dort gezogenen Schlüsse nicht beeinflussen. Ferner mag bei dieser Gelegenheit auch darauf aufmerksam gemacht

zur vollendeten Zersetzung allmählig wieder abnehmen, und wonach also allgemein das vorbeschriebene Verhalten des Ausdehnungscoëfficienten als ein Merkmal stattfindender Dissociation zu betrachten ist.

Nach Vorstehendem finden die Eigenschaften der Untersalpetersäure und insbesondere das Verhalten des Untersalpetersäuredampfs hinsichtlich seiner verschiedenen Temperaturen zugehörigen Dichten ihre einfache Erklärung in der Annahme, daß die Untersalpetersäure bei gewöhnlichem Druck zwischen den ungefähren Temperaturgrenzen — 11 und 150° eine Dissociation erleidet, wobei das Molecul von der Zusammensetzung N_2O_4 sich in zwei Atomgruppen von der Zusammensetzung NO_2 spaltet.

Ueber Chloranil; von J. Stenhouse*).

I.

Darstellung des Chloranils. — Das beste bis jetzt veröffentlichte Verfahren für die Darstellung von Chloranil ist

werden, daß in den von Deville und Troost zum Zweck der Berechnung der zwei auf einander folgenden Temperaturen entsprechenden Ausdehnungscoëfficienten aus vorliegenden Dampfdichten aufgestellten allgemeinen Formeln in dem Ausdruck für das Volum der Gewichtseinheit des Dampfes der auf die Ausdehnung des Glases sich beziehende Factor zu streichen und dem Ausdruck für den Ausdehnungscoëfficienten das anfängliche Volum als Divisor beizufügen ist.

*) Aus dem Journal of the Chemical Society, new series, VI, 141 mitgeteilt.

das von Hofmann *), welches darin besteht, eine siedend gesättigte wässerige Lösung von Phenol mit einem Gemische von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure zu dige- riren.

Wenn zu einer Lösung von chlorsaurem Kalium und Phenol in heissem Wasser eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure gesetzt wird, so wird die Lösung dunkelfarbig und trübe, und nach wenigen Minuten tritt eine lebhaft Reaction ein, unter Entwicklung stechender Dämpfe und Ausscheidung gelber krystallinischer Blättchen, welche jedoch durch eine beträchtliche Menge eines dunkelrothen Oeles verunreinigt sind. Diese Masse wird, wenn erkaltet, möglichst von Wasser befreit und zur Beseitigung des rothen Oeles mit heissem Weingeist ausgezogen. Die so erhaltenen blafgelben krystallinischen Blättchen bestehen aus dreifach-gechlortem Chinon, welchem 20 bis 25 pC. Chloranil beige- mengt sind. Durch wiederholte Behandlung mit kochendem Weingeist läßt sich das in dieser Flüssigkeit ziemlich lösliche dreifach-gechlorte Chinon entfernen und das Chloranil ziem- lich rein erhalten. Das auf diese Art ausgezogene dreifach-gechlorte Chinon enthält Chloranil, und obwohl ich mit sehr grossen Mengen arbeitete, habe ich es doch nie von anhängenden Spuren der letzteren Substanz frei erhalten können, weder durch Sublimation noch durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Benzol; aber nach dem sogleich Mitzutheilen- den ist es mir doch gelungen, es auf einem Umwege rein zu erhalten.

Nach zahlreichen Versuchen, um die vortheilhaftesten Verhältnisse für die Darstellung des Chloranils nach dem eben besprochenen Verfahren zu bestimmen, wurde folgen- der Proceß als der beste befunden : 3 Theile chlorsauren

*) Ann. Chem. Pharm. LII, 55.

Kaliums wurden in 70 Theilen siedenden Wassers gelöst, und 1 Theil Phenol zugesetzt. Dieses Gemische hatte in ein, etwa das zweifache Volum der Flüssigkeit fassendes irdenes Gefäß gegossen, die Temperatur von 90° C.; 14 Theile Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. wurden dann auf einmal hinzugesetzt und das Ganze gut umgerührt. Innerhalb weniger Minuten war die klare, bräunlichrothe Flüssigkeit trübe und sehr heifs, Chlor und ein stechender Dampf von sehr unangenehem und beständigem Geruch wurden unter heftigem Aufbrausen entwickelt, und Chloranil wurde in gelben Blättchen, verunreinigt mit dem oben erwähnten rothen Oele, ausgeschieden. Wird dieses mittelst einer grossen Menge siedenden Weingeistes ausgezogen, so bleibt das Chloranil ungelöst; aber selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure gelang es mir nie, mehr als 40 Theile Chloranil aus 100 Theilen Phenol zu erhalten. Doch schien es mir, als ob das dreifach-gechlorte Chinon und das chlorhaltige Oel, welche zwischen dem Phenol und dem Chloranil stehen, durch angemessene Behandlung in das letztere umgewandelt werden könnten; und da ich durch einen vorläufigen Versuch fand, dafs Chlorjod beide Körper rasch zu Chloranil umwandelt, beschlofs ich, diese Reaction zur Darstellung der letzteren Substanz zu benutzen.

Das oben erwähnte Gemische von rohem Chloranil, dreifach-gechlortem Chinon und rothem Oel, welches aus Phenol mittelst chlorsauren Kaliums und Chlorwasserstoffsäure erhalten war, wurde nach 12- bis 24 stündigem Stehen auf einem Filtrirtuche gesammelt, durch Auspressen möglichst von Wasser befreit, und mit einem gleichen Gewichte Wasser und etwa dem halben Gewichte Jod in einen Kolben gebracht. Auf diesen Kolben wurde ein Stopfen mit zwei Röhren gesetzt, deren eine als Condensationsröhre diente

und die andere zum Einleiten eines Stromes von Chlorgas in das Gemische, während das letztere in einem Paraffinbade erhitzt wurde. Der Chlorstrom, welcher zuerst sehr rasch absorbirt wurde, wurde so regulirt, dafs immer ein geringer Ueberschufs von Jod vorhanden war. Diefs liefs sich leicht an der violetten Farbe des Dampfes in dem Kolben erkennen. Nach 10 bis 12 Stunden, wo die Absorption des Chlors nur noch sehr langsam vor sich ging, wurde die Digestion unterbrochen, an die Stelle der Condensationsröhre eine umgebogene Kühlröhre aufgesetzt, und die Chlorjodlösung möglichst abdestillirt, wobei während des letzten Theiles dieser Operation ein mäfsiger Chlorstrom durch den Apparat geleitet wurde. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Wasser aufgeköcht, und die, von öliger Substanz nun fast freien gelben Blättchen mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, ausgepresst und wiederholt mit kleinen Mengen Weingeist ausgezogen. Das Product zeigte sich nun in der Form bräunlichgelber Blättchen und war leidlich reines Chloranil; sein Gewicht betrug beträchtlich viel mehr (das 1,25 fache), als das des angewendeten Phenols gewesen war.

Versuche wurden auch gemacht, das rothe Oel und das dreifach-gechlorte Chinon durch Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure, oder durch Digeriren mit Fünffach-Chlorantimon und Eisenchlorid in einem Strome von Chlorgas zu Chloranil umzuwandeln; aber diese Versuche gaben sehr wenig genügende Resultate, und kein besserer Erfolg wurde erzielt bei dem Durchleiten von Chlor durch die Lösung jener Körper in Vierfach-Chlorkohlenstoff, mit oder ohne Zusatz von Wasser.

Um das nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Chloranil zu reinigen, wurde 1 Theil desselben in 20 Theilen heifsen Benzols gelöst, die Lösung filtrirt und das überschüssige Benzol abdestillirt, bis in der heifsen Lösung Blätt-

chen sich abzuschneiden begannen; die Destillation wurde dann unterbrochen, und nach dem Erkalten das Chloranil auf einem Tuche gesammelt und stark ausgepresst. Durch eine oder zwei Krystallisationen wurde es so vollkommen rein erhalten. Es ist nöthig, dafs das Benzol mittelst Schwefelsäure gereinigt sei *), da sonst das Chloranil mit einer grossen Menge schwarzer harziger Substanz verunreinigt wird. Diefs ist ein besseres Verfahren zum Reinigen des Chloranils, als das Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, da dasselbe in dieser Flüssigkeit nur wenig löslich ist.

Die Analysen von Chloranil : I erhalten durch die Einwirkung von Chlorjod auf das dunkelrothe Oel, II dargestellt aus dreifach-gechlortem Chinon mit Spuren von Chloranil nach demselben Verfahren, ergaben :

	berechnet		gefunden	
			I	II
C ₆	72	29,26	—	—
Cl ₄	142	57,73	57,65	57,73
O ₂	32	13,01	—	—
	246	100,00.		

Als Phenol, welches vorher mit Schwefelsäure (nach gleichen Volumen) verbunden worden, in einer grossen Menge heissen Wassers gelöst und der Einwirkung von chloresurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure unterworfen wurde, bildete sich kein rothes Oel, aber die Ausbeute an Chloranil und dreifach-gechlortem Chinon war geringer, als bei gleicher Behandlung einer Lösung von reinem Phenol in Wasser.

Darstellung von Chloranil aus Pikrinsäure. — Als gleiche Theile Pikrinsäure und chloresures Kalium in 30 Theilen siedenden Wassers gelöst wurden, bildete sich eine beträchtliche Menge des schwerlöslichen pikrinsauren Kaliums,

*) Ann. Chem. Pharm. CXL, 284.

und der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure (7 Theilen) verursachte eine heftige Reaction; Chlorpikrin destillirte über und Chloranil blieb in der Retorte rückständig, dessen Gewicht etwa $\frac{1}{12}$ von dem der ursprünglich angewendeten Pikrinsäure betrug, also nur 12 pC. von der theoretisch sich berechnenden Menge. Es ist dieses Verfahren somit in keiner Weise ein vortheilhaftes.

Chloranil ist nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Aether, Chloroform und Erdöl.

Chlorhydranil. — Städeler stellte 1849 *) das Chlorhydranil in der Art dar, dafs er Chloranil mit wässeriger schwefliger Säure kochen liefs, bis die Farbe desselben sich nicht weiter veränderte. Er war der Ansicht, dafs Chlorhydranil das einzige Product dieser Reaction sei. Diefs war jedoch ein Irrthum, da ich bei sorgfältiger Wiederholung seines Verfahrens gefunden habe, dafs 100 Theile Chloranil nur 70 Theile Chlorhydranil, statt 101 Theilen desselben, gaben, und dafs das so erhaltene rohe Chlorhydranil eine braune Farbe besitzt, welche nur sehr schwierig zu beseitigen ist. Als ein viel besseres Verfahren, welches die theoretisch sich berechnende Menge farblosen Chlorhydranils in Einer Operation ergab, wurde das befunden, fein gepulvertes reines Chloranil mit mäfsig concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes gewöhnlichem Phosphor 30 bis 40 Minuten lang zu digeriren, das Product mit kaltem Wasser gut auszuwaschen und aus siedendem Alkohol (5 Theilen) umzukrystallisiren. Das so erhaltene Präparat war ganz farblos und stark glänzend. Es war jedoch noch mit Spuren von Phosphor verunreinigt, welche bei dem Aussetzen an die Luft bald oxydirt wurden, und die resultirende phosphorige Säure wurde durch Waschen mit kaltem Wasser

*) Ann. Chem. Pharm. LXIX, 327.

entfernt. Diese Verunreinigung kann auch durch Kochen mit wässrigem schwefelsaurem Kupfer und Umkrystallisiren beseitigt werden. Es ist nicht rathsam, an der Stelle von gewöhnlichem Phosphor bei diesem Verfahren amorphen anzuwenden, da dann die Krystalle etwas gefärbt sind.

Das Chlorhydranil, $C_6Cl_4O_2H_2$, ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Vierfach-Chlorkohlenstoff und Benzol, aber leicht löslich in Aether. Es löst sich in einer Lösung von kohlensaurem Natrium mit schöner grüner Farbe, welche sich rasch zu Braun umändert, und zu derselben Zeit werden einige grüne Nadeln ausgeschieden. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, oder besser mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, wird es leicht wieder zu Chloranil umgewandelt. Dieses Verfahren läßt sich zur Reinigung von rohem Chloranil anwenden, an Stelle des Krystallisirens aus Benzol.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Chloranil. Dreifach-gechlortes Hydrochinon. — Wenn auch Chlorhydranil das hauptsächlichste Product war, als ein Strom von schwefliger Säure durch siedendes, Chloranil suspendirt enthaltendes Wasser geleitet wurde, so wurden doch, wie bereits oben erwähnt, etwa 30 pC. des Chloranils zu anderen Verbindungen umgewandelt, welche, verunreinigt mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, in der wässrigen Lösung blieben.

Diese Lösung wurde mit kohlensaurem Blei (das vorher mit Wasser zu einem Rahm angerührt war) neutralisirt und filtrirt. Die Schwefelsäure wurde auf diese Art als schwefelsaures Blei entfernt, während das Bleichlorid zusammen mit einem organischen Bleisalz in Lösung blieb. Das Blei wurde aus dieser Lösung mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat im Wasserbad zur Trockne eingedampft, und der aus einer organischen Säure bestehende Rückstand der Sublimation unterworfen, was sich am Besten in der Art

ausführen liefs, dafs die Substanz in einem bedeckten Becherglase mittelst eines Paraffinbades auf 120 bis 130° C. erhitzt wurde, wobei glänzende Krystalle erhalten wurden. Diese wurden von anhängender Chlorwasserstoffsäure durch ein- oder zweimaliges Umsublimiren, oder durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und nachheriges Sublimiren gereinigt. Der Rückstand in dem Sublimationsgefäfs enthielt freie Schwefelsäure. Die Krystalle sind mäfsig löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Vierfach-Chlorkohlenstoff, und sehr löslich in Aether. Die Analyse ergab Resultate, welche der Formel $C_6Cl_3H_3O_2$ entsprechen :

	berechnet		gefunden		
C_6	72	33,72	33,59	33,70	—
Cl_3	106,5	49,89	—	—	49,75
H_3	3	1,41	1,45	1,45	—
O_2	32	14,98	—	—	—
	213,5	100,00.			

Man ersieht aus diesen Resultaten, dafs das krystallinische Sublimat die Zusammensetzung des dreifach-gechlorten Hydrochinons, $C_6Cl_3H_3O_2$, besitzt. Auch die Eigenschaften stimmten mit den für diese Substanz von Städeler *) angegebenen überein.

Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer warmen Lösung dieser Krystalle wurde ein weifser Niederschlag gebildet, welcher 50 pC. Silber enthielt. Derselbe scheint jedoch ein Gemenge einer Silberverbindung mit dreifach-gechlortem Chinon zu sein.

Salpetersäure wirkte auf dreifach-gechlortes Hydrochinon energisch ein, wobei rothe Dämpfe sich entwickelten, Chlorpikrin überdestillirte und die Lösung bei dem Erkalten gelbe Krystalle absetzte, von welchen noch eine weitere

*) Ann. Chem. Pharm. LXIX, 322.

Menge auf Zusatz von Wasser erhalten wurde. Dieselben wurden mit Wasser gut abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Wie sich erwarten liefs, ergab die Analyse für dieses Product die Zusammensetzung des dreifach-gechlorten Chinons, $C_6Cl_3HO_2$:

	berechnet		gefunden
C_6	72	34,04	33,88
Cl_3	106,5	50,36	—
H	1	0,47	0,55
O_2	32	15,13	—
	211,5	100,00.	

Die Entfernung des Chlors aus dem Chloranil mittelst schwefliger Säure und die Bildung von dreifach-gechlortem Chinon aus den resultirenden Producten bietet viel Interesse, da sich hierauf wahrscheinlich ein Verfahren gründen läfst, zweifach- und einfach-gechlortes Chinon im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten, was Städeler durch die von ihm angewendeten Mittel, nämlich fractionirte Krystallisation, nicht erreichen konnte.

Die Substanz, aus welcher das dreifach-gechlorte Hydrochinon durch Sublimation erhalten wurde, scheint eine gepaarte Säure zu sein, aber es ist mir bisher nicht gelungen, sie oder eines ihrer Salze in einem für die Analyse genügend reinen Zustande zu erhalten. Sie ist außerordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und krystallisirt aus dem letzteren in grossen Prismen.

Dreifach-gechlortes Chinon. — Wenn es mir auch, wie bereits angegeben, nicht gelang, durch Krystallisation oder durch Sublimation das dreifach-gechlorte Chinon frei von Chloranil zu erhalten, so bot doch die Erkenntnifs, wie die Wasserstoff-Verbindungen dieser Körper leicht von einander geschieden werden können, eine Methode, grofse Quantitäten dreifach-gechlorten Chinons im reinen Zustande zu erhalten.

Dieses ist um so wichtiger, als Städeler, welcher diesen Körper entdeckte, ihn nicht in einer zur Analyse genügenden Menge erhielt.

Die bei der Darstellung des Chloranils nach dem in dem ersten Theile der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verfahren erhaltene rohe Masse wurde 3- bis 4 mal mit kleinen Mengen siedenden Alkohols behandelt, um das rothe Oel zu beseitigen, und dann mit einer beträchtlichen Menge (dem 6 fachen Gewicht) desselben Lösungsmittels ausgezogen. Die Flüssigkeit wurde heiß filtrirt; das bei dem Erkalten derselben auskrystallisirende unreine dreifach-gechlorte Chinon gesammelt, und die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit noch einmal mit dem auf dem Filter gebliebenen ungelösten Theile aufgekocht. Auf diese Art wurde das ursprüngliche Gemische in drei Theile zerlegt: I. das rothe Oel, welches durch Behandeln mit einer Lösung von Chlorjod zu Chloranil umgewandelt werden konnte; II. den in Weingeist fast unlöslichen Theil, welcher aus beinahe reinem Chloranil bestand; und III. das rohe dreifach-gechlorte Chinon, welches jedoch noch eine beträchtliche Menge Chloranil zurückhielt. — Um die letzteren beiden Substanzen von einander zu trennen, wurde dieser Theil III in kleinen Portionen nach und nach siedender mäfsig concentrirter Jodwasserstoffsäure zugesetzt, welche einige Stücke Phosphor enthielt. Das Chloranil und das dreifach-gechlorte Chinon wurden auf diese Art zu Chlorhydranil und dreifach-gechlortem Hydrochinon umgewandelt, welches letztere als ein Oel zu Boden sank, und bei dem Erkalten krystallisirte noch eine beträchtliche weitere Menge von dreifach-gechlortem Hydrochinon aus. Dieses wurde dann gesammelt, etwas mit kaltem Wasser gewaschen, mit Weingeist gekocht und von dem ungelösten Phosphor abfiltrirt. Die Lösung wurde bei gelinder Hitze zur Trockne abgedampft, und der

Rückstand der Luft ausgesetzt, bis der darin enthaltene Phosphor oxydirt war. Die weisse krystallinische Masse wurde dann gepulvert und in einem, in einem Paraffinbad auf 120 bis 130° erhitzten Glasgefäße der Sublimation unterworfen. Das dreifach-gechlorte Hydrochinon sublimirte in glänzenden Tafeln, während das Chlorhydranil rückständig blieb, welches bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist. Nach 1- bis 2 maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser (10 Theilen) wurde es vollkommen rein befunden, wie auch aus den Resultaten der nachstehenden Analyse hervorgeht :

	berechnet		gefunden
C ₆	72	33,72	33,81
Cl ₃	106,5	49,89	—
H ₃	3	1,41	1,70
O ₂	32	14,89	—
	213,5	100,00.	

Manchmal schied die wässerige Lösung selbst bei tagelangem Stehen keine Krystalle aus, aber der Zusatz einiger Krystalle oder das Eintauchen des Gefäßes in eine Kältemischung liefs die Lösung zu einer Masse von Krystallnadeln erstarren. — Das dreifach-gechlorte Hydrochinon braucht bei 15° C. 160 Theile Wasser zur Lösung.

Da das dreifach-gechlorte Chinon bei dem Digeriren mit starker Salpetersäure unter Bildung von Chlorpikrin und Entwicklung von Kohlensäure und salpetrigen Dämpfen langsam zersetzt wird, fand ich es rathsam, die Umwandlung des dreifach-gechlorten Hydrochinons zu dreifach-gechlortem Chinon in der Art zu bewirken, dafs das erstere in heissem, mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser gelöst und dann eine Lösung von saurem chromsaurem Kalium zugesetzt wurde, wo das dreifach-gechlorte Chinon sich im krystallinischen Zustande ausschied.

Dreifach-gechlortes und einfach-gebromtes Chinon. — Werden dreifach-gechlortes Chinon und Brom einige Stunden lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120 bis 130° C. erhitzt, so entweicht bei dem nachherigen Oeffnen der Röhre beträchtlich viel Bromwasserstoffsäure, und das Rückständige ist nach dem Waschen mit Wasser sehr wenig löslich in heißem Alkohol, aus welchem es in gelben Tafeln, ähnlich wie Chloranil auskrystallisirt. Das Product enthält Brom; bei 100° C. getrocknet ergab es bei der Analyse Zahlen, welche zeigen, daß es dreifach-gechlortes und einfach-gebromtes Chinon, $C_6Cl_3BrO_2$, ist. Es ergab 24,71 pC. Kohlenstoff und nur 0,13 pC. Wasserstoff; nach der eben angegebenen Formel berechnen sich 24,78 pC. Kohlenstoff.

Dreifach-gechlortes und einfach-gebromtes Hydrochinon, $C_6Cl_3BrO_2H_2$. — Bei dem Digeriren der vorstehend beschriebenen Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, wie bei der Darstellung des Chlorhydranils aus Chloranil, wurde die eben genannte Verbindung $C_6Cl_3BrO_2H_2$ gebildet. Sie war sehr löslich in Alkohol, aus welcher Lösung sie in langen Prismen krystallisirte, und sie wurde durch Kochen mit Salpetersäure leicht wieder zu der Verbindung $C_6Cl_3BrO_2$ umgewandelt.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen wurden für mich durch meinen Assistenten, Herrn C. E. Groves, ausgeführt.

Ueber die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäure-Aethyläther;

von *W. Lossen*.

Bei der Reduction des Salpetersäure-Aethyläthers durch Zinn und Salzsäure entsteht, wie ich bereits früher *) vorläufig mitgetheilt habe, neben Salmiak ein Körper von der Zusammensetzung NH_3OHCl , das salzsaure Salz einer Base NH_3O , welche ich Hydroxylamin genannt habe. Bei Wiederholung meiner Versuche habe ich beobachtet, dafs ausserdem auch noch kohlenstoffhaltige Producte gebildet werden; freilich ist deren Quantität — wenigstens bei der bisher eingeschlagenen Darstellungsmethode — eine sehr geringe im Verhältnifs zur Quantität des gebildeten Ammoniak- und Hydroxylaminsalzes. Genauer untersucht habe ich bis jetzt nur eines dieser kohlenstoffhaltigen Producte; dasselbe ist eine Base $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O}$, hat also die Zusammensetzung eines zweifach-äthylirten Hydroxylamins. Ich will im Nachstehenden zuerst die Darstellung der genannten Körper, dann letztere selbst beschreiben.

*Darstellung von Salpetersäureäther **).*

Nur reine Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., welche vorher mit salpetersaurem Harnstoff (15 Grm. auf 1 Liter) bis zum lebhaften Kochen erhitzt und dann wieder abgekühlt wurde, kommt zur Verwendung. 400 Grm. dieser Säure werden mit 300 Grm. käuflichem absolutem Alkohol gemischt, der Mischung 100 Grm. salpetersaurer Harnstoff zugesetzt und aus einer tubulirten Retorte destillirt; sobald

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, I, 551.

**) Vgl. Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 43.

etwa die Hälfte bis zwei Drittel abdestillirt sind, setzt man in die Tubulatur einen mit Hahn versehenen Trichter, der wiederum eine frisch bereitete Mischung von 400 Grm. Salpetersäure mit 300 Grm. Alkohol enthält, und läßt dieses Gemisch in dem Mafse in die Retorte tropfen, als deren Inhalt abdestillirt. Der Trichter wird jedesmal, wenn er leer geworden ist, mit neuer, frisch bereiteter Mischung aufgefüllt. So erhält man leicht in einem Tage mehrere Pfunde Salpetersäureäther. Der Retorteninhalt kann auch über Nacht erkalten und am folgenden Tage frisch angeheizt werden. Die ursprünglich zugesetzten 100 Grm. salpetersaurer Harnstoff reichen für 10 bis 15 Pfd. Aether aus; allmählig wird er indessen doch verbraucht, und wenn man nicht nach einigen Tagen neue Mengen zusetzt, so tritt es ein, daß der Inhalt der Retorte unter lebhafter Bildung von rothen Dämpfen und völliger Zerstörung des etwa noch vorhandenen Harnstoffs zersetzt wird. — Der Salpetersäureäther wird nach dem Waschen mit Wasser direct verwendet.

Reduction des Salpetersäureäthers.

Bisher habe ich stets die nämliche Methode der Reduction des Salpetersäureäthers und der Gewinnung der dabei entstehenden Basen angewendet, und dabei hauptsächlich eine möglichst günstige Ausbeute an Hydroxylaminsalz zu erzielen gesucht; die kohlenstoffhaltigen Körper wurden nur als Nebenproducte gewonnen. Mehrere große Kolben werden mit je 120 Grm. Salpetersäureäther, 400 Grm. granulirtem Zinn, 800 bis 1000 CC. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und deren dreifachem Volum Wasser beschickt. Bald tritt von selbst Reaction ein, die man durch Umschütteln befördert und ohne äußere Erwärmung sich vollenden läßt. Der Inhalt sämtlicher Kolben wird dann zusammengegossen, mit mindestens dem gleichen Volum Wasser verdünnt, das

Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat vom Schwefelzinn Anfangs über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad eingedampft. Zuerst krystallisirt Salmiak, häufig auch eine Verbindung von Salmiak mit Chlorzinn, da das Zinn nur sehr schwierig vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt wird; bei größeren Quantitäten entfernt man am Besten die ersten Krystallisationen. Bei weiterem Eindampfen erhält man ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem Hydroxylamin; die letzten Mutterlaugen enthalten die kohlenstoffhaltigen Producte, daneben Eisenchlorid und Chloride anderer, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbarer Metalle, die aus der Salzsäure, dem Zinn oder dem Wasser stammen. Wendet man rohe Salzsäure an, so häufen sich aus den sehr großen Quantitäten derselben in der letzten Mutterlauge die Verunreinigungen sehr reichlich an; ich wende daher käufliche reine Salzsäure an; es finden sich in den letzten Mutterlaugen trotzdem ziemliche Quantitäten von Metallchloriden, namentlich von Eisenchlorid. Am Besten rührt man die nach möglichst weitem Eindampfen erhaltene Salzmasse von Salmiak und salzsaurem Hydroxylamin vor der weiteren Verarbeitung mit möglichst wenig kaltem absolutem Alkohol an, läßt die Mutterlauge abtropfen und verdrängt die letzten Reste derselben durch absoluten Alkohol. Das Gemisch von Salmiak und salzsaurem Hydroxylamin wird dann mit käuflichem absolutem Alkohol bis zur völligen Lösung des Hydroxylaminsalzes ausgekocht, und die filtrirte Lösung noch heiß mit Platinchlorid bis zur völligen Abscheidung des Salmiaks versetzt; das salzsaure Hydroxylamin wird nicht durch Platinchlorid gefällt, krystallisirt daher aus dem Filtrat vom Platinsalmiak entweder direct beim Erkalten oder nach einigem Eindampfen. Die erste Krystallisation ist meist fast ganz rein; die späteren, durch Abdampfen

der Mutterlauge gewonnenen Krystallisationen müssen durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Bei einigen Versuchen zur Ermittlung der Verhältnisse, unter welchen die Ausbeute an salzsaurem Hydroxylamin am Größten ist, wurden stets 400 Grm. Zinn und 120 Grm. Salpetersäureäther angewendet; die Quantitäten der Salzsäure und des Wassers wechselten. Das am Ende der Reaction nicht aufgelöste Zinn und das entstandene Hydroxylaminsalz wurden gewogen. Folgende Zusammenstellung enthält die Resultate der bemerkenswerthesten Versuche :

Angewandt :				Nicht aufgelöstes Zinn	Gebildetes Hydroxylaminsalz
Salpetersäureäther	Zinn	Salzsäure von 1,19 spec. Gew.	Wasser		
120 Grm.	400 Grm.	1000 CC.	3750 CC.	135 Grm.	43 Grm.
120 "	400 "	1000 "	3000 "	123 "	47 "
120 "	400 "	1000 "	2000 "	120 "	32,5 "
120 "	400 "	750 "	2250 "	156 "	44 "
120 "	400 "	666 "	2000 "	166 "	41 "

Daraus ergibt sich, dafs die Salzsäure von 1,19 spec. Gew. etwa mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt werden mufs, und dafs auf 120 Grm. Salpetersäureäther 800 bis 1000 CC. anzuwenden sind. Das gebildete Hydroxylaminsalz wurde bei diesen Versuchen nicht vollständig gereinigt, da es nur auf eine Vergleichung der Versuche untereinander ankam und deshalb das Salz nur bei den verschiedenen Versuchen annähernd gleich rein sein mufste. Ich bemerke indessen, dafs in der Regel die erste Krystallisation, welche die Hälfte bis Zweidrittel des Ganzen betrug, fast ganz rein war. Die letzten Reste sind auch aus den Mutterlauge nicht zu gewinnen, und so werden die gefundenen Zahlen doch sehr annähernd richtige sein; ich werde später auf dieselben zurückkommen.

Die bei der Reduction des Salpetersäureäthers entstehenden kohlenstoffhaltigen Körper finden sich in der

Mutterlauge vom salzsauren Hydroxylamin und Salmiak. Hat man letztere vor ihrer Trennung von einander mit kaltem absolutem Alkohol ausgelaugt, so enthält diese Lauge neben den kohlenstoffhaltigen Körpern und Metallchloriden noch etwas salzsaures Hydroxylamin und etwas Salmiak; hat man dagegen Salmiak und salzsaures Hydroxylamin sammt der letzten Mutterlauge in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid behandelt, so finden sich die kohlenstoffhaltigen Körper in den letzten Mutterlauge des Filtrats vom Platinsalmiak, auch hier begleitet von Metallchloriden, etwas salzsaurem Hydroxylamin und vielleicht einem Ueberschuss von Platinchlorid. Zur Auffindung und Gewinnung der kohlenstoffhaltigen Körper wurde eine wie die andere Mutterlauge auf die nämliche Weise behandelt. Sie wurde mit Wasser stark verdünnt, mäßig erwärmt und dann durch kohlenstoffsaures Natrium die schweren Metalle ausgefällt. Das Filtrat von dem Niederschlag wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, wieder eingeeengt, das mit harzartigen Verunreinigungen auskrystallisirende Kochsalz so viel als möglich entfernt, die schliesslich auf dem Wasserbad ganz eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgezogen, nochmals auf dem Wasserbad eingedampft und nochmals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen der letzteren Lösung hinterblieb ein Syrup, aus welchem sich auch bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure nur wenige Krystalle abschieden, die sich als salzsaures Hydroxylamin erwiesen. Die Hauptmenge des Syrups löste sich mit der größten Leichtigkeit wieder in vollkommen absolutem Alkohol, Aether schied aus dieser Lösung wieder nur einen halbflüssigen Syrup und höchstens noch einige Kryställchen von Hydroxylaminsalz aus. Der Syrup wurde daher in Wasser gelöst, in einem kleinen Bruchtheil der Flüssigkeit

der Salzsäuregehalt bestimmt und dann die ganze Flüssigkeit mit einer der darin enthaltenen Salzsäure äquivalenten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Auch das so erhaltene Sulfat war syrupartig und löste sich zum größten Theil in absolutem Alkohol; der ungelöste Theil war wenigstens theilweise anorganischer Natur. Letzteres erklärt sich leicht daraus, dafs bei der Fällung mit kohlensaurem Natrium manche kohlensaure Salze, wie z. B. das kohlensaure Calcium, nicht vollständig niederfallen, wenn man, wie in unserem Fall, das Kochen der Lösung vermeiden mufs. Der in Alkohol gelöste Theil des Sulfats wurde mit einer der darin enthaltenen Schwefelsäure äquivalenten Menge Oxalsäure versetzt und dann die Schwefelsäure durch Baryumhydrat ausgefällt. Das Filtrat wurde im Wasserbad abgedampft und dann mit etwas absolutem Alkohol vermischt. Beim Erkalten und ruhigem Stehen setzten sich Krystallmassen ab, oft noch stark verunreinigt durch dunkle amorphe Substanzen. Sie wurden nach einigen Tagen herausgenommen, mit absolutem Alkohol gewaschen, zwischen Papier ausgeprefst, in wenig Wasser gelöst, die erkaltete, von den Verunreinigungen abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, und die rückständige Krystallmasse aus kochendem, beinahe absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie löst sich darin zwar schwierig, aber fast vollständig, und beim Erkalten krystallisirt ein Gemisch mehrerer Oxalate, auf deren Trennung ich weiter unten zurückkomme. Die erste Mutterlauge von den unreinen Oxalaten setzte meist nach einiger Zeit oder nach erneutem Abdampfen, wobei es vortheilhaft erschien, noch etwas Oxalsäure zuzusetzen, neue Krystallrinden ab; schliesslich blieb aber immer noch ein unkrystallisirter Syrup, den ich noch nicht näher untersucht habe.

Hydroxylaminsalze und Hydroxylamin.

Ich habe weder Hydroxylamin noch Hydroxylammoniumhydrat dargestellt, kann auch noch nicht sagen, ob sich ein Weg auffinden läßt, sie darzustellen. Lösungen des Hydroxylamins dagegen lassen sich leicht erhalten. Ehe ich auf deren Reaction eingehe, will ich einige Hydroxylaminsalze beschreiben. Alle Salze zersetzen sich in höherer Temperatur unter stürmischer Gasentwicklung. Alle bisher untersuchten Salze sind krystallwasserfrei.

Salzsaures Hydroxylamin, NH_2OHCl . — Krystallisirt aus heifs gesättigter alkoholischer Lösung in langen Spießsen oder Prismen, bisweilen auch in dünnen fächerartigen Blättern, aus wässeriger Lösung dagegen in tafelförmigen Krystallen; kleine, aber nach den verschiedenen Dimensionen gleichmäfsig ausgebildete Krystalle bilden sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol. Der Güte des Herrn Prof. V. v. Lang verdanke ich die nähere krystallographische Bestimmung dieses Salzes, sowie des Sulfats und Oxalats, und spreche ich demselben meinen verbindlichsten Dank für seine Bemühung aus.

Krystallsystem : monoklinisch.

$$a : b : c = 1,0058 : 1 : 0,6626.$$

$$a c = 102^{\circ}44'.$$

Beobachtete Formen : 100, 001, 110, 011, 121, 321, $\bar{1}21$.

	berechnet	beobachtet
100 . 001	= 87°16'	87°16'
• 110 . 100	= 45°8'	45°8'
110 . 001	= 88°4'	—
011 . 100	= 88°30'	—
011 . 001	= 33°30'	33°30'
(110 . 01 $\bar{1}$	= 68°43'	69°10'
110 . 12 $\bar{1}$	= 41°15'	40°
12 $\bar{1}$. 01 $\bar{1}$	= 27°28'	28 $\frac{1}{2}$ °
321 . 110	= 26°4'	26°40'

	berechnet	beobachtet
$\bar{1}21 \cdot \bar{1}00$	$= 66^{\circ}59'$	—
$121 \cdot 100$	$= 66^{\circ}55'$	$66^{\circ}50'$
$321 \cdot 100$	$= 39^{\circ}9'$	—
$121 \cdot \bar{1}21$	$= 46^{\circ}6'$	$44\frac{1}{2}^{\circ}$
$121 \cdot \bar{1}2\bar{1}$	$= 84^{\circ}44'$	$84^{\circ}0'$
$321 \cdot \bar{3}2\bar{1}$	$= 119^{\circ}42'$	—
$\bar{1}21 \cdot 12\bar{1}$	$= 97^{\circ}2'$	—

Die durch langsames Verdunsten alkoholischer Lösung erhaltenen kleinen Krystalle zeigen sämtliche angegebenen Formen bis auf $\{121\}$ und zwar in ziemlich gleichförmiger Entwicklung. Die aus wässeriger Lösung dargestellten Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen $\{100\}$; außerdem wurden an ihnen die Formen $\{001\}$, $\{110\}$, $\{121\}$ und $\{\bar{1}21\}$ beobachtet. Die aus heifs gesättigter alkoholischer Lösung dargestellten Krystalle sind dagegen prismatisch, indem die Flächen $\{100\}$ und $\{001\}$ nach der Symmetrieaxe verlängert sind; sonst wurden nur noch die Flächen $\{110\}$ und $\{011\}$ an letzteren Krystallen beobachtet.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht und unter starker Temperaturerniedrigung löslich, und bildet, wie auch manche andere Hydroxylaminsalze, sehr leicht übersättigte Lösungen. Ganz trocken wird es von absolutem Alkohol ziemlich schwer gelöst, durch Aether aus dieser Lösung ausgefällt. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz erfährt bei 110 bis 120° keine Gewichtsabnahme; es schmilzt bei circa 151° und zersetzt sich dann plötzlich sehr lebhaft unter Bildung von Wasser, Salzsäure, Salmiak und Stickstoff; vielleicht enthalten die Gase auch etwas Stickoxydul. — Bei der Analyse dieses, wie der folgenden Salze hat man besonders auf die plötzliche lebhaft Zersetzung bei verhältnißmäfsig niedriger Temperatur Rücksicht zu nehmen. Die Stickstoffbestimmungen

können nur nach der Dumas'schen Methode ausgeführt werden; dabei darf das salzsaure Hydroxylamin nicht mit Kupferoxyd gemischt werden, weil ein inniges Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und trockenem Kupferoxyd schon in der Kälte Stickoxyd enthaltendes Gas entwickelt. Am Einfachsten mischt man das Salz mit etwas trockenem, reinem Sand. Die Wasserstoffbestimmungen sind wie bei den gewöhnlichen Elementaranalysen ausgeführt :

1. 0,2266 Grm. gaben 0,1237 H₂O.
2. 0,2076 Grm. gaben 0,0909 H₂O.
3. 0,3238 Grm. gaben 0,6700 AgCl.
4. 0,6025 Grm. gaben 1,2414 AgCl.
5. 0,3032 Grm. gaben 55,5 CC. feucht gemessenes Stickgas bei 748 MM. und 23°.

Berechnet für NH ₂ OHCl			Gefunden		
			1. u. 3.	2. u. 4.	5.
1 N	14	20,14	—	—	20,33
4 H	4	5,76	6,07	5,73	—
1 Cl	35,5	51,08	51,19	50,97	—
1 O	16	23,02	—	—	—
	<u>69,5</u>	<u>100,00.</u>			

Schwefelsaures Hydroxylamin, (NH₂O)₂SH₂O₄. — Wird leicht aus dem salzsauren Salz erhalten durch Abdampfen mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbad, Fällen und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol. Es wird durch Alkohol aus concentrirter wässriger Lösung in Nadeln gefällt, löst sich leicht in Wasser, krystallisirt beim Erkalten heifser wässriger Lösungen in Prismen, bei langsamem Verdunsten kalt gesättigter Lösungen werden grofse, wohlausgebildete Krystalle erhalten. Prof. v. Lang theilte mir über die Form Folgendes mit :

Krystallsystem : monoklinisch.

$$a : b : c = 1,0883 : 1 : 0,7321.$$

$$ac = 108^{\circ}14'.$$

Beobachtete Formen : 100, 001, 101, $\bar{1}01$, $\bar{2}01$, 021, 110, $\bar{2}21$.

	berechnet	beobachtet
100 . 001	= 71°46'	71°3'
101 . 100	= 43°56'	44°
$\bar{1}01 . \bar{1}00$	= 69°15'	69°15'
$\bar{2}01 . \bar{1}00$	= 42°36'	43°20'
110 . 100	= 45°57'	45°57'
021 . 100	= 79°50'	—
$\bar{2}21 . \bar{1}00$	= 58°29'	58°18'
$\bar{2}21 . 021$	= 41°41'	—
110 . 001	= 77°26'	—
$\bar{2}21 . 001$	= 73°4'	72°
110 . $2\bar{2}\bar{1}$	= 29°30'	30°2'
021 . 001	= 55°40'	—
110 . 101	= 75°13'	—
110 . $10\bar{1}$	= 75°44'	75°37'
$\bar{2}21 . \bar{2}01$	= 44°45'	44°30'
021 . $\bar{1}01$	= 64°0'	63°.

Die beim Erkalten heifs gesättigter wässriger Lösungen erhaltenen grossen Krystalle sind verlängert in der Richtung der Axe c und sind bisweilen tafelförmig durch Vorherrschen der Flächen {100}. Die Winkel konnten nicht mit grosser Genauigkeit gemessen werden.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert bei 110° nicht an Gewicht; es schmilzt und zersetzt sich bei circa 170°.

1. 0,2221 Grm. gaben 0,1067 H₂O.
2. 0,2016 Grm. gaben 0,0909 H₂O.
3. 0,2984 Grm. gaben 0,4222 BaSO₄.
4. 0,5352 Grm. gaben 0,7549 BaSO₄.

Berechnet für $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{SH}_2\text{O}_4$

2 N	28	17,07
8 H	8	4,88
1 S	32	19,51
6 O	96	58,54
	<hr/>	
	164	100,00.

Gefunden

1. u. 3.	2. u. 4.
—	—
5,84	5,01
19,46	19,87
—	—

Aus dem Sulfat wurden die meisten anderen Salze durch doppelte Umsetzung nach den gebräuchlichen Methoden dargestellt.

Salpetersaures Hydroxylamin, $\text{NH}_3\text{O NHO}_3$. — Die Lösung des Salzes hinterläßt beim Verdunsten über Schwefelsäure eine Flüssigkeit von öartiger Consistenz, welche nach mehrmonatlichem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrt. In einer Kältemischung von -10° erstarrt sie zu einer weissen Krystallmasse, welche schon bei der Temperatur eines geheizten Zimmers wieder flüssig wird. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, zersetzt sich schon auf dem Wasserbald allmählig, bei höherer Temperatur unter plötzlicher sehr stürmischer Entwicklung von rothen Dämpfen. Das Salz war wahrscheinlich noch etwas wasserhaltig, gab daher nur ein annähernd stimmendes Resultat bei der Analyse. Bei der stürmischen Zersetzung, die bei mäßig erhöhter Temperatur eintritt, konnte eine Wasserstoff- oder Stickstoffbestimmung nicht nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt werden. Ich habe daher aus der Lösung des Salzes in absolutem Alkohol die Salpetersäure durch eine Lösung von essigsäurem Kalium in absolutem Alkohol als Salpeter ausgefällt, den Salpeter nach dem Auswaschen in schwefelsaures Kalium verwandelt und dieses gewogen.

0,920 Grm. gaben 0,7599 SO_4K_2 , entsprechend 13,26 pC. N (als Salpetersäure). Die Formel verlangt 14,58 pC.

Phosphorsaures Hydroxylamin, $(\text{NH}_3\text{O})_3 \text{PO}_4\text{H}_3$. — Ist in kaltem Wasser schwer löslich, wird daher auch erhalten beim Vermischen der Lösungen von neutralem Natriumphosphat und salzsaurem oder schwefelsaurem Hydroxylamin. Scheidet es sich rasch aus seinen Lösungen ab, so krystallisiert es oft in federähnlichen Krystallaggregaten, die manchen Krystallisationen des Salmiaks gleichen. Auch bei langsamer

Krystallbildung sind die Krystalle meist klein und trüb; an mikroskopischen Krystallen habe ich würfelähnliche Formen beobachtet. Beim Abdampfen der Lösungen, selbst beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, scheint sich ein Theil des Hydroxylamins zu verflüchtigen und man erhält einen unkrystallinischen syrupartigen Rückstand. — Bei der Analyse wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz mit einer gewogenen Menge reinem Aetzkalk abgedampft; die Gewichtszunahme ergab den Phosphorsäuregehalt direct.

0,3262 Grm. gaben 0,1183 P_2O_5 , entsprechend 15,83 pC. P; die Formel verlangt 15,74 pC.

Essigsäures Hydroxylamin, $NH_3O C_2H_4O_2$. — Beim Verdunsten über Schwefelsäure blieb ein Syrup, der, nachdem er mit absolutem Alkohol angerührt war, nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die von einer rothgefärbten Mutterlauge durchtränkt war. Letztere wurde durch Pressen mit Fließpapier entfernt, das Salz in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet; es blieb ein Syrup, der bei Zumischung von wenig absolutem Alkohol und Durchrühren mit einem Glasstab plötzlich zu einem Krystallbrei erstarrte. Das Salz kann indessen leicht in gut ausgebildeten Prismen aus seiner Lösung in heißem absolutem Alkohol erhalten werden, wenn man durch einen ungelösten oder in die Lösung hineingelegten Krystall die Krystallbildung einleitet. Es schmilzt bei 87 bis 88° und zerfließt nicht an der Luft.

0,2739 Grm. gaben 0,2622 CO_2 und 0,1948 H_2O .

Berechnet für $NH_3O C_2H_4O_2$			Gefunden
1 N	14	15,05	—
7 H	7	7,53	7,91
2 C	24	25,81	26,11
3 O	48	51,61	—
	93	100,00.	

Oxalsaures Hydroxylamin, $(\text{NH}_3\text{O})_2 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. — Ist in kaltem Wasser schwerlöslich, krystallisiert aus heiss gesättigter Lösung in meist trüben flachen Prismen; klare Krystalle erhält man bei langsamem Verdunsten kalter Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur.

Krystallsystem triklinisch.

Beobachtete Formen : 100, 010, 001, 110, $\bar{1}10$, 011.

	berechnet	beobachtet
100 . 110	= 45°30'	45°10'
110 . 010	= 23°16'	23°16'
100 . 010	= 68°46'	68°46'
010 . $\bar{1}10$	= 32°37'	32°37'
$\bar{1}10$. 110	= 78°43'	78°10'
100 . 001	= 86°45'	86°45'
$\bar{1}01$. 001	= 63°15'	63°15'
$\bar{1}01$. $\bar{1}00$	= 30°0'	—
010 . 001	= 84°9'	—
110 . 001	= 84°22'	—
$\bar{1}10$. 001	= 85°43'	85°43'

Die beim langsamen Verdunsten wässriger Lösungen erhaltenen Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen der Flächen {010}, welche letztere jedoch besonders bei dickeren Krystallen stark abgerundet sind. Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar nach der Fläche {100}, weniger gut nach {001}.

Das Salz ist in Alkohol unlöslich.

- 0,2107 Grm. gaben 0,1221 CO_2 und 0,1012 H_2O .
- 0,3094 Grm. gaben 47,9 CC. Stickstoff bei 16,4° und 749,8 MM.

	Berechnet für $(\text{NH}_3\text{O})_2 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$		Gefunden
2 N	28	17,95	17,76
8 H	8	5,13	5,34
2 C	24	15,38	15,80
6 O	96	61,54	—
	<hr/>	<hr/>	
	156	100,00.	

Weinsaures Hydroxylamin, $(\text{NH}_3\text{O})_2 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. — Die Lösung erstarrt beim Verdunsten über Schwefelsäure zu einer faserigen Krystallmasse, welche von einer rothen Mutterlauge durch Abpressen zwischen Fließpapier befreit wurde. Die Krystalle lösen sich schwierig in 95 procent. Wein-geist, indem sie zuerst unter demselben schmelzen. Beim Erkalten schied sich ein Theil in Oeltropfen ab, die allmählig erstarrten; ein anderer Theil krystallisirte in sehr dünnen perlmutterglänzenden Blättern. Die letzteren wurden analysirt.

1. 0,3443 Grm. gaben 0,2863 CO_2 und 0,1812 H_2O .
2. 0,3882 Grm. gaben 44 CC. Stickstoff bei 12° und 759 MM.

Berechnet für $(\text{NH}_3\text{O})_2 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$			Gefunden
2 N	28	12,96	13,60
12 H	12	5,56	5,85
4 C	48	22,22	22,68
8 O	128	59,26	—
	216	100,00.	

Pikrinsaures Hydroxylamin, $\text{NH}_3\text{O C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}$. — Ist in Wasser und in Alkohol mit tief gelbrother Färbung leicht löslich, und krystallisirt aus diesen Lösungen nicht in wohl- ausgebildeten Krystallen; beim langsamen Verdunsten schei- den sich goldgelbe kugelige Aggregate von faseriger Struc- tur ab; dampft man die Lösung auf dem Wasserbad ein, so schmilzt das Salz, beginnt beim Erkalten auch zuweilen besser ausgebildete Prismen abzusetzen, verwandelt sich aber dann plötzlich wieder in eine kugelige aufgeblähte krystallinische Masse; zuweilen erstarrt das geschmolzene Salz auch zu einem braunrothen Kuchen von krystallinischem Gefüge. Es ist auch in Aether und Benzol etwas löslich und krystalli- sirt beim Verdunsten dieser Lösungen in Nadeln.

- 0,5832 Grm. gaben 0,5560 CO_2 und 0,0132 H_2O .

Berechnet für $\text{NH}_3\text{O C}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}$			Gefunden
4 N	56	21,37	—
6 H	6	2,29	2,51
6 C	72	27,48	26,00
8 O	128	48,86	—
	262	100,00.	

Cyanwasserstoffsäure vereinigt sich mit Hydroxylamin zu einem gut krystallisirten Körper von der Zusammensetzung des cyanwasserstoffsäuren Hydroxylamins, der indess weder die Reactionen des Hydroxylamins, noch diejenigen der Cyanwasserstoffsäure zeigt. Er ist eine dem Harnstoff isomere Base (— Hydrocyanhydroxylamin? —), und verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Ich hoffe, über diesen Körper und seine Umsetzungsproducte in einer besonderen Arbeit bald zu berichten.

Cyansaures Kalium setzt sich mit Hydroxylaminsalzen unter lebhafter Erwärmung um. Herr Stud. Dresler hat unter den Umsetzungsproducten Hydroxylharnstoff $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}_2$ gefunden, der indessen schwierig zu erhalten ist.

Lösungen des Hydroxylamins können leicht dargestellt werden; eine wässrige Lösung erhält man durch Zerlegung des Sulfats mit der erforderlichen Menge Baryumhydrat, eine alkoholische durch Zerlegung des in möglichst wenig Wasser gelösten Sulfats oder des in Alkohol gelösten Nitrats durch alkoholische Kalilauge. Auch kohlensaure Alkalien scheiden direct Hydroxylamin unter Kohlensäureentwicklung ab. Die Lösungen des Hydroxylamins hinterlassen beim Verdunsten keinen Rückstand. Setzt man zu einem Hydroxylaminsalz einen Ueberschufs von mäfsig concentrirter Kali- oder Natronlauge, so wird das freiwerdende Hydroxylamin zersetzt. Ich habe einen Versuch gemacht, die ganz concentrirte Lösung des salzsauren Salzes durch Magnesia zu zerlegen, um durch das entstehende Chlormagnesium das Wasser zu binden und so die Base vielleicht in wasserfreiem Zustand

zu erhalten; bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung statt, beim Erwärmen dagegen stürmische Gas- und Ammoniakentwicklung. — Die Lösung des Hydroxylamins ist geruchlos, reagirt alkalisch; bei alkoholischen Lösungen wurde die Beobachtung gemacht, dafs sie die Haut schmerzhaft reizen und röthen. Bei der Destillation der wässerigen Lösung geht ein Theil der Base unzersetzt mit den Wasserdämpfen über, ein anderer Theil wird unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Die Lösung des Hydroxylamins fällt nicht die Lösungen der Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze; sie erzeugt in den Lösungen von Zinksulfat, Nickelsulfat, Bleiacetat, Eisenchlorid, Alaun und Chromalaun Niederschläge, die im Ueberschufs des Hydroxylamins unlöslich sind; der in Koballösungen entstehende schmutzig pfirsichfarbene Niederschlag löst sich dagegen im Ueberschufs wenigstens theilweise wieder auf. Allen diesen Salzen gegenüber verhält das Hydroxylamin sich demnach einfach als stärkere Base. — Anders und sehr characteristisch dagegen ist das Verhalten gegenüber den Lösungen einiger leicht reducirbaren Metalle. Setzt man Hydroxylaminlösung zu einer wässerigen Lösung von Kupfervitriol, so entsteht ein schön grasgrüner Niederschlag, der bei weiterem Zusatz leicht schmutzig kupferfarben wird. Ein Ueberschufs von Hydroxylaminlösung dagegen löst den Niederschlag ohne merkliche Gasentwicklung zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit. Tritt die Luft zu dieser Lösung, so scheidet sich an der Oberfläche wieder ein schmutzig braungrüner Niederschlag ab, der sich bei Umschütteln oder ganz gelindem Erwärmen wieder auflöst, so lange überschüssiges Hydroxylamin vorhanden ist. Wird die Lösung erhitzt, so tritt Gasentwicklung ein. Setzt man zu der farblosen Lösung einen Tropfen Kalilauge oder Barytwasser, so fällt ein orangegelber Niederschlag, wohl Kupferoxydulhydrat. Ammoniakalische Kupfer-

lösung wird durch Hydroxylamin entfärbt; auch aus der so erhaltenen Lösung scheidet Kalilauge den gelben Niederschlag ab, jedoch augenscheinlich schwieriger als aus der ammoniakfreien Lösung. — Eine weingeistige Hydroxylaminlösung fällt aus der Lösung von Kupfervitriol ebenfalls zuerst den grasgrünen Niederschlag; in derselben ist er etwas weniger veränderlich, wird leicht pulverig, ist aber meist verunreinigt durch mitgefällten Kupfervitriol. Ein großer Ueberschufs von weingeistiger Hydroxylaminlösung führt den grünen Niederschlag in einen dunkel lasurblauen über, der aber beim Trocknen über Schwefelsäure wieder grün wird. Kocht man diese Niederschläge mit Wasser, so wird unter Gasentwicklung Kupferoxydul gebildet. — Setzt man Hydroxylaminlösung zu einer Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht ein Niederschlag, der einen Moment lang gelblich ist, sich aber sofort in weisses Quecksilberchlorür verwandelt. Ein Ueberschufs führt letzteres in metallisches Quecksilber über, indem zugleich Gas entwickelt wird. — In der Lösung von Silbernitrat entsteht durch Hydroxylaminlösung zuerst ein schwarzer Niederschlag, der sodann unter heftiger Gasentwicklung zu metallischem Silber wird. — Neutrales chromsaures Kalium wird in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen färbt die Lösung sich dunkel; Zusatz von wenig Schwefelsäure bewirkt lebhaftere Gasentwicklung und Abscheidung eines braunen Niederschlags, der sich in mehr Schwefelsäure mit der dunkelen Färbung theilweise reducirter Chromsäurelösungen wieder auflöst. — Ich habe noch keine dieser Reactionen so weit verfolgt, dafs ich über die stattfindenden Vorgänge genauere Mittheilung machen könnte. Bei manchen, namentlich bei denen, die von lebhafter Gasentwicklung begleitet sind, scheint das Hydroxylamin vollständig zerstört zu werden, unter Bildung von Stickstoff oder

Stickoxydul. Bei anderen lassen sich dagegen gut charakterisirte Umsetzungsproducte erhalten.

Wird die Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit concentrirter Kali- oder Natronlauge übersättigt, so entwickelt sich reichlich Stickstoff und gleichzeitig Ammoniak. Ich habe in meiner früheren Mittheilung die Ansicht ausgesprochen, diese Zersetzung finde wesentlich nach der Gleichung :



statt. Es müßten nach dieser Gleichung $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs als Stickstoff, $\frac{1}{3}$ als Ammoniak entwickelt werden. Eine genaue Bestimmung des entwickelten Ammoniaks zeigt indessen, dafs die obige Gleichung nicht in aller Strenge richtig ist; es wird nämlich stets etwas mehr als $\frac{1}{3}$ vom ganzen Stickstoffgehalt als Ammoniak entwickelt. Die Bestimmungen wurden in der Art ausgeführt, dafs das durch Kochen der alkalischen Lösung entwickelte Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, diese sodann auf dem Wasserbad vollständig zur Trockne verdampft und das Chlor im rückständigen Salmiak als Chlorsilber bestimmt wurde.

1,4318 Grm. salzsaures Hydroxylamin gaben 1,1329 AgCl, entsprechend 7,72 pC. N oder 38,33 pC. vom ganzen Stickstoffgehalt.

1,3444 Grm. schwefelsaures Hydroxylamin gaben 0,9226 AgCl, entsprechend 6,69 pC. N oder 39,19 pC. vom ganzen Stickstoffgehalt.

1,533 Grm. phosphorsaures Hydroxylamin gaben 1,1974 AgCl, entsprechend 7,62 pC. N oder 35,74 pC. vom ganzen Stickstoffgehalt.

Unzersetztes Hydroxylamin destillirt aus einer mit überschüssigem Kaliumhydrat versetzten Lösung nicht ab. — Das Gas, welches sich entwickelt, hat im Allgemeinen die Eigenschaften des Stickgases; liest man dasselbe über Wasser ab, so bemerkt man nach einiger Zeit eine sehr merkliche Verminderung des Volums, weit bedeutender als sie bei reinem Stickstoff stattfindet. So nahmen z. B. 285 CC. des vorher durch

Schwefelsäure geleiteten Gases in einem Tage um etwa 80 CC. ab, ohne dafs Temperatur und Druck sich wesentlich änderten. Diefs deutet auf Beimischung eines anderen, von Wasser leichter absorbirbaren Gases, vermuthlich Stickoxydul, denn Stickoxyd läfst sich nicht nachweisen. Wenn die Hauptmenge des Hydroxylamins nach der obigen Gleichung, ein kleinerer Theil nach der Gleichung :



zersetzt wird, so mufs etwas mehr als $\frac{1}{3}$ des Stickstoffgehalts in Form von Ammoniak entwickelt werden, wie die Versuche es ergeben haben.

Ein sehr scharfes Reagens zur Nachweisung des Hydroxylamins ist Kali- oder Natronlauge, die mit ein wenig Kupferlösung versetzt ist; in starker käuflicher Lauge löst sich stets ein wenig des gefällten Kupferoxyds auf. Setzt man zu dieser Lösung nur eine Spur eines Hydroxylaminsalzes, so entsteht sofort der gelbe Kupferoxydulniederschlag. Mit 1 bis 2 CC. einer Lösung von 1 Theil salzsaurem Hydroxylamin in 10000 Theilen Wasser läfst sich diese Reaction noch deutlich wahrnehmbar hervorbringen.

Base $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O}$.

Oben wurde die Gewinnung der organischen Verbindungen, die durch Reduction des Salpetersäureäthers entstehen, und zwar bis zur Abscheidung derselben in Form von Oxalaten beschrieben. Die weitere Trennung der letzteren geschah durch Umkrystallisiren aus Wasser und mechanisches Auslesen der verschiedenen Krystalle. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirten zuerst sternförmig vereinigte Prismen, gemischt mit gröfseren rhombischen Tafeln. Ist die Lösung nicht ganz farblos, so sind die erstgenannten Krystalle etwas gelblich gefärbt, während die rhombischen Tafeln vollkommen farblos sind; letztere enthalten Krystallwasser, erstere nicht.

Bei weiterem Verdunsten der Lösung bilden sich neue Quantitäten der sternförmig vereinigten Prismen; die letzten Mutterlaugen enthalten noch ein in dünnen Blättchen anschießendes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz. Dieses letztere und die krystallwasserhaltigen rhombischen Tafeln habe ich nicht untersucht, da deren Quantität zu einer eingehenderen Untersuchung nicht ausreichte. Die sternförmig vereinigten Prismen, welche durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten sind, haben die Zusammensetzung $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, sind also das saure Oxalat der Base $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O}$. In käuflichem absolutem Alkohol löst sich das Salz beim Kochen schwierig, und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln. Im Wasser löst das Salz sich leicht und krystallisirt gereinigt in schönen, glänzenden, linealförmigen Prismen, die aber stets zu sternförmigen Häufchen vereinigt sind. Bei 100 bis 110° erfährt dasselbe keinen Gewichtsverlust; auch keines der im Folgenden beschriebenen Salze nimmt bei 100 bis 110° an Gewicht ab. In höherer Temperatur schmilzt das Salz und zersetzt sich ohne Schwärzung unter Entwicklung ammoniakalisch riechender Dämpfe.

1. 0,2191 Grm. gaben 0,3273 CO_2 und 0,1432 H_2O .
2. 0,1935 Grm. gaben 0,2867 CO_2 und 0,1302 H_2O .
3. 0,2464 Grm. gaben 17,4 CC. Stickstoff, feucht gemessen, bei 12,7° und 766,5°.

Berechnet für $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

	14	7,82			
1 N					
6 C	72	40,22			
13 H	13	7,26			
5 O	80	44,70			
	179	100,00.			

Gefunden

	1. u. 3.	2.			
	8,43	—			
	40,74	40,41			
	7,26	7,48			
	—	—			

Ein Drittel des Kohlenstoffs oder 13,41 pC. sind als Oxalsäure vorhanden, wie folgende Bestimmungen zeigen.

- 0,2064 Grm. gaben durch Füllen mit Chlorcalcium und heftiges Glühen des Niederschlags 0,0640 CaO, entsprechend 13,29 pC. C.
- 0,2942 Grm. gaben 0,0914 CaO, entsprechend 13,32 pC. C.

Neutrales Oxalat $(\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. — Leicht zu erhalten aus dem sauren Salz durch Ausfällen der Hälfte der Säure mit Kalkmilch. Krystallisirt aus Wasser in größeren, anscheinend schief rhombischen Prismen.

0,2392 Grm. gaben 0,3870 CO_2 und 0,196 H_2O .

Berechnet für $(\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$			Gefunden
2 N	28	10,45	—
10 C	120	44,78	44,12
24 H	24	8,95	9,10
6 O	96	35,82	—
		268	100,00.

Sulfat $(\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{SH}_2\text{O}_4$. — Wurde durch Zerlegung des neutralen Oxalats mit Zinksulfat, Abdampfen der Lösung, Auflösen des syrupartigen Rückstandes in absolutem Alkohol und Fällen dieser Lösung durch Aether in sehr zarten dünnen Krystallblättchen erhalten. Einmal krystallisirt löst das Salz sich in kaltem absolutem Alkohol schwierig, beim Erwärmen dagegen sehr leicht und krystallisirt beim Erkalten wieder in dünnen Blättchen.

0,2794 Grm. gaben 0,2362 SBaO_4 , entsprechend 11,61 pC. Schwefel; die Formel verlangt 11,59 pC.

Ein Phosphat von der Zusammensetzung $(\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{PH}_3\text{O}_4$ wurde erhalten durch Zerlegung des Oxalats mit Kalkmilch und Zusatz der entsprechenden Menge Phosphorsäure. Es waren zwar auf 1 Mol. Phosphorsäure 3 Mol. der Base angewendet, 1 Mol. verflüchtigte sich beim Abdampfen der Lösung. Die abgedampfte Lösung erstarrte über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse, in welcher einzelne Prismen erkennbar waren. In nahezu absolutem Alkohol löste das Salz sich beim Kochen nur sehr schwierig, krystallisirte beim Erkalten der Lösung in sehr voluminösen zarten Nadeln. Die Analyse geschah wie beim phosphorsauren Hydroxylamin.

0,2013 Grm. gaben 0,0521 P_2O_5 , entsprechend 11,30 pC. P; die Formel verlangt 11,23 pC.

Chloroplatinat, $(\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{OHCl})_2 \text{PtCl}_4$. — Durch Zerlegung des Sulfats mit der erforderlichen Menge von Chlorbaryum wurde das Chlorhydrat als Syrup erhalten, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Er löste sich vollkommen in absolutem Alkohol und wurde aus dieser Lösung durch Aether wieder syrupartig gefällt. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung alkoholisch-ätherische Platinlösung, so entstehen nur in concentrirter Lösung allmählig Krystalle; verdünntere Lösungen setzen beim Verdunsten kreuzweise durcheinander gewachsene orangegelbe Blättchen ab, die sich leicht in warmem absolutem Alkohol lösen, eben so in Wasser, und beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in stumpf zugeschärften Prismen krystallisiren.

1. 0,2478 Grm. gaben 0,0823 Pt.
2. 0,1787 Grm. gaben 0,0595 Pt.
3. 0,5424 Grm. gaben 22 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 11° und 762 MM.

Berechnet für $(\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$			Gefunden	
			1. u. 3.	2.
2 N	28	4,78	4,88	—
8 C	96	16,26	—	—
24 H	24	4,07	—	—
2 O	32	5,42	—	—
1 Pt	197,4	36,08	—	—
6 Cl	213	33,44	33,21	33,29

Versetzt man die Lösung eines Salzes der Base $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O}$ mit Kalilauge, so scheidet sich die frei gewordene Base nicht aus der Lösung ab. Schüttelt man die übersättigte Lösung mit Aether, so nimmt dieser die Base auf und hinterläßt dieselbe beim Verdunsten über Schwefelsäure als zähflüssigen, stark alkalisch reagirenden, mild schmeckenden Syrup, der sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig, aber nur schwierig; eine Lösung von etwa 0,3 Grm. der Base in 100 bis 150 CC. Wasser wurde

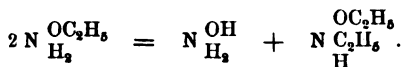
bis fast zur Trockne destillirt, dann nochmals mit der gleichen Quantität Wasser verdünnt und wieder fast zur Trockne verdunstet. Die nicht destillierte Flüssigkeit enthielt noch etwa die Hälfte der 0,3 Grm. Base, aus dem Destillat wurde nach Uebersättigen mit Salzsäure und Abdampfen der Lösung durch Platinchlorid das Chloroplatinat erhalten; die oben mitgetheilte zweite Platinbestimmung bezieht sich auf ein Platinsalz, welches aus der mit Wasser überdestillirten Base dargestellt war. — Die wässerige Lösung der Base fällt aus den Lösungen von Eisenchlorid, Bleiacetat, Chromalaun und Kobaltnitrat Niederschläge, die im Ueberschufs unlöslich sind. — In der Lösung von Kupfervitriol entsteht ein blauweißer Niederschlag, der im Ueberschufs mit blauvioletter Farbe löslich ist; die blaue Lösung ändert sich nicht beim Erhitzen, auch nicht, wenn etwas Kalilauge zugesetzt wurde. — In einer Lösung von Quecksilberchlorid entsteht zunächst ein nicht sehr bedeutender Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs der Base sehr leicht auflöst; kocht man die klare Lösung, so fällt ein sehr dicker flockiger Niederschlag, kocht man die Lösung mit Kalilauge, so findet Reduction des Quecksilbers statt. In einer Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt eine Lösung der Base einen weißen Niederschlag, der im Ueberschufs löslich ist; die Lösung ändert sich beim Kochen für sich nicht, beim Kochen mit Kalilauge tritt dagegen Reduction des Silbersalzes ein.

Wenn man die mitgetheilten Eigenschaften der Base $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O}$ berücksichtigt, so ist leicht ersichtlich, dafs der oben mitgetheilte Weg, welcher zu ihrer Auffindung führte, durch eine weit einfachere Darstellungsmethode zu ersetzen sein wird.

Zur Beantwortung der Frage, welche rationelle Formel der Base $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O}$ zukomme, stehen einstweilen nur die Er-

in Form von Hydroxylamin erhalten wurde. Ich verweise in dieser Beziehung auf die oben mitgetheilten Bestimmungen der Quantität des salzsauren Hydroxylamins; der Theorie nach müssen 120 Grm. Salpetersäureäther circa 92 Grm. salzsaures Hydroxylamin liefern, wenn der ganze Stickstoffgehalt des Salpetersäureäthers in Hydroxylamin übergeht; der Versuch hat unter bezüglich der Quantität der Salzsäure und des Wassers ziemlich wechselnden Bedingungen ergeben, dafs etwa die Hälfte, circa 46 Grm., oder aber aus 2 Mol. Salpetersäureäther 1 Mol. Hydroxylamin gebildet wird. Auf der anderen Seite habe ich mehrmals vergeblich versucht, Hydroxylamin aus Salpetersäure zu erhalten; während bei Anwendung von 400 Grm. Zinn, 120 Grm. Salpetersäureäther, 1 Liter Salzsäure von 1,19 und 3 Liter Wasser die Reaction unter bedeutender Wärmeentwicklung verläuft, ist die Reaction träge und nicht von einer merklichen Temperaturerhöhung begleitet, wenn alle anderen Verhältnisse dieselben bleiben und nur die 120 Grm. Salpetersäureäther durch eine äquivalente Menge Salpetersäure ersetzt werden. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäureäther wird vorzugsweise Zinnchlorid gebildet; der durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag ist gelbes Schwefelzinn, mag man auch einen Ueberschufs von Zinn anwenden. Zur Reduction von 120 Grm. Salpetersäureäther zu Hydroxylamin würden 467 Grm. Sn nöthig sein, wenn je 1 At. Zinn (= 119) 2 At. Wasserstoff entwickelte, sich also zu Zinnchlorür löste; es würden dagegen nur 233 Grm. Zinn erforderlich sein, wenn 1 At. Zinn 4 At. Wasserstoff entwickelte, sich also zu Zinnchlorid löste. Bei den oben mitgetheilten Versuchen wurden höchstens 280 Grm. Zinn gelöst, und doch war dabei die Zersetzung des Salpetersäureäthers beinahe vollständig erreicht. — Ersetzt man dagegen *ceteris paribus* den Salpetersäureäther durch Salpetersäure,

so wird wesentlich Zinnchlorür gebildet; das niederfallende Schwefelzinn ist braunes Schwefelzinn, selbstverständlich, wenn die Concentration der Salpetersäure und Salzsäure enthaltenden Reductionsmischung nicht zu groß ist. Es verläuft demnach die Reaction von Zinn, Salzsäure und Salpetersäureäther etwas anders, als die Reaction von Zinn, Salzsäure und Salpetersäure. Verfährt man ferner bei der letzteren so, daß die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird, so erhält man gar kein Hydroxylamin. Aus allen diesen Beobachtungen glaubte ich schliessen zu können, daß aus Salpetersäure durch Zinn und Salzsäure überhaupt kein Hydroxylamin entstehen könne, daß bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäureäther zuerst Aethoxylamin $N \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ H_2 \end{smallmatrix}$ gebildet werde, und dann 2 Mol. des letzteren sich umsetzen nach der Gleichung:



Das Hydroxylamin war in einer dieser Gleichung entsprechenden Quantität nachzuweisen, vom Aethoxyläthylamin waren freilich nur Spuren zu finden, und es blieb zu untersuchen, ob ursprünglich größere Quantitäten vorhanden, ob und wie diese weiter zersetzt würden. Allein ein Versuch, den ich während des Niederschreibens dieser Mittheilung noch anstellte, macht es mindestens sehr wahrscheinlich, daß dennoch Hydroxylamin aus Salpetersäure gebildet werden kann. Ich habe mich dabei der oben erwähnten scharfen Reaction einer alkalischen Kupferlösung auf Hydroxylamin bedient, um den Verlauf des Processes genauer zu controliren. Salzsäure, Salpetersäure und Zinn wurden in solchen Quantitäten zusammengebracht, daß eine mäßig lebhafte Einwirkung erfolgte. Das unmittelbare Product der Einwirkung zeigte starke Reduction der alkalischen Kupferlösung. Da übrigens auch Zinnchlorür wenigstens in

concentrirteren Lösungen alkalische Kupferlösung reducirt, so wurde das Zinn durch kohlen-saures Natrium ausgefällt; das Filtrat reducirte stark. Eben so reducirt die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung direct stark die alkalische Kupferlösung; dampft man aber diese Lösung ein, so wird die Hydroxylaminreaction immer schwächer und verschwindet schliesslich ganz, indem sich fortwährend Gas entwickelt. Es rührt dies offenbar daher, dass bei der Einwirkung von Zinn auf verdünnte Salzsäure und Salpetersäure die Salpetersäure nur theilweise reducirt wird; der nicht reducirte Theil bildet beim Abdampfen mit der Salzsäure Königswasser und zerstört das Hydroxylamin. Sättigt man die freie Säure vor dem Abdampfen, so bleibt das Hydroxylamin unzersetzt. Eine allzu concentrirte Lösung zu vollständiger Reduction der Salpetersäure darf auch nicht angewendet werden, weil Zinn und Salzsäure im Ueberschufs das Hydroxylamin zu Ammoniak reduciren. Sehr leicht findet diese Reduction nicht statt; ich habe 1,376 Grm. salzsaures Hydroxylamin mit concentrirter Salzsäure und 7 Grm. Zinn, also mit dreimal so viel als zur vollständigen Reduction nöthig ist, in der Siedehitze behandelt, bis alles Zinn gelöst war, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Lösung eingedampft. Der Abdampfrückstand enthielt viel Salmiak, aber auch noch unzersetztes Hydroxylamin. — Nachdem es aber gelungen ist, aus Salpetersäure Hydroxylamin zu erhalten, ist wenigstens die Annahme nicht mehr zu verwerfen, dass bei der Reduction des Salpetersäureäthers zuerst Salpetersäure und Alkohol entstehen. Allein die Quantitäten der Säure, welche dabei frei werden, scheinen auch sofort Reduction zu erleiden, so dass man nach Ausfällen des Zinns keine überschüssige, Königswasser bildende Salpetersäure in Lösung hat. Die Base $\text{NC}_4\text{H}_{11}\text{O}$ entsteht natürlich nur aus dem Salpetersäureäther, und die Bildung des Hydroxylamins

aus Salpetersäure schließt die Annahme nicht aus, dieselbe sei Aethoxyläthylamin und nach der oben gegebenen Gleichung entstanden. Ob aber zur Darstellung von Hydroxylamin Salpetersäure vortheilhafter zu verwenden ist als Salpetersäureäther, darüber müssen weitere Versuche entscheiden, da die Beobachtung, dafs aus Salpetersäure Hydroxylamin gebildet werde, wie bereits bemerkt, erst während des Niederschreibens dieser Mittheilung gemacht wurde.

In der Base $\text{NC}_3\text{H}_{11}\text{O}$ haben wir eine kohlenstoffhaltige Base aus einer Klasse von Nitroproducten, aus welchen bisher keine kohlenstoffhaltigen Basen erhalten wurden; aus einem derjenigen Nitroproducte, die man als Aether der Salpetersäure auffafst, zu welchen beispielsweise Nitroglycerin, Nitroerythrit und Nitromannit gerechnet werden. Es kann sich demnach wohl der Mühe lohnen, die Producte, die bei der Reduction dieser Körper entstehen, nochmals einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

Heidelberg, 18. März 1868.

Ueber die bei hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe;

von *M. Berthelot* *).

Die bei hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe bilden sich in Folge der gegenseitigen und directen Einwirkung einfacherer Kohlenwasserstoffe, wie z. B. des ölbildenden Gases, des Acetylens, des Benzins u. s. w. Ich

*) Compt. rend. LXVI, 624.

habe dieses allgemeine Resultat durch sehr deutlich beweisende Versuche mit den freien Kohlenwasserstoffen festgestellt, welche ich je zwei und zwei auf einander einwirken liefs. Ich habe z. B. erkannt, dafs das bis zum Dunkelrothglühen erhitzte Acetylen sich allmählig zu Benzin umwandelt, durch das Zusammentreten von 3 Moleculen :



Das Benzin wiederum wirkt sowohl auf das Acetylen als auf das ölbildende Gas ein, um Styrolen zu geben :



Das Styrolen vereinigt sich mit dem Acetylen, um zuerst Naphtalinhydrür zu bilden, dessen Existenz nur vorübergehend ist :



und dann das viel stabilere Naphtalin selbst :



Das Naphtalin wirkt auch noch auf freies Acetylen und auf freies Aethylen ein, um Acenaphten zu bilden, den schönsten vielleicht der in dem Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffe :



Und so ins Unbestimmte weiter. Jede dieser Reactionen ist für sich festgestellt worden. Alle gehen, wie ich es wiederhole, direct und für die Kohlenwasserstoffe im freien Zustande vor sich.

Aber wenn dem so ist, wenn die gegenseitigen und directen Einwirkungen der bei hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe mit eben solcher Nothwendigkeit stattfinden, wie die gewöhnlichen Reactionen der Mineralchemie, so geht daraus auch hervor, dafs überall da, wo das Acetylen bei Rothglühhitze entsteht, man dieselbe Reihenfolge von Reactionen erhalten und die methodische Bildung von der Reihe von Kohlenwasserstoffen beobachten mufs, an welche ich eben erinnerte.

Ich hielt es für nützlich, diese Schlusfolgerung durch directe Versuche zu bestätigen, angestellt mit den Kohlenwasserstoffen, welche das Acetylen auf Grund der regelmäfsigsten Reactionen liefern; ich meine das ölbildende Gas oder Aethylen, welches durch eine einfache Abgabe von Wasserstoff Acetylen giebt:



und das Formen oder Sumpfgas, welche das Acetylen durch eine regelmäfsige Condensation giebt:



I. Ich liefs also reines und trockenes ölbildendes Gas durch eine rothglühende Porcellanröhre streichen, unter Vermeidung allzuhoher Steigerung der Temperatur. Leitet man dann das Gas in rauchende Salpetersäure, um den Benzindampf absorbiren zu lassen, so braucht man nur einige Liter ölbildendes Gas zu zersetzen, um das Benzin mit aller Bestimmtheit nachweisen zu können. Zu dem Ende scheidet man das Nitrobenzin mittelst Wasser aus, sammelt es durch Schütteln der Flüssigkeit mit etwas Aether, destillirt in einer kleinen Retorte den Aether ab und setzt dann Eisenfeile und Essigsäure zu. Man destillirt mit Vorsicht, neutralisirt das Destillat mit etwas Kalk, und kann dann mittelst Chlorkalk die prächtige blaue Färbung hervorbringen, welche das Anilin characterisirt. Sie tritt mit solcher Intensität auf, wenn man die bei hoher Temperatur entstehenden Producte des ölbildenden Gases diesem Verfahren unterwirft, dafs es hinreichen würde, etwa 100 Cubikcentimeter dieses Gases in der angegebenen Weise zu behandeln, und vielleicht noch weniger, um die Reactionen des Benzins zu erhalten.

Doch glaubte ich den Versuch in einem gröfseren Mafstab wiederholen zu sollen, um das Benzin selbst zu isoliren und wo möglich auch die anderen Kohlenwasserstoffe, welche die Theorie voraussehen läfst. Ich liefs die bei der Reaction

resultirenden Gase durch ein U förmiges Rohr streichen, welches erkaltet gehalten wurde und mit einem Recipienten durch eine verticale Tubulatur in Verbindung stand, die an dem mittleren und unteren Theile des U förmigen Rohres angebracht war. Ich habe auf diese Art eine gewisse Menge einer theerartigen Flüssigkeit gesammelt, welche ich dann fractionirten Rectificationen unterworfen habe. Ich habe daraus folgende Körper isolirt :

1) Reines Benzin $C_{12}H_{10}$, dessen charakteristische Eigenschaften leicht festzustellen sind.

2) Reines Styrolen $C_{16}H_8$. Ich habe diesen Kohlenwasserstoff identificirt nach seinem Aggregatzustand, seinem Geruch, seinem Siedepunkt (etwa 145°), der raschen Umwandlung zu Polymeren, welche er bei Berührung mit Jod und mit Schwefelsäure erleidet, endlich und hauptsächlich durch die Bildung der krystallisirten Jodverbindung, welche das Styrolen giebt, wenn man es mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Jod und Jodkalium schüttelt und fast sofort die Flüssigkeit verdünnt. Die, unter dem Mikroscope zu beobachtende, Krystallform dieser Jodverbindung und ihre freiwillige Umwandlung zu Jod und Polystyrolen, innerhalb einiger Stunden, sind äußerst charakteristisch; denn alle diese Eigenschaften zeigt nur das Styrolen und selbst nur das sehr reine Styrolen. Ich habe auf diese Art die Bildung des Styrolens aus ölbildendem Gase constatirt. Bei der angegebenen Zersetzung des letzteren ist die Menge des Styrolens geringer als die des Benzins.

Das Benzin und das Styrolen sind die einzigen unterhalb 200° flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche in bemerklicher Menge entstehen; was eine Bestätigung abgiebt für die Regelmäßigkeit der Beziehungen, welche zwischen dem zersetzten Körper und den Producten der Umwandlung desselben existiren.

3) Bei etwa 200° und höherer Temperatur gehen verschiedene Flüssigkeiten über, welche bald zu einer krystalinischen Masse erstarren. Ich glaube, daß der flüchtigere Theil dieser Flüssigkeiten aus Naphtalinhydrür besteht, dessen Geruch und Flüssigkeitsgrad er besitzt. Aber ich kenne bis jetzt keine Reaction, welche geeignet wäre, kleine Mengen dieses Kohlenwasserstoffs nachweisen zu lassen; die Bildung desselben ist also noch nicht bewiesen. Hingegen läßt sich leicht feststellen, daß die in dem flüchtigeren Theile condensirten Krystalle aus Naphtalin bestehen. Dieser Kohlenwasserstoff tritt übrigens auch mit seinem gewöhnlichen Aussehen und in seinen gewöhnlichen Formen in dem Vorstofs auf, durch welchen der Strom des zersetzten Gases hindurchgeht. Ich verweile hierbei um so weniger, als Magnus bereits vor langer Zeit die Bildung des Naphtalins bei der Zersetzung des ölbildenden Gases beobachtet hat.

II. Ich will jetzt noch die Zersetzung besprechen, welche das Formen oder Sumpfgas bei Rothglühhitze erleidet. Diese Zersetzung liefert, wie ich bereits vor sieben Jahren constatirt habe, zunächst Acetylen, aber in geringerer Menge als die des ölbildenden Gases. Auch Benzin entsteht, wie man leicht feststellen kann, indem man einige Liter Sumpfgas durch eine rothglühende Röhre und dann in rauchende Salpetersäure leitet; ich habe auf diese Art nach einander Nitrobenzin, Anilin und die das letztere characterisirende schöne blaue Färbung erhalten. Endlich verdichtet sich auch Naphtalin in dem Vorstofs, mit den diesem Kohlenwasserstoff gewöhnlich zukommenden Eigenschaften; was in Uebereinstimmung steht mit dem von mir vor mehreren Jahren bezüglich der Zersetzung des Sumpfgases Veröffentlichten.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich : Die Bildung des Acetylens C_2H_2 , welches das Endproduct der bei hoher

Temperatur vor sich gehenden Zersetzungen ist, hat zur nothwendigen Folge, dafs sich eine gewisse Menge Benzin $C_{12}H_6$ durch polymere Condensation bildet. Aber wenn Benzin und Acetylen bei Rothglühhitze zusammen sind, ist die Bildung von Styrolen $C_{16}H_8$ wiederum eine nothwendige Folge ihrer gegenseitigen Einwirkung. Die Bildung des Naphtalins resultirt ihrerseits aus der gegenseitigen Einwirkung des Acetylens und des Styrolens oder, in entfernterer Weise, des Benzins und des Acetylens.

Diese fast allgemein sich zeigende Bildung des Naphtalins, welche von so vielen Beobachtern bemerkt wurde, ist von Anfang an wahrgenommen worden, weil dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt und mit sehr charakteristischen Eigenschaften begabt ist; aber sie blieb bisher unerklärt, weil man das nicht weniger allgemeine Auftreten des Benzins und namentlich die Anwesenheit und die directen Einwirkungen des Acetylens nicht erkannt hätte, welches letztere der fundamentale Erzeuger der bei hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe ist.

Ueber pyrogallussaures Ammoniak; von *V. de Luynes* und *G. Esperandieu* *).

Pyrogallussaures Ammoniak läfst sich im krystallisirten Zustand in der Art erhalten, dafs man Pyrogallussäure in Aether löst und die Flüssigkeit mit Ammoniakgas sättigt. Es scheidet sich ein weifses, sehr deutlich krystallisirtes Salz

*) Ann. chim. phys. [4] XII, 120.

aus, welches eine bestimmte Verbindung von Pyrogallussäure und Ammoniak ist. Es ergab in drei Bestimmungen 11,80; 11,80 und 12,00 pC. Ammoniak; nach der Formel $C_{12}H_6O_6NH_3$ berechnen sich 11,88 pC.

Ueber die directe Umwandlung des Aethylenchlorojodids zu Glycol; von Maxwell Simpson *).

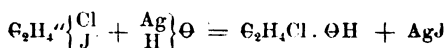
Vor einigen Jahren **) entdeckte ich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2H_4 \begin{cases} Cl \\ J \end{cases}$, welche ich als Aethylenchlorojodid bezeichnete. Ich habe mit diesem Körper sehr viele Versuche angestellt, in der Hoffnung, dafs es mir gelingen möge, unter Beibehaltung des einen der halogenen Elemente in der Verbindung das andere gegen ein monovalentes Radical, wie Hydroxyl, Cyan o. a., auszuwechseln. Alle diese Versuche haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Ich habe gefunden, dafs die beiden halogenen Elemente in jener Verbindung stets in Gemeinschaft wirken, so dafs es unmöglich ist, das eine von ihnen durch ein Radical zu ersetzen, ohne dafs die Ersetzung sich auch auf das andere erstreckt. Einen dieser Versuche will ich hier beschreiben, da er ein bestimmtes Resultat ergab.

In der Hoffnung, einen gechlorten Alkohol entstehen zu lassen, erhitze ich 1 Mol. Aethylenchlorojodid mit 1 Mol.

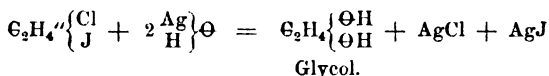
*) Philosophical Magazine [4] XXXV, 282.

**) Vgl. Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 372.

feuchtem Silberoxyd, wobei ich erwartete, dafs die Einwirkung gemäfs der Gleichung :



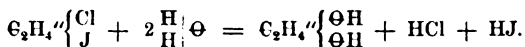
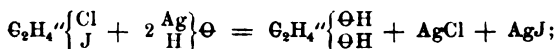
vor sich gehen werde. Meine Erwartung bestätigte sich jedoch nicht. Anstatt eines gechlorten Alkohols erhielt ich Aethylglycol als das Product der Einwirkung, indem beide halogene Elemente durch Hydroxyl ersetzt wurden :



Der Versuch wurde in folgender Art angestellt. In einen starken Glaskolben mit langem Halse brachte ich 1 Mol. Aethylenchlorojodid und 1 Mol. feuchtes Silberoxyd. Der Kolben wurde dann zugeschmolzen und 24 Stunden lang einer zwischen 160 und 200° wechselnden Temperatur ausgesetzt. Nachher wurde der Kolben geöffnet und der Inhalt desselben filtrirt. Das Filtrat, welches vollkommen klar und farblos war, wurde der Destillation unterworfen. Sobald das Wasser übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf 180°, und zwischen dieser Temperatur und 220° C. ging eine beträchtliche Menge einer syrupdicken Flüssigkeit über, welche ich an folgenden Eigenschaften als Glycol erkannte : Sie besafs einen süfsen Geschmack, war löslich in Wasser, siedete zwischen 195 und 200°, und gab bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Aethylenjodid. — Dieselben Resultate wurden erhalten, als 1 Mol. Aethylenchlorojodid der Einwirkung von 2 Mol. Silberoxydhydrat unterworfen wurde.

Bei der Destillation des Productes der eben besprochenen Reaction bemerkte ich, dafs nach dem Wasser eine kleine Menge Chlorwasserstoffsäure überging. Das Auftreten dieser Säure konnte ich mir nur durch die Annahme erklären, dafs das Aethylenchlorojodid das anwesende Wasser eben so wohl als das Silberoxyd (von welchen nur 1 Mol.

zugegen war) zersetze, und dafs bei beiden Einwirkungen dasselbe Product entstehe. Folgende Gleichungen machen dies verständlich :



Um hierüber ins Reine zu kommen, erhitzte ich 1 Gewichtstheil Aethylenchlorojodid mit 5 Theilen Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf eine zwischen 160 und 220° C. wechselnde Temperatur, bis die ganze Menge der ersteren Verbindung verschwunden war. Die Röhre wurde dann geöffnet und das Product (welches Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure enthielt und durch etwas freies Jod gefärbt war) mittelst verdünnter Kalilösung neutralisirt. Bei der Destillation erhielt ich, wie vorher, eine syrupartige Flüssigkeit, welche zwischen 180 und 220° C. überging und alle Eigenschaften des Glycols besafs. Die erhaltene Menge war gering, da ein Theil des Glycols durch die bei der Reaction entstandene Jodwasserstoffsäure zu Aethylenjodid umgewandelt worden war.

Notiz über das Hydracetamid von Schiff; von A. Strecker.

Die kürzlich von Schiff *) als Hydracetamid beschriebene Base $C_6H_{12}N_2$ habe ich schon vor 12 Jahren in der scandinavischen Naturforscherversammlung in Christiania

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 1.

(1856) als *Aldehydin* characterisirt. Aus dem officiellen Bericht *) S. 272 entnehme ich folgenden Auszug meines Vortrags :

Wenn Aldehydammoniak in Berührung mit wenig Wasser, Alkohol oder Aether stehen bleibt, zerfließt es zu einer braunen syrupartigen Flüssigkeit. Dieses ist eine neue Base von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2$, welche man Aldehydin nennen kann und deren Bildung durch die Gleichung :



sich erklärt.

Aldehydin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, von alkalischer Reaction. Es vereinigt sich mit Säuren zu neutralen, unkrystallinischen Salzen. Mit Platinchlorid giebt es einen amorphen Niederschlag von der Formel $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl + PtCl_2$.

Tübingen, 24. Juni 1868.

*) Forhandl. ved de skandinavske Naturforskeres syvende Møde i Christiania.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

VI. Supplementbandes drittes Heft.

Ueber die Verbindungen des Phosphors; von *H. Wichelhaus.*

Die nachfolgende Untersuchung hat den Zweck, die Unnöthigkeit der Annahme, daß die Atome des Phosphors in manchen ihrer Verbindungen anders, als dreiwertig, seien, darzuthun; sie berührt somit die allgemeine Frage, ob man die Valenzgröße der Atome constant oder wechselnd anzunehmen habe.

Es sei mir gestattet, vorher mit wenig Worten zu erörtern, in wie weit diese Frage eine offene zu nennen ist.

Gebraucht man „Valenz“ als kürzeres Wort an Stelle des von A. W. Hofmann *) eingeführten „Quantivalenz“ in demselben Sinne, so ist es zunächst klar, daß zur Bestimmung der relativen Größe dieser „atomfesselnden Kraft“ nur diejenigen Verbindungen dienen können, welche ein Molecul repräsentiren.

Weiter wird wohl allgemein zugegeben werden, daß, wenn nicht die einzig maßgebenden, so doch die sichersten Schlüsse auf die Molecularconstitution der chemischen Verbindungen unter Annahme der Avogadro'schen Hypothese **) aus ihrer

*) Modern chemistry (London 1865), S. 169.

**) Siehe L. Meyer, moderne Theorien der Chemie, S. 20 ff.

relativen Raumerfüllung im Gas- oder Dampfungszustande gezogen werden, und dafs es daher einer ganz besonderen Begründung bedarf, wenn man solche Körper zur Ableitung der Valenzgröfse eines ihrer constituirenden Atome benutzt, die sich im Dampfungszustande als je zwei oder mehr verschiedene Molecule darstellen.

Erkennt man daher zunächst nur diejenigen Verbindungen als maßgebend an, welche unzweifelhaft — auf Grund der Dampfdichte — einheitliche Molecule repräsentiren, so fehlt zur Entscheidung der Frage, welches die Valenz der Atome sei, nicht viel.

Die Atome des N z. B. sind von diesem Standpunkte in allen ihren Verbindungen dreiwertig *); mit derselben Folgerichtigkeit im Stickoxyd und im Salmiak, wie im Ammoniak selbst.

In Betreff des Stickoxyds mag es dann wohl als abgekürzte Ausdrucksweise gelten, wenn man sagt: „Der Stickstoff ist in dieser Verbindung zweiwertig“ anstatt: „die Atome des Stickstoffs geben nur zwei ihrer Valenzen zu erkennen“; dafs dieselben aber in der That noch eine dritte besitzen, geht mit Sicherheit daraus hervor, dafs das Stickoxyd ohne Austausch und ohne sein Volumen im Gaszustande zu verändern ein einzelnes, einwertiges Atom (Cl) aufnimmt — ein Fall, der einzig **) dasteht und als die unzweideutigste Manifestirung einer freien Valenz hervorgehoben zu werden verdient.

*) Die Valenz der H-Atome als Einheit genommen.

**) Auch Kohlenoxyd nimmt ein einzelnes Atom (O) ohne Veränderung in den Bestand seines Molecules auf; da aber dieses Atom zweiwertig ist, so ist der Fall, wie man leicht sieht, nicht so beweisend, wie der des Stickoxyds.

Beim Salmiak ist es schon in keinem Sinne mehr ein blofser Wortstreit, der sich darum dreht, ob die Stickstoffatome in demselben drei- oder fünfwerthig zu nennen seien.

Denn die letztere Bezeichnung schliesst die Annahme in sich, dafs bei der Vereinigung von NH_3 und HCl das Stickstoffatom des ersteren Moleculs Anziehungskräfte auf die Atome des andern äufser, die hinreichen, dessen Zusammenhalt zu zerreißen, so dafs die einzelnen Atome H und Cl an Stickstoff gebunden werden, wie die bereits vorher dazu gehörigen 3 H.

Da nun die durch die empirische Formel NH_4Cl bezeichnete Gewichtsmenge Salmiak durch ihre Raumerfüllung im Dampfzustande andeutet, dafs sie eine doppelt so grofse Anzahl von Moleculen umfafst, wie H_2 oder NH_3 , so ist die erwähnte Annahme und Bezeichnung für das Stickstoffatom in gas- oder dampfförmigen Verbindungen unhaltbar; so lange man also seine Schlüsse vorzugsweise aus den Beobachtungen ableitet, die der Dampfzustand gestattet, bleibt als atomistische Molecularformel des Salmiaks NH_3 , HCl als die einzig richtige und damit die Dreiwerthigkeit der darin enthaltenen N-Atome bestehen.

Nur unter den Phosphorverbindungen giebt es solche, die nachgewiesenermafsen nur ein Molecul darstellen und dennoch Veranlassung zur Annahme einer anderen Valenz geben könnten, als die aus den einfachsten Verbindungen (PCl_3 und PH_3) abgeleitete ist, weil sie neben dem Phosphor mehr als drei andere Atome oder Gruppen enthalten.

Solche Verbindungen sind Phosphoroxychlorid und Triäthylphosphinoxyd, sowie deren Analoge; sie enthalten aufser dem Phosphor noch andere mehrwerthige Elemente (O oder S), lassen in Folge dessen verschiedene Auffassungen zu und haben zum Theil bereits rationelle Formeln erhalten, welche

die darin enthaltenen Phosphoratomе als dreiwertig festhalten *).

Die Frage, welche Annahme hier die richtige sei, wird also zu einer Frage nach der Constitution dieser Körper: sie hat sich experimentell entscheiden lassen, und zwar zu Gunsten der Trivalenz des Phosphors.

Eben so wird es wohl gelingen, etwaige Zweifel in Betreff der Constitution ähnlicher Verbindungen anderer Elemente zu heben, und es dürfte dann der Satz allgemeine Annahme finden, *dass in den auf Grund ihrer Dampfdichte unzweifelhaft aus einheitlichen Moleculen bestehenden Körpern die Valenz der Atome eine constante Grösse ist.*

Wenn man nun weiter, diesen Boden verlassend, solche Verbindungen in die Betrachtung einführt, deren Moleculargrösse zum Mindesten zweifelhaft ist, so erhält diese Gesetzmässigkeit allerdings zunächst den Anschein der Zufälligkeit.

Aber selbst in dem Falle, dass z. B. der Salmiak und der s. g. Fünffach-Chlorphosphor im festen Zustande anders constituirt sind, als sie sich im dampfförmigen darstellen, selbst wenn diese Körper in dem ersteren Zustande dennoch einheitliche Moleculе repräsentiren, obwohl ihre Dampfdichte dagegen spricht, enthält der obige Satz eine Wahrheit, die sich in folgender Form aussprechen lässt:

Als unabhängig von den Aggregatzuständen ergibt sich nur eine einzige constante Valenz der Atome.

Hält man dann die Valenz der H-Atome als Einheit fest, so sind in diesem Sinne diejenigen des O, S u. s. w. unabänderlich zweiwertig, des N, P, As u. s. w. dreiwertig und die des C, Si vierwertig.

*) Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie I, 444.

Dieses zugegeben, wäre es doch wohl richtiger, die additionellen Kräfte, die in keiner gasförmigen Verbindung sich kund thun, die aber nach der Ansicht vieler bedeutender Chemiker den Atomen des N z. B. beim Uebergange ihrer Verbindungen in den festen Zustand erwachsen und bei der Verwandlung in Dampf wieder verloren gehen, mit einem besonderen Namen zu belegen, denn sie sind jedenfalls verschieden von der Valenz, die im Gas- oder Dampfzustande ungemindert bestehen kann.

Wenn man sich ferner fragt, welcher Art diese Kräfte, deren Wirkung im gas- oder dampfförmigen Zustande aufgehoben ist, seien, so dürfte wohl die Vorstellung, die man sich von dem Wesen des Unterschiedes der Aggregatzustände machen darf, unmittelbar darauf hinführen, dieselben für moleculare zu erklären.

Dazu kommt, dafs die entgegengesetzte Annahme, nach welcher die dem Salmiak und Phosphorsuperchlorid entsprechenden Körper im festen Zustande atomistisch anders constituirt sind, als im dampfförmigen, bis heute jeder stichhaltigen Begründung entbehrt. Denn die Ansicht von Wurtz *), dafs die Dämpfe dieser Körper in demselben Sinne abnorm zu nennen seien, wie die des Bromwasserstoffamylens bei Temperaturen über 360° , läfst sich, wie Cahours durch neue Versuche gezeigt hat **), nicht halten, weil für die erwähnten Verbindungen die entsprechende normale Dampfdichte fehlt, welche das Bromamyl bei 40 bis 60° oberhalb seines Siedepunktes zeigt.

Während daher die dem „Bromwasserstoffamylen“ analogen Körper nur eine Bestätigung für den wahrscheinlich allgemein gültigen Satz liefern, dafs es für zusammengesetzte

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 318.

***) Dasselbst CXLI, 44.

Gase oder Dämpfe irgend eine Temperatur der Spaltung in mehrere Molecule giebt, müßte für Salmiak und Phosphorsuperchlorid erst bewiesen werden, daß ihre Dampfdichten etwas anderes als die normale Raumerfüllung bimolecularer Körper bedeuten.

Die Anziehungskräfte zwischen Moleculen bestehen im Gaszustande nicht und werden bei der Ueberführung fester oder flüssiger Körper in Dampf aufgehoben: der nach der Ansicht von Cannizzaro, Kopp und Kekulé aus PCl_3 und Cl_2 bestehende Dampf des Phosphorsuperchlorids ist also normal, wenn man annimmt, daß dieser Körper auch im festen Zustande ein bimolecularer ist.

Doch ist diese Anschauung ebenfalls unbewiesen und wird des directen Beweises entbehren, so lange es nicht ein eben so sicheres Mittel zur Feststellung der Moleculargröße fester oder flüssiger Körper giebt, wie die Dampfdichte für den dritten Aggregatzustand ist.

Lassen sich nun aber auch aus dem Verhalten und den Reactionen der fraglichen Körper Bestätigungen ihrer bimolecularen Natur ableiten, so dürfte die Wahrscheinlichkeit der Annahme, daß die Valenz wechseln oder bei manchen Elementen immer über das Maß der im Dampfzustande erkennbaren hinausgehe*), sehr reducirt werden.

Da es gelungen ist, das Phosphorsuperchlorid in diesem Sinne aufzuklären, so darf ich hoffen, die Frage nach der Valenz der Atome zunächst für den Phosphor durch die folgenden Darlegungen zu entscheiden.

1) *Darstellung der Aethoxylderivate des Phosphors; Versuche mit Mercaptan und Chlorphosphor.*

Die Chlorverbindungen des Phosphors zersetzen sich bekanntlich mit Alkohol eben so, wie mit Wasser, unter

*) Siehe Erlenmeyer, Lehrb. d. org. Chemie, S. 41 ff.

Ausgabe von Salzsäure; die Reste von Wasser und Alkohol, die dabei mit dem Phosphor direct oder indirect in Verbindung treten, sind Hydroxyl (OH) und Aethoxyl (OC_2H_5). Man kann daher die Producte der Einwirkung von Alkohol unter dem Namen Aethoxylderivate zusammenfassen.

Um dieselben in größeren Mengen zu erhalten, verfährt man am Besten in folgender Weise.

Je nach den anzuwendenden Mengenverhältnissen läßt man Alkohol, der absolut wasserfrei sein muß, zu PCl_3 , beziehungsweise POCl_3 , oder die letzteren Körper zu Alkohol *tropfenweise* zufließen, während mit Eis stark abgekühlt und so das Entweichen von Salzsäure während der Reaction beinahe vollständig vermieden wird.

Aus dem so erhaltenen Gemische wird dann die Salzsäure durch einen anhaltenden Strom trockener Kohlensäure verdrängt, und während die letztere noch durchstreicht, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wenn in der Kälte kein Entweichen mehr stattfindet.

Die rückständigen Producte werden, so weit dieß möglich ist, im Wasserstoffstrom destillirt und durch Rectification gereinigt.

Bei genauer Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln, deren Zweck wesentlich darin besteht, die zersetzende Einwirkung der Salzsäure auf die Aethoxylgruppen der entstehenden Körper und die Oxydation in der Hitze zu vermeiden, erhält man die chlorfreien Producte in nahezu theoretischen Mengen, und die noch chlorhaltigen, sofern sie sich ohne vollständige Zersetzung destilliren lassen, ziemlich leicht und annähernd rein.

Die entstehenden Körper sind folgende :

- | | | | |
|--|--------------------------------------|--|------|
| 1) aus PCl_3 durch Einwirkung von | 1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$: | $\text{HCl} + \text{PCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ | I. |
| " " " " | " 2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$: | $2 \text{HCl} + \text{PCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | II. |
| " " " " | " 3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$: | $3 \text{HCl} + \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ | III. |

- 2) aus POCl_3 durch Einwirkung von $1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O} : \text{HCl} + \text{POCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ IV.
 " " " " " $2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O} : 2 \text{HCl} + \text{POCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ V.
 " " " " " $3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O} : 3 \text{HCl} + \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ VI.

Phosphorsuperchlorid PCl_5 bildet keine, ihm zugehörigen Derivate, sondern geht bei der ersten Einwirkung von Alkohol in Phosphoroxchlorid über.

I und III Aethylphosphorigsäurechlorür und Phosphorigsäure-Aethyläther sind von Menschutkin *) und von Railton **) beschrieben.

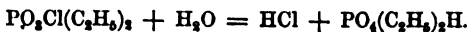
II und V. Die durch Einwirkung von 2 Mol. Alkohol entstehenden Körper $\text{PCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{POCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ lassen sich nicht unzersetzt destilliren und daher als solche nicht wohl reinigen.

Die Existenz des ersteren wurde durch ein Umwandlungsproduct und dessen Ueberführung in Aethylphosphorsäure festgestellt (siehe weiter unten).

Eben so geht die des zweiten aus der Bildung diäthylphosphorsaurer Salze hervor. Man braucht nur das noch unreine Product der Einwirkung von 2 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Phosphoroxchlorid vorsichtig in Wasser einzutragen und mit kohlensaurem Blei zu neutralisiren, um alsbald beträchtliche Mengen eines in Wasser und Alkohol löslichen Bleisalzes zu erhalten, das im Aussehen demjenigen der Diäthylphosphorsäure völlig gleicht.

0,1546 Grm. dieses Salzes gaben 0,0911 PbSO_4 ; daraus berechnen sich 40,23 pC. Pb; die Formel $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}_{1/2}$ verlangt 40,35 pC. Pb.

Man hat also $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, entstanden durch Zusatz von Wasser aus $\text{POCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ nach der Gleichung :



*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 343.

**) Daselbst XCII, 348.

IV. $\text{POCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Aethylphosphorsäurechlorid, ist ein dünnflüssiges, in Wasser unlösliches, aber damit leicht zersetzliches Oel, das im Wasserstoffstrom destillirt werden kann und ziemlich constant bei 167° siedet. Dabei findet immer eine geringe Zersetzung statt; doch bezeugt die Chlorbestimmung eine sehr annähernde Reinheit des Körpers.

0,2754 Grm. Chlorid gaben 0,4700 AgCl und 0,0062 Ag.

Daraus berechnen sich 42,9 pC. Cl; die Formel $\text{PO}_2\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ verlangt 43,5 pC. C.

Das Chlorid zerfließt an feuchter Luft unter Ausgabe von Salzsäure zu einer syrupartigen Säure und liefert Salze, die gleiche Löslichkeit und sonstige Eigenschaften zeigen, wie die der bekannten Aethylphosphorsäure.

Auch die Zusammensetzung ist die gleiche.

0,1992 Grm. des bei 100° getrockneten Ba-Salzes gaben 0,1768 BaSO_4 .

Daraus berechnen sich 52,16 pC. Ba; die Formel $\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Ba}$ verlangt 52,49 pC. Ba.

Bei der Zersetzung des Chlorids mit Wasser, ja sogar beim Zerfließen an der Luft, bildet sich immer neben Aethylphosphorsäure eine krystallinische Substanz in *geringer* Menge, die an ihren Eigenschaften als Oxalsäure erkannt wurde.

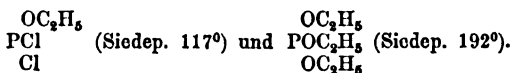
Die Analyse eines Salzes hat dies bestätigt.

0,2055 Grm. Ba-Salz dieser krystallinischen Säure gaben 0,2015 BaSO_4 ; daraus berechnen sich 56,38 pC. Ba; die Formel $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$, H_2O verlangt 56,37 pC. Ba.

VI. $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Phosphorsäureäthyläther, der schon von Schiff in dieser Weise erhalten wurde, siedet im Wasserstoffstrom constant bei 203° .

Wenn es noch besonderer Darlegung bedarf, daß diese Körper Aethoxylgruppen enthalten, so ist für die Mehrzahl derselben charakteristisch, daß sie äthylirte Säuren des Phosphors sind oder bei der Zersetzung mit Wasser liefern.

Aethylphosphorige Säure ist nicht bekannt und hat sich auch, nach Menschutkin's Angabe, nicht aus dem Aethylphosphorigsäurechlorür erhalten lassen; dafs dieser letztere Körper aber nichtsdestoweniger ein Aethoxyderivat ist, kann wohl nicht bezweifelt werden, wenn man die Analogie seiner Bildungsweise mit derjenigen der anderen, so wie die Gesetzmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen in Betracht zieht, die ich schon *) hervorhob: Der Eintritt von 1 OC_2H_5 an die Stelle von Cl im Phosphorchlorid PCl_3 erhöht den Siedepunkt um 39° und der von 3 OC_2H_5 um 114° , also $3 \times 38^\circ$. Man erhält:



Wendet man an Stelle des Alkohols Mercaptan an, so verlaufen diese Reactionen in ähnlicher Weise und bilden sich ohne Zweifel analoge schwefelhaltige Producte.

Doch zersetzen sich diese letzteren nicht nur bei noch so vorsichtiger Destillation unter Ausscheidung von Phosphor und Schwefel: sie zeigen diese leichte Zersetzbarkeit auch noch in den Umwandlungsproducten, deren Darstellung nach Analogie der Aethoxyderivate versucht wurde und die jetzt näher beschrieben werden sollen.

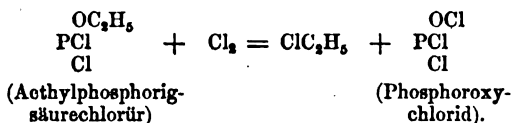
2) Umwandlungsproducte der Aethoxyderivate durch Chlor und Brom; Constitution des Phosphoroxychlorids.

Aus dem ersten Product der Einwirkung von Alkohol auf PCl_3 , dem Aethylphosphorigsäurechlorür, wird die Aethylgruppe durch Chlor und Brom mit Leichtigkeit eliminirt; es entstehen Phosphoroxychlorbromür und Phosphoroxychlorid**).

*) Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1868, S. 77.

***) Siehe d. vorläufige Notiz über diesen Gegenstand in der Zeitschrift für Chemie, Juni 1867.

Diese Umwandlungen verlaufen sehr glatt und beinahe quantitativ; man kann daher die Constitution des Phosphor-oxychlorids mit ziemlicher Sicherheit daraus ableiten:



Doch sind die Reactionen ungewöhnlich und es erschien daher wünschenswerth, die in dieser Gleichung angenommene Art ihres Verlaufs durch weitere Belege zu stützen.

In der That hat sich dieselbe an den beiden anderen Derivaten des Phosphorchlorids verfolgen lassen.

Leitet man Chlor in das Product der Einwirkung von 2 C₂H₆O auf PCl₃, so entweicht unter Erwärmung der Flüssigkeit ein Gas, welches an seiner grün gesäumten Flamme leicht als Chloräthyl erkannt wird. Nach beendigter Gasentwicklung läßt sich die nunmehr schwach grün gefärbte Flüssigkeit destilliren und geht zum größten Theile zwischen 140 und 160° über. Bei der Rectification steigt der Siedepunkt und wird bei 167° (im Wasserstoffstrom) constant.

Obwohl immerhin eine geringe Zersetzung stattfindet, läßt sich leicht ein ziemlich reines Product in größerer Menge erhalten.

Die Analyse dieses an der Luft rauchenden und zu einer syrupartigen Säure zerfließenden Körpers hat folgende Resultate gegeben:

- 1) 0,2484 Grm. gaben 0,1644 P₂O₇Mg₂.
- 2) 0,3331 Grm. gaben 0,1193 H₂O und 0,1748 CO₂.
- 3) 0,2366 Grm. gaben 0,0647 H₂O und 0,1297 CO₂.

Die daraus berechneten Zahlen führen zu der Formel PO₂Cl₂C₂H₅.

berechnet			gefunden			
			1.	2.	3.	4. *)
P	31	19,02	18,5	—	—	—
O ₂	32	19,63	—	—	—	—
Cl ₂	71	43,56	—	—	—	44,0
C ₂	24	14,73	—	14,29	14,37	—
H ₅	5	3,06	—	3,9	3,04	—
100,00.						

Der so erhaltene Körper ist also nach Zusammensetzung und Siedepunkt identisch mit dem oben beschriebenen Product der Einwirkung von 1 C₂H₅O auf POCl₃; er zersetzt sich ganz in derselben Weise mit Wasser, unter Bildung einer geringen Menge Oxalsäure, zu einer syrpförmigen Säure, deren Salze keine Verschiedenheit von denen der bekannten Aethylphosphorsäure zeigen.

Die Salzbildung geschieht am Besten, indem man das Chlorid in Wasser einträgt, welches kohlenensaures Silber suspendirt enthält.

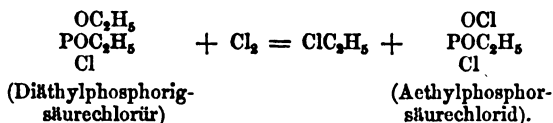
Zwei Ag-Bestimmungen des bei 100° getrockneten löslichen Salzes ergaben 63,1 und 63,5 pC. Ag; die Formel PO₄(C₂H₅)Ag₂ verlangt 63,5 pC. Ag.

Demnach führen die besprochenen Verwandlungen des Phosphoroxychlorids und des Phosphorchlorids PCl₃ zu denselben Producten und ist die Verbindung PO₂Cl₂C₂H₅ das Chlorid der Aethylphosphorsäure.

Dasselbe unterscheidet sich, wie aus der ersteren Bildungsweise hervorgeht, von dem Phosphoroxychlorid dadurch, daß es ein Cl-Atom des letzteren durch Aethoxyl ersetzt

*) Die Chlorbestimmungen fallen stets zu hoch aus, wenn man nach Carius im zugeschmolzenen Rohr oxydirt; auch beim Fällen in ganz verdünnter Lösung erhält man das Chlorsilber nicht absolut rein; daher etwas zu viel Chlor gefunden wurde.

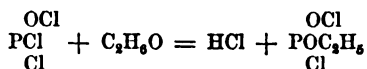
enthält; andererseits bildet es sich durch Einwirkung von Chlor auf ein Biäthoxyderivat des Phosphors neben Chloräthyl, so daß der Vorgang seinen einfachsten Ausdruck in einer Gleichung erhält, die der oben bei der Bildung des Phosphoroxchlorids aus Aethylphosphorigsäurechlorür aufgestellten völlig analog ist :



Danach wird die Constitution der Aethylphosphorsäure

angedeutet durch die Formel $\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{OH} \\ \text{POC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array}$ und die Bildung ihres

Chlorids aus dem Phosphoroxchlorid durch die Gleichung :



Das einfachste Triäthoxyderivat des Phosphors, der Phosphorigsäure-Aethyläther, wird durch Chlor und Brom in ähnlicher Weise verändert.

25 Grm. $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Siedepunkt 192°) nahmen 24 Grm. Brom unter Entfärbung auf und gaben bei der Destillation auf dem Wasserbade 15 Grm. Bromäthyl.

Diese Mengen entsprechen den nach der Gleichung



berechneten.

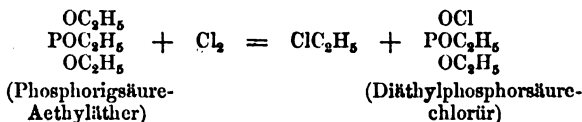
Das auf dem Wasserbade rückständige Product läßt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; eben so wenig das durch Einleiten von Chlor bis zur leichten Grünfärbung der Flüssigkeit erhaltene.

Beide rauchen an der Luft und geben, mit Wasser und kohlensaurem Silber zersetzt, diäthylphosphorsaure Salze. Der Schmelzpunkt des so dargestellten Bleisalzes wurde bei

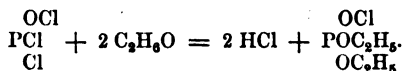
180° beobachtet, stimmte also mit dem des bekannten Salzes überein.

0,5216 Grm. desselben, mit Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,3022 PbSO₄; daraus berechnen sich 39,61 pC. Pb, während die Formel PO₄(C₂H₅)₂Pb_{1/2} 40,25 pC. Pb verlangt.

Es geht hieraus hervor, daß der durch Einwirkung von Chlor unter Austritt von Chloräthyl aus dem Phosphorigsäure-Aethyläther erhaltene Körper wiederum identisch ist mit dem Producte der Einwirkung von 2 Mol. Alkohol auf Phosphoroxchlorid; man wird von Neuem auf die den oben angenommenen Verlauf bestätigenden Gleichungen geführt :



und



Die daraus abgeleitete Constitution der Diäthylphosphorsäure wird durch die Formel $\begin{array}{c} \text{O. OH} \\ \text{POC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ angedeutet.

So läßt sich also die Reaction von Chlor und Brom auf alle drei Aethoxylderivate des Phosphorchlorids PCl₃ anwenden; sie führt zu Verbindungen, die sich andererseits von dem Phosphoroxchlorid ableiten und die man als Aethyl- und Diäthylphosphorsäurechlorür bezeichnen kann.

Auf diese letzteren Körper findet dieselbe Reaction dann keine Anwendung mehr; Chlor ist ohne Einwirkung und Brom hat Zersetzung zur Folge. Mit Hülfe des letzteren läßt sich zwar, durch Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren, noch weiter Aethyl in Form von Bromäthyl abspalten; aber es bilden sich dabei schon in den Röhren klebrige Massen und die an der Luft stark rauchenden Producte geben mit

Wasser Phosphorsäure, als Beweis einer eingreifenderen Umwandlung.

Dabei tritt der Geruch und die bleichende Reaction der unterchlorigen Säure auf.

Dasselbe Verhalten gegen Brom zeigt das vom Phosphoroxychlorid abgeleitete Triäthoxylderivat, der Phosphorsäure-Aethyläther.

Auch diese Zersetzungen erklären sich naturgemäfs, wenn man die Formel $\text{PCl}_2(\text{OCl})$ für das Phosphoroxychlorid annimmt und die Einwirkung von Chlor und Brom auf die zuerst besprochenen Derivate als Verwandlungen je einer Aethoxylgruppe dieser Körper in Chloroxyl (OCl) oder Bromoxyl (OBr) auffafst.

Es ist a priori unwahrscheinlich, dafs zwei solcher (der letztgenannten) Gruppen neben einander an demselben P-Atom

bestehen können, und es zersetzt sich daher der aus $\begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{POC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$

durch Einwirkung von Brom etwa entstehende Körper

$\begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{POBr} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ mit Wasser unter Ausgabe von unterchloriger Säure

HOCl .

Aus dem Phosphorsäure-Aethyläther wird vermuthlich

$\begin{matrix} \text{OOBr} \\ \text{POC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ gebildet, also eine Atomgruppe-OOBr, die der-

jenigen der chlorigen Säure-OOCl entspricht und leicht zur Zersetzung Veranlassung giebt.

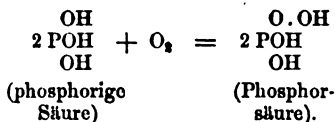
Die Annahme von Chloroxyl im Phosphoroxychlorid kann ferner die oxydirende Wirkung erklären, die sich beim Zerfliessen des äthylhaltigen Derivats durch die Bildung einer kleinen Menge Oxalsäure zu erkennen giebt.

Dazu kommt nun noch die Beziehung des Phosphoroxychlorids zur Phosphorsäure.

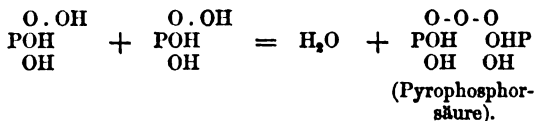
Es wurde oben gezeigt, dafs sich durch eine quantitativ verlaufende klare Reaction eine Aethylgruppe im Phosphorigsäure-Aethyläther durch Brom ersetzen läfst, und dafs dann ein Derivat der Phosphorsäure entsteht, indem Hydroxyl an die Stelle des Broms tritt.

Danach kann man die Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure nicht anders auffassen, als dafs ein H-Atom der ersteren durch Hydroxyl ersetzt wird; die Folge davon ist die Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffatome in dem Oxydationsproduct.

Man hat :



Diese Constitutionsformel der Phosphorsäure, die ähnliche Isomerieen unter ihren Derivaten voraussehen läfst, wie sie Kolbe an denjenigen der schwefligen Säure nachgewiesen hat*), steht mit dem ganzen Verhalten bei der Salzbildung im besten Einklange und erklärt namentlich ihre Neigung zu polymerisiren, wodurch sie sich von der phosphorigen Säure unterscheidet :



Da nun das Phosphoroxchlorid das Trichlorid von $\begin{array}{c} \text{O.OH} \\ \text{POH} \\ \text{OH} \end{array}$ ist, so wird man auch durch diese Beziehung darauf

geführt, dasselbe durch die Formel $\begin{array}{c} \text{OCl} \\ \text{PCl} \\ \text{Cl} \end{array}$ zu bezeichnen.

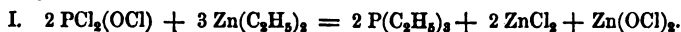
*) Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 72.

3) *Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylphosphorigsäurechlorür; Constitution des Triäthylphosphinoxyds.*

Nachdem der eigenthümliche Character und das normale Dampfvolumen des Triäthylphosphinoxyds durch Hofmann hervorgehoben war, hat Pebal die Constitution desselben als eine ketonartige angenommen *).

Der Versuch, diese Annahme durch eine künstliche Bildung aus Phosphoroxychlorid und Zinkäthyl zu bestätigen, nahm jedoch einen unerwarteten Verlauf.

Dies erklärt sich unter Annahme der eben begründeten Constitution des Phosphoroxychlorids durch folgende Gleichungen :



(unterchlorigs. Zink)

In der That erhielt Pebal eine Verbindung von Triäthylphosphin mit Chloräthyl und Chlorzink neben basischem Chlorzink :



also genau die diesem Verlaufe der Reaction entsprechenden Producte.

Nichtsdestoweniger sind Phosphoroxychlorid und Triäthylphosphinoxyd analog constituirte Verbindungen, wie die folgende Bildung des letzteren aus Aethylphosphorigsäurechlorür und Zinkäthyl **) zeigt.

Die Mischung dieser beiden Körper wurde, um jede Oxydation während des Versuches zu vermeiden, in einem mit Leuchtgas gefüllten Apparate vorgenommen : Anfangs ruft jeder Tropfen des Chlorürs lebhaftes Zischen in dem

*) Ann. Chem. Pharm. CXX, 194.

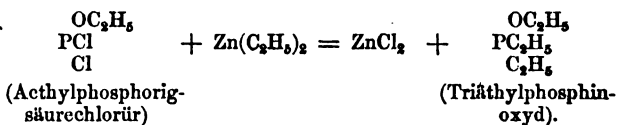
**) Kurze Angabe über dessen Darstellung siehe Ber. d. d. chem. Ges. 1868, S. 140.

Zinkäthyl hervor und muß die Masse äußerlich abgekühlt werden; gegen Ende unterstützt man die Einwirkung durch gelindes Erwärmen.

Das Product aus je 1 Mol. $\text{PCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist eine klare dicke Flüssigkeit; es löst sich in Wasser ohne Reaction und ohne Ausscheidung auf, enthält also weder Triäthylphosphin, noch Zinkoxyd.

Dagegen liefs sich leicht Chlorzink nachweisen und schied sich auf Zusatz von festem Kali Triäthylphosphinoxyd als dickes Oel auf der Oberfläche aus, indem zugleich der widrige Geruch der Phosphorbasen deutlich auftrat. Das Triäthylphosphinoxyd destillirte zwischen 240 und 245° , gab die charakteristische Fällung mit Jodzink und besafs alle Eigenschaften des von Hofmann beschriebenen Körpers.

Da nun nach dem ganzen Verlaufe der Reaction nicht, wie bei dem Versuche von Pebal, eine secundäre Bildung desselben angenommen werden kann, so hat man für die Entstehung die einfache Gleichung :



Das Triäthylphosphinoxyd ist also Diäthyläthoxylphosphin, ein Mittelglied zwischen Triäthylphosphin und Phosphorigsäure-Aethyläther; seine Consitution ist derjenigen des Phosphoroxchlorids analog und beide entstehen aus dem intermediären Aethylphosphorigsäurechlorür, je nachdem C_2H_5 durch Cl , oder umgekehrt 2Cl durch $2 \text{C}_2\text{H}_5$ ersetzt werden.

Beide Körper bilden sich bekanntlich auch durch directe Einwirkung des Sauerstoffs auf Phosphorchlorid PCl_3 und Triäthylphosphin $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; man hat dabei eine Einschiebung des Sauerstoffs zwischen zwei vorher direct verbundene Atome oder Gruppen anzunehmen, wie sie bei der Bildung

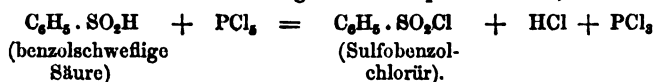
von unterchloriger Säure HOCl aus HCl und von Zinkalkoholat $Zn(OC_2H_5)_2$ aus Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ stattfindet.

Auch die Bildung der dem Triäthylphosphinoxyd entsprechenden Schwefelverbindung durch directe Einwirkung dieses Elements auf Triäthylphosphin (Hofmann) hat ihre Analogie in der Umwandlung von Zinkäthyl zu Zinkmercaptid $Zn(SC_2H_5)_2$ (Frankland).

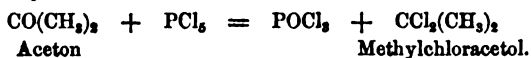
4) *Bimoleculare Natur des Phosphorsuperchlorids.*

Die Verbindung des Phosphorchlorids mit Chlor, das sogenannte Phosphorsuperchlorid PCl_5 , zeigt dreierlei wichtige Reactionen :

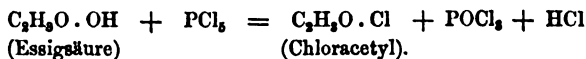
1) Substitution von H durch Cl, unter Entwicklung von Salzsäure und Hinterlassung von Phosphorchlorid; z. B. :



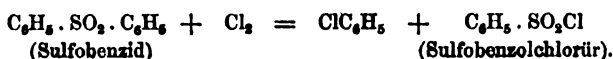
2) Einführung von Chlor an die Stelle von Sauerstoff in Verbindungen, wie Aceton oder Chinon unter Bildung von Phosphoroxychlorid; z. B. :



3) Ersetzung von Sauerstoff und Wasserstoff (Hydroxyl) in Säuren oder Alkoholen durch Chlor, wobei Phosphoroxychlorid und Salzsäure entstehen; z. B. :



Die erste und einfachste dieser Reactionen wird, wie R. Otto gezeigt hat *), in derselben Weise durch freies Chlor zu Stande gebracht, wenn sich Phenyl an der Stelle des zu ersetzenden H-Atoms befindet :



*) Ann. Chem. Pharm. CXLI, 97.

In dieser Abhandlung sind ferner drei Fälle besprochen, in denen die Ersetzung des Aethyls, welches den Platz eines Hydroxylwasserstoffs einnimmt, durch Chlor geschieht.

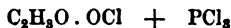
Sofern also die Substitution des Wasserstoffs oder einer dessen Stelle einnehmenden Gruppe mittelst Phosphorsuperchlorid bewirkt wird, kann man das Phosphorchlorid, welches dabei zurückbleibt, als Träger von Chlor ansehen, der dessen Wirkung verstärkt, ähnlich wie das Chlorjod JCl durch vorübergehende Bildung von $\text{JCl} \cdot \text{Cl}_2$ die Verwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure durch Chlor erleichtert (H. Müller).

Die zweite Reaction des Phosphorsuperchlorids besteht offenbar in einer Verdrängung des Sauerstoffs durch Chlor und schließt die Veränderung des rückständigen Phosphorchlorids, nämlich die Oxydation desselben zu Phosphoroxychlorid in sich.

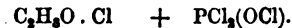
Danach kann man die dritte Art der Einwirkung in verschiedener Weise auffassen.

Gewöhnlich wird angenommen, dafs bei der Verwandlung von Essigsäure in Chloracetyl das Sauerstoffatom des Hydroxyls der Säure durch Cl_2 ersetzt wird, so dafs $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Cl}$ u. ClH resultiren, während gleichzeitig der freiwerdende Sauerstoff zur Bildung von Phosphoroxychlorid Veranlassung giebt.

Man kann aber eben so wohl sich denken, dafs zunächst die mit 1) bezeichnete Reaction, nämlich Substitution des H-Atoms im Hydroxyl durch Cl , eintritt und dafs die so entstandenen Körper :



sich umsetzen zu



Der letztere Verlauf ist wahrscheinlicher, wenn man annimmt, dafs in den Wirkungen des Phosphorsuperchlorids in erster Linie eine durch die Anwesenheit von PCl_3 verstärkte

und bestimmte Wirkung des Chlors hervortritt; er muß sich erkennen lassen, wenn man das Phosphorchlorid zum Träger von z. B. Brom, statt von Chlor macht.

Das ist nun leicht möglich: Phosphorchlorid geht mit Brom wie mit Chlor unter Erwärmung eine in starken Kältemischungen krystallinisch erstarrende Verbindung ein und dieser Körper ist bereits von Friedel und Ladenburg *) mit Erfolg zur Ersetzung des Aceton-Sauerstoffs durch Brom benutzt worden.

Dieses bei gewöhnlicher Temperatur aus zwei flüssigen Schichten bestehende Gemenge wirkt, wie sich bald ergab, eben so auf hydroxylhaltige Körper ein, wie Phosphorsuperchlorid.

Man sieht nun leicht, wie der Verlauf einer solchen Reaction die obige Frage beantworten muß.

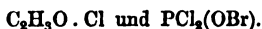
Erfolgt in dem hydroxylhaltigen Körper die Ersetzung des Sauerstoffs durch Chlor oder Brom, wie im Aceton, so entsteht z. B. aus Essigsäure $C_2H_3O.OH$ durch PCl_3Br_2 :



Im anderen Falle dagegen, wenn zuerst die Substitution des Wasserstoffs im Hydroxyl erfolgt, sind die Mittelglieder:



die schliesslich resultirenden Producte:



Essigsäure war zu dem Versuche weniger geeignet, weil Phosphorchlorid PCl_3 an und für sich darauf einwirkt; Benzoësäure aber wird durch letzteres nicht verändert und hat daher bald zur Entscheidung geführt.

Läfst man Brom zu einem Gemenge von je 1 Mol. $C_7H_6O_2$ und PCl_3 tropfenweise zufließen, so beginnt gleich eine heftige Reaction: es entweichen rauchende Dämpfe, die Chlorwasser

*) Bull. soc. chim. VIII, 146.

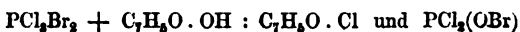
braun färben, also *Bromwasserstoff* sind, und es tritt allmählig Verflüssigung ein. Die nach Zusatz von 1 Mol. Brom schwach gefärbte Masse läßt sich ohne Rückstand destilliren, enthält also nicht etwa Brombenzoësäure. Man erhält neben Benzoylchlorid einen höher als Phosphoroxychlorid siedenden Körper, der bei der Rectification den von Menschutkin für Phosphoroxychlorbromür angegebenen Siedepunkt (135 bis 137°) zeigt und die entsprechende Zusammensetzung hat, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht.

- 1) 0,8119 Grm. des Körpers gaben 1,9646 AgCl + AgBr.
- 2) 1,6291 Grm. dieses Gemenges verloren beim Glühen im Chlorstrom 0,1497 an Gewicht.

Danach berechnen sich 40,54 pC. Br und 36,66 pC. Cl

Die Formel POCl_2Br verlangt 40,40 pC. Br und 35,85 pC. Cl

So erhält man also aus



und ist der Verlauf der Reaction so anzunehmen, dafs als Zwischenproducte entstehen :

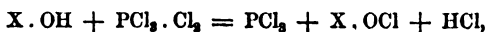


Was nun hier erkennbar ist, wird natürlich verdeckt, wenn kein Brom, sondern nur Chlor an dem Processe Theil nimmt; es erscheint aber um so mehr gerechtfertigt, entsprechende, OCl an der Stelle von OH enthaltende Mittelglieder als Producte der ersten Phase der Reaction von Phosphorsuperchlorid auf Hydroxylverbindungen anzunehmen, weil derartige Körper nicht nur überhaupt darstellbar sind — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OCl}$ Essigsäure-Chlor von Schützenberger — sondern, insofern sie neben PCl_3 beständig sind, aus dem in Rede stehenden Processe selbst hervorgehen [die mit 1) bezeichnete Reaction].

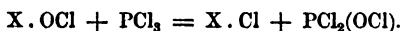
Man hat daher allen Grund, die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Hydroxylverbindungen als eine Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch Chlor aufzufassen, der

dann in vielen — nicht in allen — Fällen eine weitere Umsetzung der entstandenen Producte folgt.

In allen Fällen hat man :



dann weiter in den meisten :



Die Wirkung des gewöhnlich gasförmigen Chlors, die in manchen Fällen eine gleiche ist, wird natürlich durch die Existenz desselben in einer festen Verbindung verstärkt und durch die Gegenwart von PCl_3 bestimmt.

Der Vergleich des Phosphorsuperchlorids mit Chlorphosphor-Brom $PCl_3.Br_2$ hat noch eine andere Bedeutung. Die letztere Verbindung ist bereits als Flüssigkeit unverkennbar in demselben Zustande, wie die erstere als Dampf. Die Molecule PCl_3 und Br_2 , die zusammen krystallisiren, verlieren ihren Zusammenhalt schon bei der Verflüssigung, so wie die Molecule PCl_3 und Cl_2 bei der Verwandlung in Dampf.

Nichtsdestoweniger reagirt das bloße Gemenge Chlorphosphor-Brom eben so wie Chlorphosphor-Chlor, dessen empirische Formel PCl_5 ist und das man daher gewöhnlich Fünffach-Chlorphosphor nennt.

So wird also die von Cannizzaro, Kekulé und Kopp auf Grund der Dampfdichte ausgesprochene Ansicht, daß der letztere Körper eine moleculare Verbindung sei, bestätigt durch die Art und Weise seiner Reactionen, so wie durch die Analogie mit einer Verbindung, deren Zusammenhalt bereits im flüssigen Zustande aufgehoben ist und die dennoch auf den ersten Blick einheitlich zu wirken scheint.

Danach ist die atomistische Molecularformel des Phosphorsuperchlorids $PCl_3.Cl_2$ und das Phosphoratom in demselben nicht anders, als dreiwertig anzunehmen.

Die im Vorhergehenden besprochenen Körper sind die Prototypen derjenigen Phosphorverbindungen, welche zur Annahme einer Valenzgröße dieses Elements geführt haben, die von der durch die Dampfdichte angezeigten abweicht.

Da sich diese Annahme nun bei näherer Betrachtung dieser Körper als unnöthig erweist, so erscheint die Trivalenz der Phosphoratome in allen ihren Verbindungen nunmehr hinlänglich begründet.

Da aber ferner Phosphoroxychlorid und Triäthylphosphin-oxyd streng genommen die einzigen Körper sind, welche sich gegen den in der Einleitung aufgestellten allgemeinen Satz anführen ließen, so gewinnt derselbe einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit :

Als unabhängig von den Aggregatzuständen ergibt sich nur eine einzige constante Valenz der Atome.

Zieht man dann weiter die Bestätigung in Betracht, welche die bimoleculare Natur des s. g. Fünffach - Chlorphosphors durch dessen Reactionen erfährt, so sieht man eine Hebung der Schwierigkeiten voraus, welche bis jetzt noch der Annahme je zweier oder mehrerer unter einander verbundener Molecule in solchen Körpern entgegenstehen, die scheinbar einheitlich sich verhalten.

Wenn aber diese Schwierigkeiten sich heben lassen, so darf man wohl annehmen, daß die von den Aggregatzuständen der Körper abhängigen Kräfte überhaupt den Moleculen als in sich geschlossenen Systemen, nicht aber einzelnen in denselben enthaltenen Atomen individuell angehören.

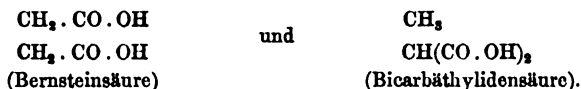
Berlin, am 1. Juli 1868.

Ueber die Isomerie der Bicarbonsäuren des Aethylens und Aethylidens;

von *Denselben*.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt *), dafs die von H. Müller aus Cyanpropionsäure durch Kochen mit Kalilauge erhaltene Säure nicht die Eigenschaften der Bernsteinsäure hat und daher nicht mit derselben identificirt werden darf; dafs dagegen Bernsteinsäure erhalten wird, wenn man als Ausgangspunkt β Jodpropionsäure statt der aus Milchsäure entstehenden α Chlorpropionsäure wählt.

Die Säure von H. Müller hat nichtsdestoweniger die Zusammensetzung der Bernsteinsäure, wie eine von Hrn. A. Eller in meinem Laboratorium gemachte Analyse zeigt **) und ist die derselben isomere Bicarbäthylidensäure :



Sie löst sich in etwa 5 Theilen Wasser, schmilzt schon bei 129 bis 130° und giebt keine Fällung mit Eisenchlorid.

Die Isomerie der beiden Säuren ist eine natürliche Consequenz derjenigen der Chlorpropionsäure, so wie der Kohlenwasserstoffe Aethylen und Aethyliden.

Doch hat sich der Parallelismus der Reactionen mit den letzteren nicht in gleicher Weise zu dem gewünschten Ende führen lassen, wie mit den ersteren.

Erlenmeyer und Simpson haben mit gleich ungünstigem Erfolge versucht, Aethylidenchlorür in das entsprechende Cyanür und die zugehörige Bicarbonsäure zu verwandeln.

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 247.

**) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1868, S. 98.

Daran knüpft der Erstere *) eine Zusammenstellung der möglichen Gründe, weshalb in diesem Falle gewöhnliche Bernsteinsäure anstatt der zu erwartenden Bicarbäthylidensäure erhalten wird, und entscheidet sich für die Annahme, daß das Aethylidenchlorür bei der zur Einleitung der Reaction nöthigen Temperatur eine Zersetzung in Chlorwasserstoff und Vinylchlorür erfahre, aus welchem dann Aethylencyanür durch einen complicirteren Proceß entstehe.

Ich will die Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung nicht bestreiten, obwohl es immerhin auffallend ist, daß Simpson die Umwandlung in Cyanür bei einer Temperatur (160 bis 180°) zu Stande gebracht hat, welche gerade noch unterhalb derjenigen liegt, welche Erlenmeyer als für die von ihm angenommene Bildung des Vinylchlorürs erforderlich an giebt (180°).

Nur scheint mir die einfachste Annahme, welche Erlenmeyer nur kurz erwähnt, mindestens eben so berechtigt, nämlich, daß Aethylidencyanür zwar gebildet wird, aber eine Umsetzung zu Aethylencyanür erfährt.

Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, daß es bisher nicht gelungen ist, Körper darzustellen, in welchen zwei oder mehr Cyangruppen an dasselbe C-Atom gebunden anzunehmen wären.

Ich habe selbst viele vergebliche Versuche in dieser Richtung angestellt, dabei auch die früheren Angaben über derartige Verbindungen, z. B. Cyanoforn, zu bestätigen mich umsonst bemüht.

Das Mißlingen der Versuche von Erlenmeyer und Simpson liefert einen neuen Beleg dafür, daß die Darstellung solcher Körper aus den entsprechenden Chlorverbindungen mittelst Cyankalium nicht geräth.

*) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 365.

Wenn nun aber, wie ich auch häufig beobachtet habe, die Bildung von Chlorkalium bei diesen Versuchen vor sich geht, ohne dafs man die gewünschten Cyanüre erhalte, so geht daraus hervor, dafs die letzteren als solche unbeständig sind und sich weiter umwandeln. Diese Umwandlung, d. h. die Veränderung in dem Verhältnisse der näheren Bestandtheile der Körper, führt dann entweder zu einer gänzlichen Spaltung, oder zu einer anderen Gruppierung derselben Atomgruppen, d. h. zur Bildung von isomeren Körpern.

Nun erhält man statt des Aethylidencyanürs dessen Isomeres. Soll man da nicht annehmen, dafs die Umwandlung des ersteren auf das andere hingeführt hat?

Erlenmeyer erwähnt selbst die Aehnlichkeit, die in der Umwandlung von Aethylidenbromür zu Aethylenbromür liegt; trägt aber Bedenken, die Anschauung auf das Cyanür zu übertragen, wahrscheinlich, weil es sich da um Kohlenstoffgruppen handelt und deren Zusammenhalt immer für besonders fest gehalten wird.

Nun hat Baeyer vor Kurzem einen neuen Fall dieser Art beobachtet, in dem die Umlagerung von untereinander verbundenen Kohlenstoffgruppen vorliegt *).

Es scheint mir daher, dafs man die Bildung von Bernsteinsäure aus Aethylidenchlorür so auffassen darf, wie es am Einfachsten ist: das Aethylidencyanür wird zwar gebildet, verwandelt sich aber in das isomere Aethylencyanür.

*) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1868, S. 120.

Ueber die Einschließung des Wasserstoffgases durch Metalle;

von *Th. Graham* *).

Bei meinen früher veröffentlichten Versuchen **) über die Einschließung des Wasserstoffgases durch die Metalle Palladium, Platin und Eisen wurde die Gasabsorption als etwas bei niedrigeren Temperaturen nur in ungewisser Weise sich Zeigendes beobachtet, aber als etwas sicher Eintretendes, wenn das Metall, in der Form von Schwamm oder gehämert, erhitzt und dann in einer Atmosphäre von Wasserstoff langsam und vollständig abkühlen gelassen wurde. Diese Thatsache wurde als darauf beruhend betrachtet, daß absolute Reinheit der Oberfläche des Metalls für die erste absorbirende Wirkung wesentliche Bedingung sei, wie nach Faraday's Beobachtung für die Wirkung von Platinfolie oder Platindraht, das Gasmische von Sauerstoff und Wasserstoff sich entzünden zu lassen. Ein neues Verfahren, die Metalle bei niedrigen Temperaturen mit Wasserstoff zu beladen, mit welchem ich in letzterer Zeit bekannt geworden bin, ist nicht ohne Interesse.

Wenn eine Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure gebracht wird, so wird Wasserstoff von der Oberfläche des Metalls aus entwickelt, aber kein Wasserstoff wird zu derselben Zeit eingeschlossen und zurückgehalten. Ein negatives Resultat war in der That wegen der krystallinischen Structur des Zinks zu erwarten. Bringt man aber eine dünne Palladiumplatte in dieselbe Säure und mit dem Zink in metallische

*) Aus den Proceedings of the Royal Society XVI, 422 mitgetheilt.

**) Vgl. Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. V, 1.

D. R.

Berührung, so wird dieselbe bald stark mit dem Wasserstoff beladen, welcher dann an ihrer Oberfläche auftritt. Die in einer Stunde von einer ziemlich dicken Palladiumplatte bei 12° aufgenommene Ladung betrug das 173fache Volum derselben.

Die Absorption von Wasserstoff zeigte sich noch stärker, wenn die Palladiumplatte die negative Electrode in angesäuertem Wasser für eine Batterie von sechs Bunsen'schen Elementen abgab. Während die Entwicklung von Sauerstoffgas an der positiven Electrode fortwährend reichlich vor sich ging, blieb die Gasentwicklung an der negativen Electrode während der ersten zwanzig Secunden gänzlich aus, in Folge der Einschließung des Wasserstoffs durch das Palladium. Die Absorption betrug schliesslich das 200,4fache Volum, und betrug also mehr als das Wasserstoffvolum, welches durch dieselbe Platte eingeschlossen wurde, als dieselbe nach dem Erhitzen in einer Atmosphäre dieses Gases erkaltete; im letzteren Falle wurde nicht mehr als das 90fache Volum eingeschlossen.

Es ist bemerkenswerth, dafs, obgleich der Wasserstoff unter diesen Umständen in das Metall tritt und ohne Zweifel sich durch die ganze Masse desselben verbreitet, das Gas doch keine Neigung zeigt, bei der Absorptionstemperatur von dem Metalle weg zu gehen und in einen leeren Raum zu entweichen. So wurde eine dünne, in der eben angegebenen Weise mit Wasserstoff beladene Palladiumplatte gewaschen, mit einem Tuch abgetrocknet, und dann in eine ausgepumpte Glasröhre eingeschmolzen. Als die Spitze der Glasröhre nach zwei Monaten unter Quecksilber abgebrochen wurde, fand sich das Vacuum noch vollkommen erhalten. Kein Wasserstoff war in der Kälte (bei ungefähr 12°) verdampft; aber bei nachherigem Erhitzen auf 100° und darüber wurde aus dem Metall das 333fache Volum an Gas entwickelt.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als ein hohler Palladiumcylinder von 115 Millimeter Länge, 12 MM. Durchmesser und 1 MM. Wanddicke als negative Electrode in eine saure Flüssigkeit gebracht wurde, während die abgeschlossene Höhlung des Cylinders mittelst eines Sprengel'schen Aspirators ausgepumpt erhalten wurde. Kein Wasserstoff drang im Verlaufe mehrerer Stunden in die luftleere Höhlung ein, während das Gas ohne Zweifel durch die äußere Oberfläche des Cylinders reichlich absorbiert wurde und sich in die ganze Masse des Metalls verbreitete.

Es ergibt sich hieraus, daß bei der Absorption des Wasserstoffs durch Palladium die Flüchtigkeit des ersteren Körpers gänzlich unterdrückt werde; und Wasserstoff kann in beträchtlicher Menge in Metallen anwesend sein, ohne eine irgend bemerkliche Tension bei niedrigen Temperaturen zu äußern. Eingeschlossener Wasserstoff ist gewiß nicht mehr ein Gas, was man auch bezüglich seines physikalischen Zustandes denken möge. Dieselbe Schlussfolgerung wurde angezeigt durch eine andere Reihe von Versuchen, in welchen gefunden wurde, daß für die Einschließung des Wasserstoffs durch Palladium und selbst durch Eisen es nicht nöthig ist, das Gas unter stärkerem Druck einwirken zu lassen, sondern daß dasselbe selbst noch in stark verdünntem Zustande durch diese Metalle leicht absorbiert wird.

Der eingeschlossene Wasserstoff wird leicht in der Art aus dem Palladium wieder entfernt, daß man die Stellung des letzteren in der Zersetzungszelle der Batterie umkehrt, so daß man nun Sauerstoff an der Oberfläche des Metalles sich entwickeln läßt. Der Wasserstoff wird dann aus dem Palladium eben so rasch entfernt, als er vorher in dasselbe eingetreten war, und das Metall wird durch diese Behandlung vollkommen wasserstofffrei. Wenn mit Wasserstoff beladenes Palladium der Atmosphäre ausgesetzt bleibt, so ist das Metall

fähig, plötzlich heifs zu werden und das in ihm enthaltene Gas gänzlich durch freiwillige Oxydation zu verlieren.

Das Platin kann durch die Wirkung der Volta'schen Batterie eben so wie das Palladium, nur mit dem wie gewöhnlich geringeren Betrage an Gas, mit Wasserstoff beladen werden. Die von altem Platin, welches in Form einer Röhre von der Dicke eines kleinen Tiegels angewendet wurde, in einer Zersetzungszelle aufgenommene Beladung betrug 2,19 Volume. Das absorbirte Gas wurde auch wiederum rasch aus dem Platin entfernt und oxydirt, als die Stelle des Metalles in der Zersetzungszelle umgekehrt wurde. Das Platin erhielt in Folge der Einschließung von Wasserstoff das bekannte Polarisationsvermögen. Dieses Vermögen wurde auch durch das Metall noch zurückgehalten, nachdem das letztere mit reinem Wasser abgewaschen und mit einem Tuch abgewischt war, und kam bei dem Eintauchen des Metalles in verdünnte Säure zu Wirksamkeit. Die zum Austreiben des Wasserstoffs, welcher in solcher Weise durch Platin absorbirt war, nöthige Temperatur wurde als nur wenig unterhalb der Rothglühhitze liegend befunden, obgleich das Gas in das Metall bei niedriger Temperatur eingetreten war.

Weiches Eisen, welches während einiger Zeit in verdünnter Säure gelassen war, schlofs 0,57 Vol. Wasserstoff ein. Diese Beladung mit Gas wurde auch bei niedrigen Temperaturen zurückgehalten, und entwich in ein Vacuum erst, als die Temperatur bis nahezu zum Rothglühen gesteigert wurde. Es beweist dies, dafs das Eisen wie das Platin durch Wasserstoff in der Kälte nicht durchdrungen wird, da die Temperatur, bei welcher Abgabe des Gases erfolgt, beträchtlich hoch liegt *).

*) In Cailletet's Versuch, bei welchem ein dünnes Eisenblech der Einwirkung einer Säure ausgesetzt wird, wird das Metall ohne

Während Wasserstoff durch Palladium und Platin, wenn diese Metalle als negative Polplatten angewendet werden, reichlich absorbiert wird, wird gar kein Sauerstoff absorbiert, wenn Platten aus denselben Metallen als positive Electroden angewendet werden. Sauerstoffgas wurde an der Oberfläche der letzteren reichlich entwickelt, ohne condensirt zu werden. Eine Platinplatte, welche während mehrerer Stunden als positive Electrode gewirkt hatte, gab nachher, dem Erhitzen unter Auspumpen unterworfen, nur eine geringe Spur von Kohlensäure aber keinen Sauerstoff aus.

Das bekannte Entzündungsvermögen, welches Platinschwamm (oder reines Platinblech) für einen Strom von Wasserstoffgas in der Luft besitzt, scheint lediglich auf der Einwirkung des Metalles auf den in ihm eingeschlossenen Wasserstoff zu beruhen. Der Wasserstoff scheint polarisirt und seine Anziehung zum Sauerstoff beträchtlich vergrößert zu sein. Ich erlaube mir folgende Vorstellung bezüglich dieses Phänomens hier darzulegen, mit einer Entschuldigung dafür, daß die Erklärung einen rein speculativen Character hat. Wird angenommen, daß das Molecul des gasförmigen Wasserstoffs eine Verbindung von zwei Atomen dieses Elementes, ein Wasserstoffhydrür ist, so wäre zu folgern, daß die Anziehung des Platins zu dem negativen Atom des Wasserstoffmoleculs das letztere mit dem Metalle sich vereinigen läßt. Das nur unvollkommen befriedigte Bestreben geht auf die Bildung eines Platinhydrürs. Das Wasserstoffmolecul ist demgemäß polarisirt oder orientirt, mit seiner positiven Seite einwärts gekehrt und im Besitz einer Verwandtschaft zu

Zweifel vom Wasserstoff in der Kälte durchdrungen, aber wie es scheint in Folge der durchdringenden Wirkung der Säure, welche gleichzeitig ihren Weg in das Metall findet. — Comptes rendus, 4. Mai 1868.

Sauerstoff, welche beträchtlich gesteigert ist. Allerdings werden die beiden Atome eines Wasserstoffmoleculs als unzertrennbar betrachtet, aber dieß ist doch wohl nicht unverträglich mit der Annahme, daß solche Wasserstoffatome, welche durch Verbindung mit Sauerstoff entzogen werden, durch andere Wasserstoffatome aus den benachbarten Moleculen ersetzt werden. Es ist nur die Voraussetzung nöthig, daß zwei neben einander befindliche Wasserstoffmolecule zusammen auf ein einzelnes äußeres Sauerstoffmolecul einwirken. Sie würden Wasser bilden und noch zwei Wasserstoffatome oder ein Wasserstoffmolecul an das Platin angelagert zurücklassen.

Die Oxydation des Alkohols, des Aethers und ähnlicher Substanzen unter Mitwirkung des Platins scheint gleichfalls eine unmittelbare Folge einer ähnlichen Polarisation des Wasserstoffs dieser Verbindungen oder eines anderen oxydirbaren Bestandtheiles derselben zu sein.

Wie bereits bemerkt wurde, folgt daraus, daß ein Gas durch ein Metall unter dem Druck einer Atmosphäre bei einer niedrigen Temperatur eingeschlossen wird, noch nicht, daß das Gas bei derselben Temperatur aus dem Metall in ein Vacuum austreten wird, sofern oft eine viel höhere Temperatur für die Austreibung eines Gases als für die erste Absorption desselben erforderlich ist. Dieß gilt namentlich für die Einschließung des Kohlenoxydes durch Eisen. Gußeisen ist viel zu porös für solche Versuche und läßt Kohlenoxyd eben so wie andere Gase auf Grund der Diffusion von Gasen reichlich hindurchgehen. Selbst Schmiedeeisen bietet Schwierigkeiten für die Beobachtung, wegen der Länge der Zeit, während welcher dieses Metall fortfährt, Kohlenoxyd aus seinem eigenen Vorrath an diesem Gase zu entwickeln. Aber für eine Röhre aus Schmiedeeisen, welche zuerst von dem bereits in ihr enthaltenen Gase vollständig befreit war,

ergab es sich, dafs sie Kohlenoxyd nach ein Vacuum nur sehr langsam im Vergleich zu Wasserstoff hindurchgehen liefs, obgleich das Volum des Kohlenoxydgases, welches das Metall zu absorbiren im Stande ist, ein recht erhebliches ist, sofern es 4 Volume beträgt und gröfser ist, als das Volum des Wasserstoffgases, welches dasselbe Metall einschliessen kann. Kohlenoxyd ging nicht in merklicher Menge durch Eisen von 1,7 MM. Dicke, bis die Temperatur beträchtlich erhöht war, und dann betrug, bei voller Rothglühhitze, der Durchgang des Gases für eine Minute und ein Quadratmeter Fläche :

für Kohlenoxyd :	0,284 CC.;
für Wasserstoff :	76,5 „ .

Der Zustand des durch ein colloïdales Metall eingeschlossenen Wasserstoffs läfst sich wohl am Vortheilhaftesten in der Vereinigung des letzteren mit Palladium untersuchen, wo die Menge des eingeschlossenen Gases eine beträchtliche ist. In dem pulverig-schwammigen Zustand nahm Palladium 655 Volume Wasserstoff auf, und so beladen gab es kein Gas nach dem Vacuum hin bei gewöhnlicher Temperatur ab, sondern erst, als die Temperatur bis nahezu auf 100° erhöht wurde. Für gehämmerte Palladiumfolie ist beobachtet worden, dafs sie ganz eben so viel Gas aufnimmt. Aber den Zustand, in welchem das Palladium mit dem gröfsten Absorptionsvermögen ausgestattet zu sein scheint, nimmt es an, wenn es aus einer etwa 1,6 procentigen Lösung des Chlorids durch die Einwirkung einer Volta'schen Batterie in der Form eines compacten Metalles ausgefällt wird. Das Palladium gehört nicht zu den Metallen, welche in solcher Weise leicht ausgefällt werden; aber es läfst sich durch die Wirkung einer einzelnen grofsen Zelle auf einem dünnen Platindraht in glänzenden Blättchen ausscheiden. Das Palladium löst sich nach einiger Zeit von dem Draht ab, und zeigt da, wo es mit dem Platin in Berührung gewesen war, eine glän-

zende weisse metallische Oberfläche, während es auf der Seite, wo es der Säure ausgesetzt war, eine matte, an metallisches Arsen erinnernde Oberfläche zeigt. So dargestellt enthält es keinen eingeschlossenen Wasserstoff. Aber als die metallischen Blättchen in Wasserstoff auf 100° erhitzt und in demselben Gas eine Stunde lang langsam erkalten gelassen wurden, so ergab sich, daß sie nun 982,14 Volume Gas, gemessen bei 11° und 756 MM. Barometerstand, eingeschlossen hatten. Diefs ist die beträchtlichste Wasserstoffabsorption, welche beobachtet worden ist. So stark beladenes Palladium gab ein geringes Anzeichen dafür, daß es Wasserstoff nach einem Vacuum hin mit äußerster Langsamkeit in der Kälte entweichen läßt. Die Beladung dieses Palladiums ist, nach Gewichten ausgedrückt :

Palladium	1,0020 Grm.	99,277
Wasserstoff	0,0073	„	0,723
			100,000.

Das Verhältnifs ist das von 1 Aeq. Palladium zu 0,772 Aeq. Wasserstoff *), oder es entspricht einer Annäherung zu einer Verbindung nach gleichen Aequivalenten, PdH. Aber der Auffassung, es handle sich hier um eine bestimmte chemische Verbindung, stehen mehrere Betrachtungen entgegen. Das metallische Palladium erleidet keine sichtbare Veränderung durch die Vereinigung mit Wasserstoff. Hydrüre einiger Metalle sind bekannt : so das des Kupfers (Wurtz) und das des Eisens (Wanklyn); aber diese Verbindungen sind braune pulverige Substanzen ohne metallischen Character. In der That kann auch ein Palladiumhydrür gebildet aber seiner großen Unbeständigkeit wegen nicht aufbewahrt werden. In Befolgung des von Wurtz für die Darstellung des Kupferhydrürs angegebenen Verfahrens wurde salpetersaures Palladium mit Schwefelsäure gekocht und das schwefel-

*) H = 1; Pd = 106,5.

saure Palladium (ein rothes krystallinisches Salz) dargestellt. Eine Lösung dieses Salzes mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure wurde mittelst unterphosphorigsauren Natrons gefällt; ein schwarzes Pulver wurde ausgeschieden, welches bei 0° rasch, unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas, sich zersetzte. Was schliesslich zurückblieb ergab sich als reines Palladium, mit dem gewöhnlichen schwarzen amorphen Aussehen desselben und mit keiner Spur von Krystallisation. Es ist sonderbar, dass dieser Palladiumniederschlag keinen Wasserstoff eingeschlossen enthielt, und selbst, als das so dargestellte Palladiumschwarz getrocknet einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in gewöhnlicher Weise ausgesetzt wurde, condensirte es keine merkliche Menge dieses Gases. Es erlangte jedoch diese Eigenschaft durch Erhitzen bis zum Rothglühen und Umwandlung in graues Palladium.

Ich bin zu der Schlusfolgerung geneigt, dass dem Durchgang von Wasserstoff durch eine Metallplatte immer eine Condensation, oder Einschließung des Gases vorhergeht. Aber es muss auch zugegeben werden, dass die Schnelligkeit des Durchgangs nicht dem Volum des eingeschlossenen Gases proportional ist; sonst würde der Durchgang durch Palladium bei niedriger Temperatur ein viel beträchtlicherer sein, als bei hoher. Eine aus diesem Metalle bestehende Platte war bei 267° nahezu von eingeschlossenem Wasserstoffgas frei gemacht, aber sie gestattete diesem Gas noch den Durchgang und zwar bei noch höheren Temperaturen in erheblich erhöhtem Grade, und ohne dass sie gleichzeitig anderen Gasen den Durchgang gestattet hätte. In einem auffallenden Versuche wurde ein Gemische von gleichen Volumen Wasserstoff und Kohlensäure durch eine kleine Palladiumröhre geleitet, deren innerer Durchmesser 3 MM. und deren Wanddicke 0,3 MM. betrug. Von der äusseren Oberfläche dieser Röhre entwich bei Rothglühhitze Gas in ein Vacuum mit der

ungemein großen Geschwindigkeit von 1017,54 CC. in der Minute für 1 Quadratmeter Oberfläche. Dieses Gas trübte nicht Barytwasser; es war reines Wasserstoffgas.

Ein noch rascherer Durchgang von Wasserstoffgas durch Palladium wurde beobachtet für einen hohlen Cylinder aus diesem Metall von 1 MM. Dicke bei höherer, dem Schmelzpunkte des Goldes nahe kommender Temperatur. Der Palladiumcylinder war in eine, reines Wasserstoffgas enthaltende Porcellanröhre eingeschlossen; er wurde wie gewöhnlich ausgepumpt und gab innerhalb fünf Minuten 105,8 CC. Gas, gemessen bei 10° und 753 MM. Barometerstand. Da die äußere Oberfläche der Palladiumröhre 0,0053 Quadratmeter betrug, so berechnet sich der Durchgang von Gas in der Minute für 1 Quadratmeter Oberfläche auf 3992,22 CC. (nahezu 4 Liter). Vorher war für dieselbe Palladiumröhre beobachtet worden, daß der Durchgang von Wasserstoff bei der niedrigeren Temperatur 265° C. 327 CC. in der Minute für 1 Quadratmeter Oberfläche beträgt. Die Geschwindigkeit des Durchgangs wächst hiernach rasch mit der Temperatur.

Als Kohlensäure an der Stelle von Wasserstoff angewendet wurde, war bei derselben hohen Temperatur nur ein sehr geringer Durchgang wahrzunehmen, welcher 1,86 CC. in der Minute für 1 Quadratmeter Oberfläche betrug. Diefes ergibt für Kohlensäure nur $\frac{1}{20000}$ von dem für Wasserstoff gefundenen Betrag. Ob der Durchgang der Kohlensäure eine, nur in viel geringerem Mafsstab stattfindende Erscheinung derselben Art ist oder aber auf einer merklichen Porosität des Palladiums beruht (für welche sie ein Mafs abgeben würde), bleibt ungewifs.

Die Menge Wasserstoff, welche durch das Metall bei diesen hohen Temperaturen zurückgehalten wird, mag zu klein geworden sein, als daß sie noch bestimmt werden könnte; aber ich vermuthe, daß eine solche Menge noch

vorhanden ist und durch eine Art rascher Cämentation durch das Metall hindurch wandert. Diese äußerste Leichtbeweglichkeit ist eine sonderbare Eigenschaft des Wasserstoffs, welche mit enthalten war in der durch H. Sainte-Claire Deville und Troost gemachten fundamentalen Entdeckung des Durchgangs dieses Gases durch Platten von Eisen und Platin bei hohen Temperaturen.

Die beträchtliche Geschwindigkeit, mit welcher dasselbe Gas durch ein dünnes Caoutchoucblatt hindurchgeht, scheint einer Erklärung von bekannter Grundlage aus fähiger zu sein. Caoutchouc von weniger als 0,1 MM. Dicke verliert, wenn vorher mit Wasserstoff beladen, dieses Gas gänzlich, wenn es auch nur augenblicklich der Luft ausgesetzt wird. Eine Röhre von 2 MM. Dicke, durch welche Wasserstoff und Kohlensäure, jedes Gas für sich und zwar eine Stunde lang, hindurchgeleitet wurden, ergab als Menge des zurückgehaltenen Gases :

vom Wasserstoff	0,0118 Volume ;
von der Kohlensäure	0,2200 „ .

Die Absorption findet also im Verhältnisse von 1 Wasserstoff zu 20 Kohlensäure statt; aber der relative Betrag des Durchgangs der beiden Gase durch ein Caoutchoucblatt ist wie 1 Wasserstoff zu $2\frac{1}{2}$ Kohlensäure; oder der Wasserstoff bewegt sich 8mal so rasch als nach der Dichtigkeit der Lösung zu schließen wäre. Aber die Diffusibilität dieser Gase ist verschieden im Verhältnisse von 1 für Kohlensäure zu 4,7 für Wasserstoff. Der rasche Durchgang des Wasserstoffs durch Caoutchouc erklärt sich so theilweise daraus, wie rasch dieses Gas durch Gasdiffusion an eine Oberfläche des Caoutchoucblatts gebracht und von der anderen weggeführt wird. Andererseits wandern beide Körper durch die Substanz des Caoutchoucs auf Grund der Diffusibilität, welche ihnen als *Flüssigkeiten* zukommt. Nehmen wir an, dafs für

diesen Zustand die Diffusibilität des Wasserstoffs ungefähr in demselben Verhältnisse gröfser sei, als die des anderen Körpers, wie dies für beide Körper in dem gasförmigen Zustande derselben der Fall ist, so würde die durch die Beobachtung ergebene Raschheit des Durchgangs des Wasserstoffs durch Caoutchouc vollständig erklärt sein.

Die Diffusion im flüssigen Zustand ist auch von Bedeutung für die rasche Verbreitung des Wasserstoffs durch ein weiches colloïdales Metall, wie Palladium oder Platin, bei hoher Temperatur. Bekanntlich ist die Diffusion von Salzen in Wasser bei 100° 6 mal so groß, als bei 0°. Wenn die Diffusion des flüssigen Wasserstoffs in gleichem Verhältnisse bei steigender Temperatur wächst, so muß sie bei Rothglühhitze eine sehr rasche Bewegung werden. Wenn auch die absorbirte Menge verringert (oder der Canal verengert) sein mag, kann doch die Strömung der Flüssigkeit so der Geschwindigkeit nach verstärkt sein. Die ganze Erscheinung scheint in Einklang zu stehen mit der Lösung von flüssigem Wasserstoff in dem colloïdalen Metall. Die „Lösungsaffinität“ der Metalle scheint nahezu auf Wasserstoff und Kohlenoxyd beschränkt zu sein, so daß die Metalle von anderen Gasen, als den eben genannten, nicht merklich durchdrungen werden.

Die Wärmeentwicklung bei chemischen Umsetzungen in ihrer Abhängigkeit von der Aenderung der Moleculzahl;

von Privatdocent Dr. *Alex. Naumann.*

Die mit chemischen Vorgängen verbundenen Wärmeercheinungen hängen im Allgemeinen von vielerlei Umständen ab. Um aus den Beobachtungsergebnissen Zahlen zu

gewinnen, welche nur auf die bei Trennung und Vereinigung von Moleculbestandtheilen absorbirten und entbundenen Wärmemengen Bezug haben, sind die Einflüsse der gewöhnlich begleitenden Nebenumstände so weit möglich auszuschliessen oder der Gröfse nach zu bestimmen.

Berthelot *) hat den Einfluss verschiedener Bedingungen, unter welchen chemische Umsetzungen statthaben, auf die gesammte Wärmeentwicklung in Betracht gezogen. Insbesondere hat Berthelot den Zustandsänderungen und den Wärmecapacitäten der vor der chemischen Umsetzung vorhandenen Körper zwischen der Anfangstemperatur und der Umsetzungstemperatur sowie den Zustandsänderungen und den Wärmecapacitäten der Umsetzungsproducte zwischen der Umsetzungstemperatur und der Endtemperatur Rechnung getragen. Die nach der betreffenden Correction der Versuchswerthe sich ergebende Wärmeentwicklung bezeichnet Berthelot als die Verbindungswärme bei der betreffenden Umsetzungstemperatur. Wenn bei der Umsetzungstemperatur den sich umsetzenden Körpern und den Umsetzungsproducten der vollkommene Gaszustand zukommt, so ist nach Berthelot die auf diese Temperatur zurückgeführte Verbindungswärme die eigentliche, der alleinigen Wirkung der Affinitäten entstammende Verbindungswärme.

Wie aus den folgenden Betrachtungen hervorgeht ist dieser Berthelot'sche Satz nur für den besonderen Fall gültig, dafs bei der chemischen Umsetzung sich die Zahl der Molecule nicht ändert. Auch die weitere Ansicht Berthelot's, dafs für dieselben Körper die Verbindungswärme bei allen Umsetzungstemperaturen gleich grofs sei, wenn nur den sich umsetzenden Körpern und den Umsetzungs-

*) Ann. chim. phys. [4] VI, 290 ff.; im Ausz. Jahresber. f. Chemie f. 1865, S. 47 ff.

producten der vollkommene Gaszustand zukomme, ist nur für den erwähnten besonderen Fall und selbst dann nur unter der nach den seitherigen Erfahrungen noch berechtigten Voraussetzung richtig, dafs bei Temperaturerhöhung die Moleculbestandtheile nur an lebendiger Kraft ihrer Bewegungen gewinnen, ohne dafs dabei allmähig schon ein merklicher Theil ihrer chemischen Anziehung überwunden wird.

Die einfachsten Verhältnisse würde eine Umsetzung vollkommener Gase bieten, aus welcher wiederum nur vollkommene Gase hervorgehen. Unter den in dieser Hinsicht möglichen Fällen würden diejenigen die einfachsten sein, bei welchen vor und nach der Umsetzung eine gleiche Anzahl von Moleculen sich vorfindet. Wenn sich unter der Voraussetzung des vollkommenen Gaszustands z. B. ein Molecul AA mit einem Molecul BB zu zwei Moleculen AB umsetzt, so würde — indem man eine absorbirte Wärmemenge als negative entwickelte in Rechnung bringt — die dadurch entwickelte Wärmemenge gleich sein dem Doppelten der bei der Vereinigung eines Atoms A mit einem Atom B entwickelten Wärmemenge, welche durch ab bezeichnet sei, vermindert um die Summe der bei der Vereinigung eines Atoms A mit einem Atom A und eines Atoms B mit einem Atom B entwickelten Wärmemengen, welche durch aa und bb bezeichnet seien. Es wäre die ganze entwickelte Wärmemenge $W = 2ab - aa - bb$. Dieselbe hängt also nur ab von den durch Trennung und Vereinigung von elementaren Atomen oder in anderen Fällen von Gruppen elementarer Atome bedingten Wärmeentwickelungen.

Anders jedoch gestaltet sich, unter fortwährender Voraussetzung des vollkommenen Gaszustands, der Ausdruck für die Abhängigkeit der bei chemischen Umsetzungen entwickelten Wärmemenge, wenn die Zahl der Molecule eine Aende-

rung erleidet, sei es eine Verminderung oder eine Vermehrung, welche letztere in der Folge als negative Verminderung in Rechnung kommen soll, so daß die abzuleitenden Ausdrücke für beide Fälle Gültigkeit haben. Nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie befinden sich die Moleculen aller Gase in gradlinig fortschreitender Bewegung, und zwar ist die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung, oder, was dasselbe ist, die in der fortschreitenden Bewegung eines Moleculs im Mittel sich darstellende Wärmemenge der s. g. absoluten (von $-274^{\circ},6$ C., wofür in ganzer Zahl künftig -275° gesetzt werden soll, an gezählten) Temperatur T proportional. Diese Wärmemenge ist unabhängig von der Zusammensetzung des Moleculs, also auch für verschiedene Gase bei gleicher Temperatur gleich groß und sonst der absoluten Temperatur proportional. Es läßt sich nun der absolute Werth der in der fortschreitenden Bewegung eines Moleculs von einer beliebigen absoluten Temperatur T^0 sich darstellenden Wärmemenge bestimmen.

Vor einiger Zeit habe ich *) aus einem von Clausius entwickelten Ausdruck für das Verhältniß der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molecularbewegung zur gesammten in einem Gase vorhandenen lebendigen Kraft direct abgeleitet, daß die Ausdehnungswärme für vollkommene Gase, d. i. die Wärmemenge, welche bei der Ausdehnung des Gases unter constantem Druck in äußere Arbeit umgesetzt wird, zur Molecularbewegungswärme, d. i. zu der die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleculen vermehrenden Wärmemenge, in dem constanten Verhältniß von 2 : 3 steht. Nun ist aber für gleiche Temperaturerhöhung die Ausdehnungswärme, wie Dulong **) durch den Versuch dargethan,

*) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 267.

**) Pogg. Ann. 1829, XVI, 476.

aber Clausius *) zuerst erklärt hat, für gleiche Volume aller Gase bei gleichem Druck gleich groß und beträgt für eine Temperaturerhöhung von 1° C. bei einem Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe 0,0691 **) Wärmeeinheiten, wenn man als Volumeinheit den von der Gewichtseinheit Luft bei 0° und 760^{mm} Druck erfüllten Raum nimmt. Mithin beträgt die in dem constanten Verhältnifs von 3 : 2 zu ihr stehende Molecularbewegungswärme vorbezeichneter Volumeinheit für eine Temperaturerhöhung von 1° C. $= \frac{3 \cdot 0,0691}{2} = 0,10365$ Wärmeeinheiten. Da es nun im Begriff des absoluten Nullpunkts liegt, dafs bei ihm die Molecularbewegung gleich Null ist, und da die Festsetzung desselben auf $- 275^{\circ}$ C. die Voraussetzung in sich schliesst, dafs die lebendige Kraft der Molecularbewegung von da ab der absoluten Temperatur proportional wachse, so müssen bei der Erwärmung des bezeichneten Volums eines Gases vom absoluten Nullpunkt bis zu der absoluten Temperatur T° ($= 275 + t$) für die fortschreitende Molecularbewegung aufgewandt werden $0,10365 T$ Wärmeeinheiten. Folglich ist die in der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molecularbewegung der obigen Volumeinheit eines Gases bei 760^{mm} Druck und der absoluten Temperatur T° sich darstellende Wärmemenge ebenfalls $= 0,10365 T$ Wärmeeinheiten.

*) Pogg. Ann. 1850, LXXIX, 397; siehe auch Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 115.

**) Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 116. Dieser Werth für die Ausdehnungswärme geht hervor aus dem Mittelwerth 0,23773 der nahezu gleich gefundenen, auf die angegebene Volumeinheit bezogenen spec. Wärmen der drei permanenten Gase (Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff) und dem aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls (vgl. Pogg. Ann. CXIX, 393) und anderen (vgl. Ann. Chem. Pharm. CVIII, 113) Beobachtungen zu 1,41 bestimmten Verhältnifs der spec. Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum.

Für chemische Zwecke ist es passender, den Inhalt an Molecularbewegungswärme auf die durch die Moleculargewichte bezeichneten Gasmengen zu beziehen. Die vorstehende Zahl für den Inhalt an Molecularbewegungswärme irgend eines Gases bezieht sich auf das von der Gewichtseinheit Luft bei 0° und 760^{mm} Druck erfüllte Volum, welches also, da die spec. Gewichte der Gase auf dasjenige der Luft als Einheit bezogen sind, für jedes Gas die durch die betreffende, das spec. Gewicht angegebene Zahl ausgedrückte Gewichtsmenge bezeichnet. Da nun für jedes Gas nach den für die spec. Gewichte und die Moleculargewichte üblichen Einheiten das Moleculargewicht das 28,94fache des spec. Gewichts beträgt, so ist auch der auf die Moleculargewichte sich beziehende Inhalt an Molecularbewegungswärme für alle Gase gleich dem 28,94fachen des obigen Zahlenwerths. Mit hin ist — indem in der Folge die durch das Moleculargewicht gegebene relative Menge eines Gases kurzweg als ein Gasmolecul bezeichnet werden soll — bei dem durch die absolute Temperatur T° bezeichneten Bewegungszustand der Inhalt irgend eines Gasmoleculs an Molecularbewegungswärme $J_m = 28,94 \cdot 0,10365 T = 2,999631 T$, also ist

$$J_m = 3 T \text{ Wärmeinheiten.} \quad (1)$$

Hat man nun m' gleichartige oder ungleichartige Gasmoleculen von der absoluten Temperatur T', so ist deren Gesamtinhalt an Molecularbewegungswärme = m' . 3 T'. Entstehen aus diesen m' Gasmoleculen von der absoluten Temperatur T' bei chemischer Umsetzung m'' Gasmoleculen von der absoluten Temperatur T'', so ist ferner der jetzige Gesamtinhalt an Molecularbewegungswärme = m'' . 3 T''. Folglich ist die durch Aenderung der Zahl und der Temperatur der Moleculen entwickelte Wärmemenge

$$A_{mt} = m' \cdot 3 T' - m'' \cdot 3 T'' = 3 (m' T' - m'' T'') \text{ Wärmeinheiten.} \quad (2)$$

Unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die Anfangs- und die Endtemperatur, d. h. die Temperatur der vor

und der nach der Umsetzung vorhandenen Körper die Zersetzungstemperatur T_u selbst, also $T'' = T' = T_u$ sei, ist die durch Aenderung der Moleculzahl entwickelte Wärmemenge

$$A_m = m' \cdot 3 T_u - m'' \cdot 3 T_u = (m' - m'') \cdot 3 T_u \text{ Wärmeeinheiten.} \quad (3)$$

Ist $m' = m''$, so ist $A_m = 0$, wie dies auch schon in der Einleitung hervorgehoben wurde. Ist $m' > m''$, so ist A_m positiv; es findet dann durch Verringerung der Moleculzahl eine Wärmeentbindung, also ein Zuwachs zu der durch Trennung und Vereinigung von Moleculbestandtheilen sich ergebenden Wärmeentwicklung statt. Ist $m' < m''$, so ist A_m negativ; es findet dann durch die Vermehrung der Moleculzahl eine Wärmeabsorption, also eine Verringerung der durch Trennung und Vereinigung von Moleculbestandtheilen ohnehin sich ergebenden Wärmeentwicklung statt.

Vorstehende Ergebnisse für den Einfluss der Aenderung der Moleculzahl auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen finden gleichfalls auf die Umsetzung unvollkommener Gase Anwendung, da die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Molecularbewegung für alle Gase, seien dieselben vollkommene oder unvollkommene, durch die absolute Temperatur bezeichnet wird.

Wasserstoff und Sauerstoff setzen sich oberhalb der Rothglühe *) des Eisens zu Wassergas um. Schätzt man diesen Wärmegrad zu 500° C. , d. h. setzt man $T = 775$, so ist bei der Umsetzung $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$ die allein auf Rechnung der Aenderung der Moleculzahl kommende Wärmeentwicklung nach Gleichung (3) $= 3 \cdot 775 = 2325$ Wärmeeinheiten.

Für dissociationsfähige Körper leitet sich aus hinreichend vorliegenden Dampfdichtebestimmungen die Zer-

*) E. Frankland, Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 103.

setzungstemperatur *) T_u als die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung ab, und ist sonach der Zahlenwerth A_m des Einflusses der Aenderung der Moleculzahl auf die Wärmeentwicklung bei der Umsetzungstemperatur bestimmbar. Derselbe hat wegen der Vermehrung der Molecule stets einen negativen Werth, d. h. es findet durch die Aenderung der Moleculzahl allein eine Wärmeabsorption statt, wie auch folgende Zusammenstellung zeigt :

Namen der Gase	Zusammensetzung	Umsetzungsproducte	$m' - m''$	T_u	A_m
Bromwasserstoffamyl- len **)	$C_5H_{10} \cdot HBr$	$C_5H_{10} + HBr$	- 1	519°	- 1557
Jodwasserstoffamyl- len ***)	$C_5H_{10} \cdot HJ$	$C_5H_{10} + HJ$	- 1	500	- 1500
Phosphorchlorid †)	PCl_5	$PCl_3 + Cl_2$	- 1	475	- 1425
Schwefelsäurehy- drat ††)	SH_2O_4	$S O_2 + H_2 O$	- 1	620	- 1860
Untersalpetersäure *)	$N_2 O_4$	$NO_2 + NO_2$	- 1	335	- 1005

Das Ozonmolecul ist nach Versuchen von Soret **) aus drei Sauerstoffatomen zusammengesetzt. Bei der Bildung von gewöhnlichem Sauerstoff aus Ozon entstünden demnach gemäß der Umsetzungsgleichung $2 O_3 = 3 O_2$ aus zwei Moleculen drei Molecule und durch diese Aenderung der Moleculzahl würden mithin bei der unbekanntenen Umsetzungstem-

*) A. Naumann, Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. V, 360.

**) Daselbst Suppl. V, 347 u. 361.

***) Daselbst. Für diesen Körper ist die Zahl für T_u weniger genau als für die übrigen.

†) Daselbst Suppl. V, 348 u. 361.

††) Daselbst Suppl. V, 349 u. 362.

*) Daselbst Suppl. VI, 203 u. 205.

***) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 45 und Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 148.

peratur T nach Gleichung (3) $= 3(2-3) T = -3 T$ Wärmeeinheiten entwickelt, d. h. $3 T$ Wärmeeinheiten absorbiert, abgesehen von den aus sonstigen Gründen etwa stattfindenden Wärmevorgängen.

Für die Anwendung der Gleichung (3) ist die Kenntniss der Umsetzungstemperatur erforderlich, die nun meistens mangelt. Es ist aber die Bestimmung des Einflusses der Aenderung der Moleculzahl auf die Wärmeentwicklung unter gegebenen Verhältnissen auch möglich, wenn die Umsetzungstemperatur nicht bekannt ist. Es werde, wie bei den von Favre und Silbermann und von Anderen vorliegenden Versuchen, als Anfangstemperatur, d. h. als Temperatur der vor der Umsetzung vorhandenen Körper, und zugleich als Endtemperatur, d. h. als Temperatur der nach der Umsetzung vorhandenen Körper, die gleiche unterhalb der Umsetzungstemperatur liegende Temperatur vorausgesetzt. Nach dem die Aequivalenz zwischen Wärme und zwischen chemischer und physikalischer Arbeit ausdrückenden Satze *) : „wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Verhältnissen gegeben ist und dasselbe physikalische oder chemische Aenderungen erfährt, welche das System in einen neuen Zustand überführen, ohne dafs dabei äufsere mechanische Wirkungen vollbracht werden, so hängt die bei diesen Aenderungen erzeugte oder absorbierte Wärmemenge einzig und allein von dem Anfangszustand und dem Endzustand des Systems ab, ist aber dieselbe, welches auch die Art und die Folge der Zwischenzustände sein mag“, ist es alsdann für die gesammte Wärmeentwicklung, für die ganze Energiedifferenz zwischen den vor und den nach der Umsetzung vorhandenen Körpern, vollkommen gleichgültig,

*) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] VI, 294; Jahresber. f. Chem. f. 1865, S. 47.

bei welcher Temperatur die Umsetzung stattgefunden hat. Um nun die für die Wärmeentwicklung gefundene Zahl des Einflusses der Aenderung der Moleculzahl bei der vorliegenden Anfangs- und Endtemperatur zu entkleiden, hat man in Gleichung (3) für T eben diese Temperatur einzusetzen.

So entspringen bei der durch die Gleichung $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückten Umsetzung, wenn man als Anfangs- und als Endtemperatur die gewöhnliche Temperatur von 15°C . annimmt, von der gesamten Wärmeentwicklung der Aenderung der Moleculzahl $(3 - 2) \cdot 3 \cdot (275 + 15) = 870$ Wärmeeinheiten. Oder mit anderen Worten: von der gesamten Energiedifferenz zwischen 4 Gewichtseinheiten Wasserstoff und 32 Gewichtseinheiten Sauerstoff von 15° einerseits und 36 Gewichtseinheiten Wassergas von derselben Temperatur andererseits kommen 870 Wärmeeinheiten auf Rechnung der Aenderung der Moleculzahl.

Für die Aenderung der Moleculzahl bei vollständiger Verbrennung durch Sauerstoff lassen sich für sämtliche Glieder derselben homologen Reihe gültige Formeln aufstellen und hiernach auch entsprechende Ausdrücke für die durch alleinige Aenderung der Moleculzahl bedingte Wärmeentwicklung gewinnen, wenn diese bei einer beliebigen absoluten Temperatur T als Anfangs- und Endtemperatur, wofür selbstverständlich auch jede Verbrennungstemperatur gesetzt werden darf, betrachtet wird. In der folgenden Tabelle ist die Verbrennung von je *einem* Molecul, d. h. von der durch das Moleculargewicht ausgedrückten Menge in Betracht gezogen. Es wird hierdurch die vergleichende Uebersicht erleichtert, wenn auch in den Umsetzungsgleichungen und für die Aenderung der Moleculzahl (vielleicht die Vorstellung etwas störende, aber die Richtigkeit der Ergebnisse nicht beeinträchtigende) Bruchtheile von Moleculen vorkommen.

	m'	m''	$m' - m''$	Δ_m
Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$	$\frac{3}{2} + \frac{3n}{2}$	$2n + 1$	$\frac{1-n}{2}$	$\frac{1-n}{2} \cdot 3T$
Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$	$1 + \frac{3n}{2}$	$2n$	$\frac{2-n}{2}$	$\frac{2-n}{2} \cdot 3T$
Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$	$\frac{3n}{2} - \frac{1}{2}$	$2n - 3$	$\frac{5-n}{2}$	$\frac{5-n}{2} \cdot 3T$
Alkohole } Aether } $C_n H_{2n+2} O$	$1 + \frac{3n}{2}$	$2n + 1$	$-\frac{n}{2}$	$-\frac{n}{2} \cdot 3T$
Aldehyde $C_n H_{2n} O$	$\frac{1}{2} + \frac{3n}{2}$	$2n$	$\frac{1-n}{2}$	$\frac{1-n}{2} \cdot 3T$
Säuren } Aether } $C_n H_n O_2$	$\frac{3n}{2}$	$2n$	$-\frac{n}{2}$	$-\frac{n}{2} \cdot 3T$

Wie die Tabelle lehrt, findet für Alkohole, Säuren und Aether schon bei der Verbrennung des Anfangsglieds eine Vermehrung der Moleculc und hierdurch eine Verringerung der sonstigen Wärmeentwicklung statt. Dasselbe tritt auch für die höheren Glieder der übrigen Reihen ein. Für sämtliche Reihen entspricht einem Zuwachs von $n GH_2$ ein Zuwachs der durch alleinige Aenderung der Moleculzahl bedingten Wärmeentwicklung von $-\frac{n}{2} \cdot T$. Diefs Ergebniss

lässt sich auch direct aus der Verbrennungsgleichung

$$(nGH_2) + nO_2 + \frac{n}{2} O_2 = nCO_2 + nH_2O$$

ableiten, nach welcher

$$m' - m'' = n + \frac{n}{2} - (n + n) = -\frac{n}{2}.$$

Aus dem Umstande, dass bei bestimmter Anfangs- und Endtemperatur die gesammte Wärmeentwicklung d. h. die Energiedifferenz der vor und der nach der Umsetzung vorhandenen Körper dieselbe ist, bei welcher Temperatur die

Umsetzung auch stattfindet, darf man jedoch nicht schliessen, dass die gesammte Wärmeentwicklung bei verschiedenen Umsetzungstemperaturen gleich gross sei. Indem in dieser Hinsicht Berthelot *) die Abhängigkeit der Umsetzungswärme von der Umsetzungstemperatur durch die folgende Gleichung (4) ausdrückt, behauptet derselbe dagegen andererseits die Unabhängigkeit der Wärmeentwicklung von der Umsetzungstemperatur für den Fall, dass sowohl den vor als den nach der Umsetzung vorhandenen Körpern der vollkommene Gaszustand zukomme. Es kann dies schon deshalb nicht allgemein richtig sein, da nach Gleichung (3) auch für vollkommene Gase der Einfluss der Aenderung der Moleculzahl mit der Temperatur zunimmt. Ist Q_t die Wärmeentwicklung bei der Umsetzungstemperatur t^0 , Q_r diejenige bei der Umsetzungstemperatur r^0 , so ist

$$Q_r = Q_t + U - V, \quad (4)$$

worin U die Summe der Wärmecapacitäten der vor der Umsetzung und V diejenige der nach der Umsetzung vorhandenen Gase zwischen den Temperaturgrenzen t^0 und r^0 bezeichnen. Die Differenz $U - V$ schliesst den mit der Temperatur steigenden Zuwachs des Einflusses der Aenderung der Moleculzahl in sich, da die Zunahme der Molecularbewegungswärme für 1^0 Temperaturerhöhung in der spec. Wärme einbegriffen ist. Berthelot **) ist der Meinung, dass für vollkommene Gase die Summe der Wärmecapacitäten der vor der Umsetzung vorhandenen Körper gleich sei der Summe der Wärmecapacitäten der Umsetzungsproducte ***)

*) Ann. ch. phys. [4] VI, 303; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1865, S. 49.

**) Ann. ch. phys. [4] VI, 316; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1865, S. 52.

***) In Anwendung dieses Satzes auf die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf nimmt Berthelot an, dass die zwi-

dafs also für den vollkommenen Gaszustand $U - V = 0$, folglich $Q_\tau = Q_t$ sei. Da aber die Wärmecapacität auch von der Zahl der Molecule abhängt, so trifft die Annahme von Barthelet jedenfalls nicht zu, wenn die Moleculzahl bei der Umsetzung eine Aenderung erleidet, und es wird dann die Wärmeentwicklung für verschiedene Umsetzungstemperaturen ebenfalls verschieden grofs sein.

Es läfst sich die Gleichung $Q_\tau = Q_t + U - V$ auch anwenden, wenn t und τ nicht Umsetzungstemperaturen, sondern t eine gewisse Anfangs- und Endtemperatur, τ eine andere Anfangs- und Endtemperatur bezeichnen, und man die Energiedifferenz der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper bei der Temperatur t^0 auf diejenige bei der Temperatur τ^0 beziehen will. In dem ganz allgemeinen Fall, dafs zwischen t^0 und τ^0 auch Zustandsänderungen sowohl der vor der Umsetzung als der nach der Umsetzung vorhandenen Körper stattfinden können, bedeutet dann U den (durch Zustandsänderungen und Wärmecapacitäten) sich ergebenden, in Wärmeeinheiten ausgedrückten Energiezuwachs der vor der Umsetzung vorhandenen Körper bei einer Temperaturerhöhung von t^0 auf τ^0 ; und V bedeutet den (durch Zustandsänderungen und Wärmecapacitäten) sich ergebenden Energiezuwachs der nach der Umsetzung vorhandenen Körper bei einer Temperaturerhöhung von t^0 auf τ^0 . Es ist dann in

schen 120 und 220° 0,48 betragende spec. Wärme des Wasserdampfs für den vollkommenen Gaszustand auf 0,57 steige (vgl. Ann. chim. phys. [4] VI, 301, 319). Es ist aber in Hinsicht auf die durch die mechanische Wärmetheorie über das Wesen der Gase ausgebildeten Vorstellungen durchaus unzulässig, anzunehmen, dafs die spec. Wärme desselben Körpers im vollkommenen Gaszustand, wo keine Molecularanziehungen mehr zu überwinden sind, gröfser sei als im unvollkommenen Gaszustand, in welchem für Ueberwindung der wechselseitigen Anziehung der Molecule noch Wärme verbraucht wird.

der Differenz $U - V$ der Unterschied des bei den verschiedenen Temperaturen t^0 und τ^0 auch verschieden großen Einflusses der Aenderung der Moleculzahl auf die gesammte Wärmeentwicklung mit berücksichtigt, da die betreffenden Wärmecapacitäten die Aenderungen der Molecularbewegungswärmen in sich schliessen.

Gießen, Juli 1868.

Ueber die Verbrennung von Wasserstoff und
Kohlenoxyd in Sauerstoff unter hohem
Druck ;
von *E. Frankland* *).

In einer früheren Mittheilung **) beschrieb ich Untersuchungen über den Einfluss der Verminderung des Drucks auf einige Verbrennungserscheinungen, und leitete aus denselben das Gesetz ab, *dass die Verringerung der Leuchtkraft der Verminderung des atmosphärischen Drucks direct proportional ist.*

Weitere Versuche, welche vor länger als einem Jahre über die Natur des das Leuchten Bedingenden in einer Steinkohlengas-Flamme ***) angestellt wurden, ließen mich die Richtigkeit des von Humphry Davy †) zuerst aufgestellten und seitdem allgemein angenommenen Satzes bezweifeln,

*) Proceedings of the Royal Society XVI, 419.

**) Phil. Trans. CLI, 629 (1861).

***) Vorlesungen über Steinkohlengas, gehalten in der Royal Institution im März 1867. Journal of gas-lighting.

†) Phil. Trans. for 1817, 75.

dafs das Licht einer Gasflamme und von leuchtenden Flammen im Allgemeinen auf dem Vorhandensein fester Theilchen beruhe. Was Gas- und Kerzenflammen betrifft, so ist es jetzt wohlbekannt, dafs die bei dem Niederdrücken eines Stückes Drahtgewebe auf solche Flammen sich ausscheidende rufsige Substanz und die rufsige Ausscheidung, welche ein in ähnlicher Weise in eine solche Flamme gebrachtes Stück weisses Porcellan bekleidet, nicht reiner Kohlenstoff sind, sondern Wasserstoff enthalten, der nur bei längerem Verweilen in einer Chlorgas-Atmosphäre bei Weifsglühhitze ganz weggeschafft werden kann. Bei weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes fand ich, dafs es mehrere Flammen giebt, welche in hohem Grade leuchtende sind und doch unmöglicher Weise feste Theilchen enthalten können. So strahlt die Flamme des in Sauerstoffgas verbrennenden metallischen Arsens ein bemerkenswerth intensives weisses Licht aus; und da metallisches Arsen sich bei 180° C. verflüchtigt und sein Verbrennungsproduct (Arsenigsäure-Anhydrid) bei 218° C., während die Erglühungstemperatur fester Körper mindstens 500° C. ist, so ergiebt sich die Unmöglichkeit, hier die Anwesenheit glühender fester Theilchen in der Flamme anzunehmen. Wiederum: wenn man Schwefelkohlenstoffdampf in Sauerstoff verbrennen läfst, oder Sauerstoff in Schwefelkohlenstoffdampf, so wird ein fast unerträglich glänzendes Licht entwickelt; nun ist niemals in dieser Flamme, in keinem Theile derselben, rufsige Substanz vorhanden, und der Siedepunkt des Schwefels (440° C.) ist unterhalb der Glühtemperatur, so dafs die Annahme der Gegenwart fester Theilchen in der Flamme auch hier unzulässig ist. Aendert man den letzten Versuch in der Art ab, dafs man Stickoxyd an der Stelle von Sauerstoff anwendet, so ist das Resultat noch dasselbe; und das blendende Licht, welches bei der Verbrennung dieser Verbindungen hervorgebracht wird, ist auch

so reich an stärker brechbaren Strahlen, daß es dazu benutzt worden ist, in einem Augenblicke photographische Bilder erhalten zu lassen und die Erscheinung der Fluorescenz hervorzubringen.

Mehrere andere ähnliche Fälle der Hervorbringung glänzenden Lichtes durch glühende gas- oder dampfförmige Körper könnten hier angeführt werden; doch will ich nur noch Eines erwähnen. Unter den chemischen Reactionen, welche bezüglich der Hervorbringung blendenden Lichtes berühmt sind, übertreffen nur wenige die rasche Verbrennung des Phosphors in Sauerstoff. Nun ist das Phosphorsäure-Anhydrid, das Product dieser Verbrennung, bei Rothglühhitze flüchtig; und es ist also offenbar unmöglich, daß diese Substanz bei der Temperatur der Phosphorflamme, welche den Schmelzpunkt des Platins weit übersteigt, in fester Form existire. Aus diesen Gründen, und anderen in den oben erwähnten Vorlesungen angeführten, bin ich der Ansicht, daß nicht glühende Kohletheilchen in Gas- und Kerzenflammen die Quelle des Lichtes sind, sondern daß das Leuchten dieser Flammen auf Ausstrahlungen von dichten aber durchsichtigen Dämpfen von Kohlenwasserstoffen beruht. Als eine weitere Verallgemeinerung aus dem oben erwähnten Versuche ergab sich mir die Schlußfolgerung, daß dichte Gase und Dämpfe bei viel niedrigeren Temperaturen leuchtend werden, als elastisch-flüssige Körper von verhältnißmäßig niedrigem specifischem Gewicht, und daß dieses Resultat großentheils, wenn nicht ganz, unabhängig ist von der Natur des Gases oder Dampfes, sofern ich fand, daß Gase von niedrigem specifischem Gewicht, welche bei einer gewissen Temperatur nicht leuchtend sind, wenn sie unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre verbrannt werden, leuchtend werden, wenn sie zugleich stärker zusammengedrückt sind. So geben die Gemische von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff nur

wenig Licht, wenn sie in freier Luft verbrannt oder explodirt werden, aber sie zeigen intensives Leuchten, wenn man sie in geschlossenen Glasgefäßen explodiren läßt, so daß ihre Ausdehnung im Augenblicke der Verbrennung verhindert ist.

Ich habe in neuerer Zeit diese Versuche ausgedehnt auf die Verbrennung von Wasserstoff- und von Kohlenoxydgas, welches in Sauerstoffgas unter einem allmählig bis zu 20 Atmosphären wachsenden Druck strömt. Zu diesen Versuchen diente ein starkes Gefäß aus Eisen, welches mit einer dicken Glasplatte von genügender Größe versehen war, um die optische Untersuchung der Flamme zu ermöglichen. Die Resultate sind so bemerkenswerth, daß ich sie, wenn sie gleich noch nicht ganz vollständige sind, hier mittheilen will. Wie ein in Sauerstoffgas unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre brennender Strom von Wasserstoffgas aussieht, ist zu bekannt, als daß es einer Beschreibung bedürfte. Läßt man den Druck auf zwei Atmosphären steigen, so wird das vorher schwache Leuchten sichtbar verstärkt, während unter dem Druck von 10 Atmosphären das von einem Wasserstoffstrom von etwa 1 Zoll Länge ausgegebene Licht reichlich genügt, den Beobachter in einer Entfernung von 2 Fuß von der Flamme eine Zeitung lesen zu lassen, und zwar ohne daß sich eine reflectirende Fläche hinter der Flamme befindet. Durch das Spectroscop beobachtet erscheint *das Spectrum dieser Flamme hell und vollkommen continuirlich vom Roth bis zum Violett.*

Bei stärkerem anfänglichem Leuchten wird die Flamme des Kohlenoxyds in Sauerstoff unter einem Druck von zehn Atmosphären viel leuchtender, als eine Flamme des Wasserstoffs von gleicher Größe unter demselben Druck ist. Von dem Spectrum des in Luft brennenden Kohlenoxyds ist es bekannt, daß es ein continuirliches ist; brennt das Kohlenoxyd in Sauerstoff unter einem Druck von vierzehn Atmo-

sphären, so ist das Spectrum der Flamme sehr glänzend und vollkommen continuirlich.

Wenn es richtig ist, daß dichte Gase mehr Licht ausstrahlen als weniger dichte, wenn sie zum Glühen erhitzt sind, so müßte der Durchgang des electricen Funkens durch verschiedene Gase einen Betrag an Licht hervorbringen, welcher mit der Dichtigkeit des Gases variirt; und dieß ist in der That der Fall, denn wenn man unter möglichst gleichen Umständen electriche Funken durch Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und Schwefligsäure-Anhydrid schlagen läßt, so wird im Wasserstoff Licht von nur sehr geringer Intensität hervorgebracht, während die des Lichtes im Sauerstoff beträchtlich und die des Lichtes im Chlor und im Schwefligsäure-Anhydrid sehr groß ist. Wird zur Flüssigkeit condensirtes Schwefligsäure-Anhydrid in eine mit Platindrähten versehene starke Glasröhre eingeschmolzen, und läßt man dann die Temperatur steigen bis der innere Druck drei bis vier Atmosphären beträgt, so ist der Durchgang von Inductionsfunken durch das eingeschlossene Gas von stark glänzenden Lichtblitzen begleitet. Wenn man ferner einen Strom von Inductionsfunken durch Luft gehen läßt, welche in einer, mit einer Verdichtungspumpe in Verbindung stehenden Glasröhre eingeschlossen ist, und den Druck der Luft allmählig auf zwei bis drei Atmosphären steigert, so beobachtet man eine sehr deutliche Zunahme in dem Leuchten der Funken, während, wenn man die verdichtete Luft entweichen läßt, die Erscheinung in umgekehrter Richtung beobachtet wird.

Der durch 50 Zellen der Grove'schen Batterie hervorgebrachte Lichtbogen ist unvergleichlich stärker leuchtend, wenn sich Quecksilberdampf an der Stelle von atmosphärischer Luft zwischen den Kohlespitzen befindet.—Die im Vor-

hergehenden erwähnten Gase und Dämpfe haben folgende relative Dichtigkeiten :

Wasserstoff	1,0
Luft	14,5
Sauerstoff	16,0
Schwefligeäure - Anhydrid	32,0
Chlor	35,5
Quecksilber	100,0.

Es ist klar, daß die hier mitgetheilten Resultate in sehr naher Beziehung stehen zu den jetzt allgemein angenommenen Ansichten bezüglich der Constitution der Sonne, der Sterne und der Nebelflecken; aber ich enthalte mich eines näheren Eingehens bis zu der vollständigeren Vorlage dieser Versuche.

Ueber die Dampfspannung des ameisensauren Aethyls und des essigsaurén Methyls;

von *C. W. Dittmar.*

H. Kopp hat aus seinen umfassenden Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen eine Anzahl von Erfahrungssätzen abgeleitet, welche es erlauben, je innerhalb einer gewissen Reihe chemisch-ähnlicher Substanzen, Siedepunktdifferenzen aus Zusammensetzungs-differenzen zu berechnen. Kopp giebt seine Siedepunktregeln nur als eine annähernd richtige Formulirung des thatsächlich Gefundenen, und hat die sich hie und da zeigenden Ausnahmen besonders hervorgehoben. Wenn man indessen die im Allgemeinen befriedigende Uebereinstimmung der Regeln mit der Erfah-

rung in Betracht zieht, so kann man kaum umhin anzunehmen, daß dieselben mindestens die richtigen Vergleichspunkte bereits treffen, und mit wirklich bestehenden Naturgesetzen in directem logischem Zusammenhange stehen.

Es wird wohl noch lange dauern, bis diese, die wahren Beziehungen zwischen chemischer Constitution, Temperatur und Dampfspannung ausdrückenden Formeln gefunden sein werden, oder bis auch nur das nöthige ungeheuer Material an experimentellen Daten sich wird angehäuft haben. — Es schien mir indessen, daß bei einigen der aus den Siedepunktregeln sich ableitenden specielleren Folgerungen eine Erweiterung zu noch allgemeineren, die Dampfspannung betreffenden Sätzen schon jetzt, mit verhältnißmäßig geringem Aufwande an experimenteller Arbeit versucht werden könnte. So z. B. bei dem, in einer bekannten Siedepunktregel enthaltenen Satze, daß metamere, mit dem Ameisensäuren Methyl homologe Ester gleiche Siedepunkte besitzen. Wenn die thatsächlich beobachtete annähernde Gleichheit der Siedepunkte nur ein zufälliges Zusammentreffen ist, so läßt es sich erwarten, daß unter höherem oder geringerem Druck, als dem der Atmosphäre, die Siedepunkte erheblich auseinander rücken werden. Ist es dagegen eine naturgesetzliche Thatsache, daß die chemischen Verschiedenheiten metamerer Ester keine Differenz im Siedepunkte bedingen, so ist es schwer einzusehen, warum das, wenn auch unbekannt, Naturgesetz, bei allen hierhergehörigen Gruppen von Metameren, die Gleichheit der Siedepunkte nur für den zufällig gewählten Druck von 760^{mm} verlangen sollte. Es ist alsdann vielmehr mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß solche metamere Ester bei allen Temperaturen gleiche Dampfspannung besitzen. Die Hypothese schien mir plausibel genug, um eine experimentelle Prüfung zu verdienen. Ich habe es deshalb unternommen, die Dampfspannung des Ameisensäuren

Aethyls mit der des essigsäuren Methyls bei einer Reihe von Temperaturen direct zu vergleichen. Das Folgende ist ein Bericht über zwei zu diesem Zwecke ausgeführte Versuchsreihen.

Erste Reihe.

In der ersten Versuchsreihe wurden die Dampftensionen der beiden Ester bei einer Reihe identischer Temperaturen (zwischen 16 und 56°) gleichzeitig bestimmt und so mit einander verglichen. Das Verfahren war im Princip dasselbe, wie das von Magnus zur Messung der Spannkkräfte der Wasserdämpfe angewandte.

Zur Aufnahme einer jeden der beiden Flüssigkeiten diente ein Glasapparat, wie er in Fig. 1 auf Tafel III dargestellt ist. Eine U-Röhre von circa 1 Centimeter innerem Durchmesser wurde nahe an dem einen Ende stark verengt und in die Verengung ein Glasstopfen eingeschliffen. Auf jeden der beiden Zweige war eine Millimeterscale eingeztzt. — Der Apparat wurde in genau senkrechte Stellung eingespannt und dann bis nahe an die Verengung in *b* in der Art mit Quecksilber gefüllt, daß man das Metall aus einem in eine Capillarspitze auslaufenden Trichterrohr in *a* einfließen ließ. (Bei Gelegenheit des Einfüllens wurden wiederholt die beiden Quecksilberkuppen abgelesen und so die einander in beiden Scalen entsprechenden Niveaupunkte gefunden.) Es wurden nun einige CC. der betreffenden Substanz auf die Quecksilberoberfläche in *b* gegossen, einige Zeit im Sieden erhalten und dann durch Einsetzen des Stopfens zum Theil innerhalb des Apparats abgeschlossen, während der Rest in dem Trichter *b* blieb. Man goß jetzt etwas Quecksilber in diesen Trichter, schob eine cylindrische Spiralfeder aus Stahldraht ein und schloß endlich das Ende der Röhre mittelst eines Korkes in der Art, daß derselbe zugleich die Spiralfeder gegen den

Stopfen anpresste. Endlich wurde der größte Theil des in *a* enthaltenen Quecksilbers mittelst einer Pipette herausgenommen. Zwei solcher Apparate, der eine mit Aethylformiat, der andere mit Methylacetat beschickt, wurden innerhalb desselben Wasserbades in der Art befestigt, daß die Röhren genau senkrecht standen und die zwei Ester sich dicht neben einander befanden, und die beiden offenen Enden der U-Röhren mit demselben Heberbarometer in Verbindung gesetzt. Ein von einer der Verbindungsröhren abgehender Ansatz führte zu einer Luftpumpe. Das Barometer war aus einem Frankland'schen Gasapparate hergestellt, der zu diesem Zwecke selbstverständlich mit vollkommen trockenem Quecksilber gefüllt war. Die Manometerröhre dieses Apparats war über 1^m lang, so daß also selbst bei einem inneren Druck von einer Atmosphäre noch ein erhebliches Vacuum übrig blieb. — Zur Ausführung einer Bestimmung wurde zunächst die verlangte Temperatur im Wasserbade hergestellt und der Druck im Inneren des Apparats so adjustirt, daß sich von jeder der beiden Substanzen ein geeignetes Volum Dampf bildete. Ein continuirlicher Strom von Kohlensäure hielt den Inhalt des Bades in beständiger Bewegung. Nachdem das Thermometer hinlänglich lang constant geblieben war, um anzunehmen, daß Temperaturgleichgewicht hergestellt sei, wurden zuerst die vier Niveau in den U-Röhren und dann die beiden im Manometer abgelesen und so alle zur Berechnung der Tensionen der beiden Dämpfe nöthigen Elemente erhalten.

Ehe ich die Resultate mittheile, will ich über die zur Reindarstellung der beiden Ester angewandten Methoden berichten.

Das Formiat wurde, nach Löwig's Verfahren, durch Destillation von oxalsaurem Aethyl (1 Mol.) mit entwässerter Oxalsäure (1 Mol.) dargestellt. Der hierbei vor sich gehende

Procefs besteht bekanntlich darin, dafs die erst gebildete Aethyloxalsäure in CO_2 und ameisensaures Aethyl zerfällt. Der Apparat war so construirt, dafs die Dämpfe, ehe sie den Kühlapparat erreichten, erst innerhalb eines aufsteigenden, in einem offenen Wasserbade liegenden Rohres bei 56° partiell condensirt wurden. Das rohe Formiat wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals (mit fractionirter Condensation der Dämpfe bei 56°) destillirt. Das Destillat wurde in mehreren Fractionen aufgefangen und jede derselben mittelst titrirten Barytwassers analysirt, wobei es sich herausstellte, dafs die beste Fraction nur circa 99 pC. der reinen Verbindung enthielt. Nachdem ich vergebens versucht hatte, das Residuum von Verunreinigungen durch abermaliges Waschen mit Wasser, Trocknen mit CaCl_2 und Destillation zu entfernen, gelang diefs zuletzt durch längere Digestion des Esters mit wasserfreiem Kupfervitriol und Rectification des Decantates. Das so erhaltene Product titrirte 100,3 pC.

Für die Darstellung des essigsauen Methyls diente als Rohmaterial eine Art von gereinigtem Holzgeist, die damals in England unter dem Namen „Eschwege's purified Wood-Spirit“ im Handel vorkam. Der Holzgeist wurde durch Destillation über Kalk entwässert und aus dem Producte, durch rasche Destillation mit dem gleichen Gewichte entwässerter Oxalsäure, oxalsaures Methyl dargestellt. Das krystallisirte Oxalat wurde durch scharfes Auspressen von der Mutterlauge befreit und zu weiterer Reinigung geschmolzen und bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur eine Zeit lang im Wasserstoffgasstrome erhitzt, wobei indefs kein flüssiges Destillat erhalten wurde. Ich beabsichtigte Anfangs, aus dem Oxalat zunächst Methylalkohol darzustellen, fand aber bald, dafs dasselbe durch Destillation mit Eisessig und (einer kleinen

Menge) rauchender Salzsäure direct in Acetat umgewandelt werden kann.



Man erhält fast die berechnete Menge Acetat. Die Salzsäure wird, wie es scheint, nicht permanent verändert, ist aber wesentlich, da $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$, wenn für sich erhitzt, kaum auf einander einwirken. Nach einigen Tastversuchen wurde das folgende Verfahren als praktisch adoptirt. 100 Grm. Oxalat, 100 Grm. Eisessig und 8 CC. fast gesättigte Salzsäure wurden in einem, auf fractionirte Condensation der Dämpfe eingerichteten Destillirapparate erhitzt. Der Vorkühler wird erst eine Zeit lang kalt gehalten, dann aber auf 56 bis 58° erhitzt, so daß das essigsäure Methyl, in dem Maße als es sich bildet, überdestillirt. Das Destillat wird mit einer Lösung von essigsäurem Natron gewaschen (die weniger von dem Ester auflöst als reines Wasser), mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. — Eine größere Quantität in dieser Weise dargestellten essigsäuren Methyls wurde, mit partieller Condensation der Dämpfe bei 56°, destillirt und das Destillat in mehreren Fractionen aufgefangen. Eine der Fractionen stellte sich bei der Titirung als fast chemisch-rein heraus und wurde deshalb für die Tensionsbestimmungen verwandt.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate der in der oben beschriebenen Weise ausgeführten Tensionsbestimmungen :

Tabelle I.

Nr. des Versuchs	Temp.	Dampfspannung*) (red. auf 15° C.) in MM.		f—a MM. **)	f—a entspr. Graden Celsius
		Formiat f	Acctat a		
1	16,7°	174,1	165,3	8,8	
1a	16,75	174,5	165,2	9,3	0,9
2	25,0	257,7	243,9	13,8	1,2
3	28,65			17,7	
3a	28,8	300,3	282,3	18,2	1,5
4	38,35	435,8	421,7	14,1	0,7
5	50,1	670,9	663,8	7,1	0,3
5a	50,6	680,2	672,5	8,2	0,3
6	56,3			1,5	0,06
6a	56,2	823,7	823,3	0,7	0,03

Aus den obigen Zahlen scheint sich folgendes zu ergeben: Die Dampfspannung des ameisensauren Aethyls ist schon bei 16° erheblich gröfser als die des essigsuren Methyls bei derselben Temperatur. Bei steigender Temperatur wächst die Differenz der Tensionen, erreicht zwischen 28 und 38°,4 ein Maximum und nimmt dann wieder ab, so dafs sie bei 56°,2 gleich Null oder wenigstens (durch die angewandte Methode) unbestimmbar wird.

Ein Versuch, die Tensionen der beiden Ester bei einer über 56° liegenden Temperatur zu bestimmen, verunglückte und konnte nicht wiederholt werden, da ich gerade damals genöthigt war, diese Untersuchung für längere Zeit zu suspendiren.

*) Die für f und a gegebenen Zahlen können nur als annähernd richtig betrachtet werden, da die zu den Versuchen verwandten Thermometer nicht corrigirt waren.

**) (f—a) ist unabhängig von den für f und a gefundenen Werthen.

Zweite Reihe.

Da wir durch die Erfahrungen von Regnault wissen, wie sehr die Dampfspannung einer Substanz durch selbst geringe Spuren von Verunreinigungen modificirt werden kann, so wäre es voreilig, die oben aufgeführten Resultate ohne Weiteres auf die *idealen* Substanzen auszudehnen; zumal es sich hier um zwei Präparate handelt, deren beiderseitige Verunreinigungen auf die Tensionen in entgegengesetztem Sinne einwirken konnten. — Als ich meine Arbeit wieder aufnahm, hielt ich es deshalb für nöthig, vor Allem neue Präparate nach verbesserten Methoden darzustellen und dieselben noch strenger, als dies vorher geschehen war, auf ihre Reinheit zu prüfen. Zur Analyse der Ester adoptirte ich wieder die acidimetrische Titirmethode; ich bemühte mich aber, die derselben anhaftenden Fehler möglichst zu eliminiren. Die Hauptfehlerquelle dieser Methode liegt darin, dafs, bei der Titrirung schwacher Säuren, der Sättigungspunkt nie vollkommen scharf definirt ist. Die hierdurch veranlafste Unsicherheit wird bei dem gewöhnlichen Verfahren der Aethertitrirung noch dadurch vermehrt, dafs, selbst bei kurzer Digestion caustischer Alkalien in Glasgefäfsen bei 100°, sich immer etwas Kieselsäure auflöst, die bei beginnender Neutralität gefällt wird, den Lackmus mit niederreift und denselben seiner Empfindlichkeit als Indicator beraubt. Bei den hier in Betracht kommenden Estern läfst sich dieser Fehler dadurch auf ein Minimum reduciren, dafs man die Alkalien in der Kälte einwirken läfst. Die Zersetzung ist, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe, schon nach wenigen Stunden vollkommen beendigt. Dafs es hierbei nöthig ist, *reine* Lösungen zu verwenden (die nicht durch sehr lange Aufbewahrung in Glasgefäfsen SiO_2 oder Al_2O_3 aufgenommen haben), versteht sich von selbst. Barytwasser

bietet (KHO und NaHO gegenüber) den Vortheil, daß es keine Kohlensäure enthalten kann; Aetznatron auf der anderen Seite den, daß es rascher auf die Ester einwirkt und bei der Titrirung vielleicht etwas nettere Resultate giebt. Eine Lösung von chemisch-reinem (aus Natrium bereitetem) Natronhydrat, durch Erhitzen mit einem geringen Ueberschuß von Baryt (in einer silbernen Schale) von Carbonat befreit, und so weit verdünnt, daß sie circa $\frac{\text{Na}}{2}$ Grm. per Liter enthält, vereinigt die Vorzüge beider.

Bei dem hier angedeuteten Verfahren bietet die Titrirung des Formiat keine Schwierigkeit; die Endreaction ist fast so scharf markirt, wie bei einer Mineralsäure; bei der Analyse des Acetats indessen bleibt immer noch eine geringe Unsicherheit. Ich habe dieselbe dadurch möglichst zu eliminiren gesucht, daß ich erst durch Uebungsversuche an Lösungen, die neutralen essigsauen Baryt und gemessene kleine Mengen Normalsalzsäure enthielten, den richtigen Sättigungspunkt finden lernte, und denselben dann bei jeder Analyse, durch abwechselndes Zufügen von titrirter Säure und titrirtem Alkali, mehrmals bestimmte. Aus den reducirten Resultaten wurde das Mittel genommen und der Berechnung zu Grunde gelegt *).

Wenn ein Ester freie Säure enthält, so wird die Titrirung den Reingehalt zu hoch bestimmen. Da ich es nun sehr schwer fand, aus den Estern, besonders aus dem Formiat,

*) Ich hatte gehofft, bei der Analyse des Acetats die Unsicherheit in der Titrirung der Essigsäure dadurch vermeiden zu können, daß ich den Ester mit einem Ueberschuß von titrirtem Barytwasser zersetzte, den Barytüberschuß durch CO_2 in der Hitze fällte und den gefällten BaCO_3 bestimmte, fand aber bald, daß selbst eine neutrale Lösung von Barytacetat (aus saurer Lösung durch Alkohol gefällt) unter diesen Umständen etwas BaCO_3 liefert.

jede Spur freier Säure fernzuhalten, so suchte ich nach einer Methode zu deren quantitativer Bestimmung. Durch Titriren mit Baryt oder Natron kann der Zweck nicht erreicht werden, da diese Alkalien auf Ester und Säure gleichzeitig einwirken; die Bestimmung gelingt indessen vermittelt einer sehr verdünnten Ammoniakflüssigkeit. Eine circa $\frac{\text{NH}_3}{4}$ Grm. per Liter enthaltende Lösung wirkt auf die Ester so langsam ein, daß es beim Zutropfen der ersteren zu der mit etwas Lackmus gefärbten Substanz leicht ist, den Punkt zu treffen, wenn die freie Säure gerade gesättigt ist.

In der Darstellung des Formiats wurde die frühere Methode zunächst nur insofern abgeändert, als das erste Destillat, vor dem Waschen mit Wasser, mit Ammoniak geschüttelt wurde, wobei sich etwas Oxamid abschied. Das, wie früher, durch successive Behandlung mit Chlorcalcium und calcinirtem Kupfervitriol entwässerte Präparat wurde (mit partieller Condensation der Dämpfe bei 56°) destillirt und das Destillat in vier Fractionen gesammelt. Fraction I und III wurden titirt; die Resultate berechneten sich auf beziehungsweise :

I.	III.
98,5	99,9 pC. Aethylformiat.

Bei Prüfung mit titrirtem Ammoniak wurde in I nur eine Spur, in III aber eine 1,4 pC. zersetzten Esters entsprechende Menge freier Säure gefunden. Die Proben waren also beide gleich unrein. — Nachdem ich mich so überzeugt hatte, daß auf diesem Wege kein vollkommen reines Formiat zu erlangen sei, versuchte ich das noch vorhandene Residuum von H_2O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ und CH_2O_2 durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zu entfernen, was auch über alle Erwartung gut gelang. Die vier Fractionen von Destillat wurden zusammengossen, mit $\frac{1}{5}$ Vol. destillirter Schwefel-

säure vorsichtig gemischt, die Mischung aus einem Paraffinbade (dessen Temperatur unter 100°, meist bei 70 bis 80° gehalten wurde) destillirt, und das Destillat, da es stark sauer reagierte, über frisch geschmolzenes Kaliumformiat rectificirt. In beiden Destillationen wurde die Methode der fractionirten Condensation (bei 55 bis 56°) in Anwendung gebracht und die Destillation nicht ganz zu Ende geführt. — Das so erhaltene Product war absolut neutral und gab bei der Titration genau richtige Zahlen. (Gefunden 922,3 Mill. in 922,0 Substanz.) Als dieses Präparat unmittelbar vor der Verwendung nochmals mit Ammoniak geprüft wurde, stellte es sich heraus, dafs es $\frac{1}{400}$ seines Gewichts zersetzten Ester enthielt. Ich hielt es nicht für gerathen, eine Entfernung dieser geringen Verunreinigung zu versuchen.

Bei der Darstellung des essigsauren Methyls mußte ich diesmal, da „Eschwege's Spirit“ nicht mehr zu haben war, von rohem Holzgeist ausgehen. Derselbe wurde aus einer in einem Paraffinbade stehenden kupfernen Blase erst zweimal über geschmolzenes Natronhydrat, und dann einmal über gebrannten Kalk destillirt, und hierdurch nicht nur entwässert, sondern auch von einem Theile der anderen Verunreinigungen befreit. Während das Rohmaterial beim Verdünnen mit Wasser eine erhebliche Menge von Oel abschied, lieferte der absolute Holzgeist nur eine schwach opalescirende Mischung.

Das wie früher dargestellte Oxalat wurde nach dem Pressen gepulvert und durch mehrtägiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Umwandlung des Oxalats in Acetat wurde die Mischung des ersteren mit Essigsäure und Salzsäure in einem Paraffinbade erhitzt, um Ueberhitzung zu vermeiden, die möglicher Weisé die Bildung von Methylformiat hätte veranlassen können. Das rohe essigsaure Methyl wurde sofort auf eine große Menge von

frisch geschmolzenem essigsurem Kali gegossen, und die nach mehrstündigem Stehen gebildete feste Masse aus einem Paraffinbade (dessen Temperatur nie auf 100° stieg) destillirt. Das Destillat war neutral und vollkommen frei von Oxalat und Chlormethyl; die Titrirprobe bewies aber die Gegenwart von 2,6 pC. anderer Verunreinigungen. Diese hätten wohl durch successives Behandeln mit Wasser, Chlorcalcium und Kupfervitriol beseitigt werden können; nach den mit dem Formiat gemachten Erfahrungen aber zog ich es vor, die Reinigung des Präparats durch Destillation mit Schwefelsäure und Rectification über essigsures Kali zu versuchen, was auch vollständig gelang. Das Verfahren war in allen Einzelheiten dem beim Formiat angewandten analog. Der gereinigte Ester zeigte bei der Titrirprobe einen Reingehalt von 99,8 pC.; er war und blieb bis zur Vollendung absolut neutral.

In dem physikalischen Theile der Arbeit beschränkte ich mich dießmal auf bloße Vergleichen der Tensionen der beiden Dämpfe. Der Apparat war so construirt, daß die Tensionsdifferenz der Dämpfe sich mit der Niveaudifferenz zweier Quecksilberkuppen identificirt, und diese wurde vermittelt eines vorzüglichen, von Meyerstein construirten Cathetometers gemessen.

Zur Aufnahme der Flüssigkeiten und Erzeugung der Dämpfe diente ein aus einer Glasröhre von circa 12^{mm} innerem Durchmesser angefertigter Apparat von der Gestalt einer dreizinkigen Gabel (Fig. 2 auf Taf. III). Der Apparat wurde etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, evacuirt und das Quecksilber dann im Vacuum ausgekocht. Nach dem Erkalten wurden die beiden seitlichen Röhren (*a* und *b*) nahe an den Enden stark verengt, und es wurde dann mittelst eines langen, in eine capillare Spitze endigenden Trichterrohres, durch *c*, mehr Quecksilber eingegossen, bis die

Seitenröhren bis nahe an die Verengungen voll waren. *a* und *b* wurden dann nach einander mit beziehungsweise Formiat und Acetat beschickt, in der Art, daß man je $1\frac{1}{2}$ CC: der betreffenden Flüssigkeit einführte und, nach dem Wegkochen der Luft, einschmolz. Endlich wurde der größte Theil des in *c* enthaltenen Quecksilbers mittelst einer Pipette herausgenommen. — Die so vorgerichtete W-Röhre wurde innerhalb eines an zwei einander gegenüber liegenden Seiten mit ebenen Glasplatten versehenen Wasserbads so befestigt, daß die Axen der drei Röhren senkrecht und zu der vorderen Glaswand parallel standen, und vermittelt einer +förmigen Glasröhre mit einem Manometer, einer Hahnluftpumpe und einer circa 5 Liter haltenden kupfernen Hohlkugel in Verbindung gesetzt. Zwischen die W- und die +Röhre war ein stählerner Hahn mit +-Bohrung eingesetzt, welcher es gestattete, den Inhalt der W-Röhre nach Belieben mit der Atmosphäre oder den an die +förmige Röhre angehängten Apparaten in Verbindung zu setzen oder ganz abzuschließen. Das Manometer diente nur zur Prüfung des Apparats auf luftdichten Schluß aller Verbindungen und zur annähernden Beurtheilung des Drucks; der Zweck der Hohlkugel war, kleine Undichtheiten im Apparat und etwaige plötzliche Temperaturschwankungen in der Atmosphäre unschädlich zu machen. Die Verbindungen wurden, abgesehen von einem in *c* eingefügten Kork, theils mittelst der bekannten Regnault'schen Kuppelungen, theils durch Röhren aus unvulkanisirtem Caoutchouc hergestellt. Bei Versuchen unter höherem Druck, als dem der Atmosphäre, wurden die letzteren durch eng anliegende und mit Eisendraht befestigte Bandagen aus Baumwollenzeug druckfest gemacht.

Die Ausführung der Versuche bedarf kaum einer Beschreibung. Nachdem die gewünschte Temperatur im Wasserbade hergestellt und der Druck im Innern des Apparats

richtig adjustirt war, wurde die Temperatur für längere Zeit constant und gleichförmig erhalten, und, während nun ein Beobachter das Wasser beständig in Bewegung erhielt und die Thermometer ablas, nahm ein anderer die Quecksilberkuppen in den die Ester enthaltenden Röhren an; erst in *a*, dann in *b*, und zuletzt noch einmal in *a*.

Die Temperaturen unterhalb 50° wurden mittelst eines feinen, in $\frac{1}{6}$ Grade getheilten Geisler'schen Thermometers beobachtet und für eine kleine Verschiebung im 0-Punkt des Instruments ($+ 0^{\circ},2$) corrigirt; zur Bestimmung der Temperaturen über 50° diente ein anderes, in ganze Grade getheiltes Thermometer. Dieses zweite Thermometer war für eine Reihe von Temperaturen unter 50° mit dem Geisler'schen verglichen worden; und da hierbei seine Angaben constant um 1° zu hoch gefunden worden waren (gegen die um $0^{\circ},2$ verminderten des Geisler'schen Instruments), so wurde dieser Betrag auch von den Ablesungen über 50° abgezogen. Hiernach brauche ich nicht noch besonders zu bemerken, daß die Temperaturbestimmungen keinen Anspruch auf Präcision machen. Da indessen, wie die unten folgende Tabelle zeigt, die Differenz der Tensionen der beiden Dämpfe sich mit der Temperatur nur sehr langsam ändert, so darf man wohl annehmen, daß die Scale der Temperaturen durch die in derselben vorhandenen Fehler aus ihrer richtigen Stellung gegen die Scale der Tensionsdifferenzen nicht wesentlich verschoben ist.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate von 30 in der beschriebenen Weise ausgeführten Bestimmungen. *f* und *a* bedeuten die Quecksilberniveau in beziehungsweise der Formiat- und der Acetat-Röhre, von dem oberen Endpunkte der Kathetometerscale gerechnet; *t* das Mittel der während eines Versuchs beobachteten Temperaturen; Δt die größte beobachtete Abweichung von diesem Mittel. Demnach giebt die

„f—s“ überschriebene Columnne den Ueberschufs der Tension des Formiats über die des Acetats, gemessen durch eine Quecksilbersäule von t° ; die folgende Columnne giebt dieselbe Druckdifferenz in Quecksilber von 15° .

Tabelle II.

I.	II.	III.	IV.	V.
Nr. des Versuchs	t	Δt	f—s MM.	f—s reducirt auf 15° C.
1	18,0	0	15,35	15,35
2	18,0	0	15,22	15,22
3	23,3	0,3	8,02(?)	18,02(?)
4	24,4	0	18,40	18,40
5	24,4	0	16,77	16,77
6	24,3	0,03	17,15	17,15
7	29,5	0,07	21,67	21,61
8	29,6	0,03	21,75	21,69
9	29,75	0,05	21,85	21,79
10	29,8	0	21,70	21,64
11	34,4	0	24,90	24,81
12	34,4	0	25,10	25,01
13	39,3	0,07	28,47	28,34
14	38,9	0,1	28,00	27,87
15	48,5	0,1	31,75	31,59
15 _a	48,4		30,75	30,59
16	42,95	0,05	31,01	30,85
17	43,0	0,03	30,80	30,64
18	48,55	0,05	35,52	35,29
19	48,6	0	36,37	36,14
20	55,0	0	40,87	40,68
21	55,15	0,05	41,75	41,46
21 _a	55,35	0,05	41,25	40,96
22	54,05	0,15	38,80	38,51
23	53,7	0,03	39,40	39,11
24	55,2	0,2	40,55	40,26
25	54,4	0,03	39,95	39,66
26	63,7	0	48,35	47,91
27	63,7	0,03	48,20	47,76
28	69,0	0	53,27	52,74
29	78,95	0,05	59,90	59,18
30	78,75	0,15	60,80	60,09

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die Resultate von denen der ersten Reihe bedeutend differiren. Die Abweichungen sind zu groß, um anders als durch die Annahme

chemischer Verschiedenheiten zwischen den beiderseits angewandten gleichnamigen Substanzen erklärt werden zu können. Da ich nun überzeugt bin, daß die Ester, welche für die neueren Versuche dienten, dem Zustande absoluter Reinheit mindestens sehr nahe kommen, so nehme ich keinen Anstand, die Resultate derselben auch auf die idealen Substanzen auszudehnen und zu schliessen: daß bei Temperaturen zwischen 18 und 80° die Tension des ameisensauren Aethyls gröfser ist, als die des essigsauren Methyls, und daß die Differenz bei steigender Temperatur wächst.

Mit Hülfe der in der ersten Reihe ausgeführten absoluten Tensionsbestimmungen lassen sich die für Temperaturen unter 56° gefundenen Werthe für „f— a“ auf Temperaturdifferenzen reduciren. Einige, auf die für das Acetat gefundenen Tensionen basirte Rechnungen haben folgende Resultate gegeben, die ich indessen nur als nahe Annäherungen betrachte.

Temperaturen gleicher Dampfspannung.

						Nach H. Kopp
Formiat	20°	26°	33°	43°	53°	54,9
Acetat	21,7	27,8	34,7	44,5	54,4	56,3.

Ich kann nicht schliessen, ohne den Herren Cranston und Dewar für die mir im Verlauf dieser Arbeit geleistete Hülfe meinen Dank auszusprechen.

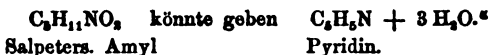
Universitäts-Laboratorium Edinburgh, August 1868.

Ueber die künstliche Bildung des Pyridins;

von *E. Th. Chapman* und *M. H. Smith*.

Das Pyridin hat Perkin *) aus Azodinaphtyldiamin ($C_{10}H_{15}N_2$) durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande dargestellt. Diese Reaction hat auf die Structur der im Rede stehenden Base nicht viel Licht geworfen. Sonst wird noch dieser Körper durch trockene Destillation verschiedener stickstoffhaltiger Substanzen erhalten. Er findet sich im Thieröl und in den Destillationsproducten von Torf, bituminösem Schiefer u. a. Aber für keinen dieser Fälle ist die Bildungsweise genauer erkannt.

In einem Aufsatze, welcher vor der Chemical Society zu London gelesen und in dem Journal derselben (für August 1866) veröffentlicht wurde (von Chapman: „Ueber die Bildung der Essigsäure und der Propionsäure aus Amylalkohol“), kommt folgende Stelle vor: „Phosphorsäure wirkt auf Salpetersäure-Verbindungen eben so wohl wie auf Salpetrigsäure-Verbindungen ein, obschon nicht so leicht, und darauf läßt sich wohl ein Verfahren gründen, Verbindungen aus derselben Klasse, in welche das Picolin gehört, zu erhalten:



Diese vermuthungsweise aufgestellte Gleichung ist genau in der angegebenen Weise realisirt worden.

Wird ein Ueberschufs von vollkommen entwässertem salpetersaurem Amyl auf wasserfreie Phosphorsäure gegossen, so ist zuerst keine Einwirkung bemerkbar, aber bei längerem Stehen oder bei gelindem Erwärmen sieht man, daß die Phos-

*) Diese Annalen CXXXVII, 366.

phorsäure etwas zusammenfällt oder ihr Aussehen verändert. Gewöhnlich beginnt diese Veränderung an der einen Seite des Gefäßes, und verbreitet sich allmählig durch die ganze Masse. Kein Gas irgend welcher Art wird entwickelt, obgleich beträchtlich viel Hitze frei wird. Behandelt man dann das Gemische mit Wasser, so wird keine Wärme mehr frei, sondern die feste Masse in dem Gefäße löst sich allmählig auf, der Ueberschuß des angewendeten salpetersauren Amyls scheidet sich ab und kann abgeseiht werden, und die letzten Spuren desselben können vollständig in der Art entfernt werden, daß man während einiger Minuten kochen läßt. Setzt man jetzt einen Ueberschuß von Kali zu der Flüssigkeit, so tritt sofort der Geruch nach Pyridin auf. Aber obgleich wir mit mehreren Unzen wasserfreier Phosphorsäure operirten, konnten wir doch auf diese Weise nur ganz geringe Spuren von dieser Base erhalten. Als Hauptproduct der Einwirkung entstand ziemlich viel von einer dunkelbraunen pechartigen Substanz, welche schwach basische Eigenschaften zu besitzen scheint. Diese Substanz steht vermuthlich in Beziehung auf ihre Zusammensetzung zwischen dem Pyridin und dem salpetersauren Amyl. Dieser Anschauungsweise entsprechend beschlossen wir einen Ueberschuß von wasserfreier Phosphorsäure anzuwenden. Wir sind jedoch einer anderen Schwierigkeit begegnet, sofern die Einwirkung zwischen der wasserfreien Phosphorsäure und dem salpetersauren Amyl unter diesen Umständen eine äußerst heftige und nicht zu mäßigende ist, obgleich sie erst einige Zeit nach dem Zusammenbringen der beiden Substanzen eintritt, oder wenn dieselben mäßig erwärmt worden sind. Wir fanden, daß nur in der Art sich zweckmäßig operiren lasse, daß man einen Kolben mit sehr langem Halse nimmt und in ihn 2 bis 3 Grm. wasserfreie Phosphorsäure mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Grm. salpetersaurem Amyl bringt. Das Gemische wurde

sorgfältig zu einer dünnen Schichte in dem Kolben ausgebreitet. Während dessen muß man den Kolben, durch Umgeben desselben mit Eiswasser, kalt halten. Ein in Eiswasser getauchtes Tuch wird nun um den Hals des Kolbens gewickelt und der Bauch desselben während einiger Minuten in das Wasserbad eingetaucht, bis die ersten Anzeigen der Einwirkung bemerkbar sind. Der Kolben wird dann aus dem Wasserbad herausgenommen und in der Luft hin und her bewegt. Sobald die Einwirkung zum größeren Theile vorüber ist, wird der Kolben wieder für einige Minuten in das Wasserbad getaucht. Dieses Verfahren wird mit neuen Mengen Materials in reinen Kolben wiederholt. Der Inhalt der Kolben wird nun in Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung mit einem Ueberschusse von Kali destillirt. Diese Lösung ist sehr stark dunkel gefärbt. Das alkalische Destillat, welches stark nach Pyridin riecht, wird mittelst Schwefelsäure angesäuert und zum Austreiben von Spuren neutraler öligter Substanzen gekocht. Es wird dann durch Eindampfen auf dem Wasserbade beträchtlich concentrirt, und zuletzt werden Stücke von Kali zugesetzt. Die an die Oberfläche der Flüssigkeit sich erhebende ölige Schichte ist Pyridin. Dasselbe wurde als solches erkannt durch seine große Stabilität, durch seinen Geruch und durch eine Analyse seines chlorwasserstoffsäuren Salzes, welche folgende Resultate ergab :

0,4024 Grm. $C_5H_5N.HCl$ gaben 0,4992 Chlorsilber, entsprechend 30,69 pC. Chlor. Nach der Formel berechnen sich 30,74 pC. Chlor.

Nach dem hier besprochenen Verfahren erhält man auch nicht annähernd die theoretisch sich berechnende Menge Pyridin. Dunkel gefärbte neutrale oder schwach alkalische Substanz bildet sich in großer Menge.

Laboratorium der London Institution.

Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Ertragsfähigkeit des Bodens;von *W. Schütze.*

Eine jede Pflanze bedarf zu ihrer vollständigen Entwicklung gewisser mineralischer Stoffe. Ein Boden ist nur dann fruchtbar, wenn er diese in genügender Quantität und in Verbindungen, welche von der Pflanze aufgenommen werden können, enthält.

Es ist Liebig's großes Verdienst, eine Folge seines rastlosen Strebens und Kämpfens, dass diese Sätze in der Wissenschaft wie in der Praxis allgemeine Anerkennung gefunden haben.

Der Umstand, daß ein Boden, wenn er fruchtbar sein soll, gewisse Stoffe in bestimmter Menge und Form enthalten muß, eröffnet der Anwendung der Chemie auf Forst- und Landwirthschaft ein weites Feld. Man sollte meinen, es müsse leicht gelingen, aus den Resultaten der chemischen Analyse des Bodens sichere Schlüsse auf das Ertragsvermögen desselben zu ziehen. Die Aufgabe der chemischen Bodenanalyse ist es, zu bestimmen, wieviel von einem jeden mineralischen Nährstoff und in welcher Verbindung ein jeder sich im Boden vorfinden muß, damit dieser zur Cultur einer bestimmten Pflanze geeignet sei.

Die große Zahl der ausgeführten Analysen hat aber diese Aufgaben nicht zu lösen vermocht. Ja, weil die Bodenanalyse bis jetzt nicht die erwarteten Resultate erzielt hat, so findet sie — auch unter vielen Chemikern — nicht die Beachtung, welche sie verdient. Namentlich aber die Landwirthe unterschätzen gegenwärtig die Bedeutung der Bodenanalyse, und Peters findet sich daher (Jahresbericht der

Agriculturchemie VIII, 43) zu der Erklärung veranlaßt: „In Deutschland ist in neuerer Zeit die Bodenanalyse mit Unrecht in Mißcredit gekommen, nachdem man früher die Erwartungen gar zu hoch gespannt hatte.“

Für die Wissenschaft hat es allerdings zur Zeit wenig Interesse, zu bestimmen, wieviel von einem jeden Bestandtheil in einem beliebigen Boden enthalten ist. Allein daß Bodenanalysen, die zur Beantwortung einer bestimmten Frage ausgeführt werden, doch wichtige Resultate erzielen können, beweisen mehrfache Untersuchungen der letzten Jahre.

So fand z. B. von Schorlemmer (Jahresbericht der Agriculturchemie VIII, 44) für mehrere Reihen von Böden, daß der Phosphorsäuregehalt sich fast genau parallel den einzelnen Bodenklassen stellt, wie diese durch die Bonitirung bei Veranlagung der Grundsteuer angenommen sind. Jedenfalls ein ganz beachtenswerthes Resultat.

Wollte man jedoch auch zugeben, daß es zur Zeit nicht möglich sei, aus der chemischen Analyse des Bodens auf dessen größere oder geringere Fruchtbarkeit zu schließen, so dürfte dieß doch nur ein Antrieb zu weiteren Versuchen sein, diesem Mangel unseres Wissens abzuhelpen. Die Lösung jener oben erwähnten Aufgabe der Bodenanalyse wird sich jedenfalls finden lassen.

Soll die Bodenanalyse diesen Erfolg erzielen, so muß man deren Resultate mit den auf demselben Boden erzielten Ernten vergleichen. Daß sich aus einer solchen richtig durchgeführten Vergleichung ein Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Ertragsfähigkeit des Bodens ergibt, zeigen die oben angeführten, ihrer Zahl nach allerdings noch unzureichenden Untersuchungen von v. Schorlemmer. Ein solcher Zusammenhang kann sich nur bei den Stoffen ergeben, die im Boden nicht im Ueberflusse, sondern nur in so geringer Menge vorkommen, daß die Pflanze

nicht so viel von ihnen vorfindet, wie sie aufzunehmen vermag, sondern mehr oder weniger Mangel an ihnen leidet. Da z. B. fast jeder Boden so viel Eisen enthält, daß jede Pflanze leicht ihren Bedarf an diesem Stoff decken kann, so wird der Eisengehalt verschiedener Böden nie als Maßstab ihrer Fruchtbarkeit dienen können. Seine Schwankungen üben in der Regel keinen Einfluss auf die Vegetation.

Phosphate hingegen finden sich im Boden meist nur in äußerst geringen Mengen vor, und daher wird schon oft Mangel an Phosphorsäure eintreten, während alle übrigen Nährstoffe noch in relativ großer Menge vorhanden sind; im letzteren Falle aber wird *der* Boden der fruchtbarste sein, welcher die größte Menge von Phosphaten enthält: der Gehalt an Phosphorsäure wird dann als Maßstab seiner Ertragsfähigkeit dienen können.

Ich habe eine ganze Reihe den Forsten der hiesigen Academie entnommener Waldböden, die ein sehr verschiedenes Ertragsvermögen zeigen, auf ihren Phosphorsäuregehalt untersucht. Der Waldboden schien mir vorzugsweise zu diesen Untersuchungen geeignet, zunächst weil die Staatsforsten nach ihren Erträgen in verschiedene Bodenklassen getheilt sind, ein Vergleich zwischen chemischer Zusammensetzung und Ertragsfähigkeit des Bodens also leicht auszuführen ist; ferner, weil gerade in den Wäldern sich große Flächen darbieten, die seit langer Zeit eine gleichartige Behandlung erfahren haben; und endlich, weil der Waldboden (wenigstens in hiesiger Gegend) auf größere Strecken eine gleiche Zusammensetzung zu haben scheint.

Andererseits war es zwar wieder fraglich, ob der Waldboden ein seinem Phosphorsäuregehalte proportionales Ertragsvermögen zeigen würde. Die Entnahme der Phosphate durch den forstlichen Betrieb beträgt nur etwa den achten Theil von dem, was einer gleich großen Fläche in derselben Zeit

durch eine Roggenernte entzogen wird. Bringen wir in Anrechnung, daß der Forstmann den Boden bis zu einer Tiefe von etwa 5 Fuß (z. B. bei der Kiefer), der Landwirth aber verzugsweise nur eine Schicht von ungefähr einem Fuß benutzt, so sehen wir, daß durch eine Roggenernte einem gleichen Raumtheile des Bodens in derselben Zeit eine 40mal grössere Quantität Phosphorsäure als durch die Holzproduction entzogen wird. Der Baum, namentlich die Kiefer, stellt hinsichtlich des Phosphorsäuregehaltes weit geringere Anforderungen an den Boden als andere Culturgewächse, und es wäre möglich, daß auch im ärmsten Sande sich noch eine solche Quantität Phosphorsäure vorfände, daß kein fühlbarer Mangel an diesem Stoff eintreten könnte.

Wolte man aber diesen Bedenken Raum geben, dann müßte man sie auch auf alle übrigen Nährstoffe anwenden, weil diese sämmtlich durch die Forstwirthschaft dem Boden in viel geringerer Menge als durch die landwirthschaftliche Praxis entzogen werden. Man müßte dann jener Ansicht, der man zuweilen in forstlichen Kreisen begegnet, beipflichten, daß es für den forstlichen Betrieb nicht oder doch nur wenig auf die chemische Zusammensetzung, vielmehr aber auf die physikalischen Eigenschaften des Bodens ankomme.

Bei der Ausführung von Bodenanalysen pflegen die Agriculturchemiker in der Regel die Phosphorsäure nur in dem kalt bereiteten salzsauren Auszuge zu bestimmen. Beinahe sämmtliche Angaben über den Phosphorsäuregehalt des Bodens beziehen sich nur auf die in kalter Salzsäure lösliche Phosphorsäure. Knop schlägt vor, die Phosphorsäure, wie die übrigen Bestandtheile, in einem Auszuge zu bestimmen, der durch mehrstündiges Kochen des Bodens mit verdünnter Salpetersäure hergestellt ist (Landwirthschaftliche Versuchstationen VIII, 38). Mohr empfiehlt (Titrimethode,

2. Aufl., S. 487), „den Boden mit Salpetersäure zu kochen, bis alle phosphorsauren Salze sicherlich gelöst sind.“

Bei näherer Prüfung ergab sich aber, daß die vollständige Lösung der Phosphate nur äußerst schwierig zu erzielen ist. Eine Probe eines Sandbodens wurde zwei Tage mit concentrirter Salpetersäure gekocht, dann wurde abfiltrirt und der Rückstand ausgewaschen. Letzterer wurde noch dreimal mit concentrirter Salpetersäure ausgekocht. Die vier Filtrate wurden dann zur Abscheidung der gelösten Kieselsäure getrennt zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Filtrat mit Molybdänlösung auf Phosphorsäure geprüft.

In allen vier Auszügen entstand ein Niederschlag, alle enthielten also Phosphorsäure. Die Menge des Niederschlags war, wie zu erwarten stand, im ersten Auszuge am Erheblichsten. Der zweite und dritte Auszug enthielt etwa gleiche, nicht unbeträchtliche Mengen Phosphorsäure; erst im vierten Auszuge zeigte sich der Phosphorsäuregehalt geringer; er gab aber immer noch eine bestimmbare Menge Phosphorsäure.

Eine zweite Bodenprobe, die gleichfalls viermal hintereinander mit starker Salpetersäure ausgekocht wurde, gab genau dieselben Resultate; alle vier Auszüge enthielten Phosphorsäure.

Es ist also äußerst schwierig, die im Boden vorhandenen Phosphate vollständig in Lösung zu bringen. Beim Kochen eines Bodens mit Salpetersäure zeigt sich außerdem noch der Uebelstand, daß nach Zerstörung der organischen Substanzen ein heftiges Stofsen eintritt. Ich versuchte daher die Phosphate des Bodens durch ein anderes Verfahren in Lösung zu bringen, nämlich durch längeres Erhitzen des Bodens mit concentrirter Salpetersäure unter starkem Druck.

Das Erhitzen fand in Kolben von schwer schmelzbarem Glase statt, die etwa $1\frac{1}{2}$ Liter und 3 bis 4 MM. Wandstärke zeigten. In diesen Kolben wurden 200 Grm. der zu untersuchenden Erde mit ungefähr $\frac{3}{4}$ Liter Salpetersäure übergossen und der Hals, den man etwa 25 Centimeter lang anfertigen läßt, ausgezogen und zugeschmolzen. Enthält ein Boden erhebliche Mengen humoser Substanzen, so ist es zweckmäßig, um Explosionen zu vermeiden, den Kolben so lange offen zu erhitzen, bis alle organischen Substanzen zerstört sind, und dann erst die Spitze zuzuschmelzen. Die zugeschmolzenen Ballons erhitze ich 72 Stunden auf 160° ; zu empfehlen ist es, den Ballon einigemale zu öffnen, umzuschütteln und wieder zuzuschmelzen. Hat man den Kolben so lange offen erhitzt, bis alle organischen Substanzen oxydirt sind, so zeigt sich übrigens beim Oeffnen des erkalteten Ballons nicht der geringste Druck. Zum Erhitzen der zugeschmolzenen Kolben bediente ich mich des von Stas in seinen klassischen „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen“ (deutsche Ausgabe S. 126 u. 210) beschriebenen Luftbades*). Mittelst desselben kann man, so lange der Gasdruck sich nicht merklich ändert, auf unbegrenzte Zeit eine constante Temperatur erzielen.

Nach vollendeter Einwirkung der Säure auf den Boden öffnet man den erkalteten Ballon, gießt die Säure möglichst klar ab und wäscht mit kochendem Wasser aus, bis der Boden keine saure Reaction mehr zeigt. Da sich die Filter durch die abgeschlammten Bodentheile sehr schnell verstopfen, so ist es zweckmäßiger, nur durch Decantiren auszuwaschen. Man läßt die erhaltene Lösung einige Zeit lang absetzen; vollständige Klärung tritt indess meist auch nach

*) A. Dubbick und Sohn in Neustadt-Eberswalde liefern diese Luftbäder zu sehr mäßigen Preisen.

längerer Zeit nicht ein und ist dann auch durch Filtration nicht zu erreichen. Dampft man aber die Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein, so läßt sie sich leicht klar filtriren.

Das klare Filtrat wird dann zur Trockne verdampft, um die gelöste Kieselsäure abzuscheiden; der bei circa 110° getrocknete Rückstand — man wendet mit Vortheil zum Trocknen das Stas'sche Luftbad an — wird dann mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Filtrat mit Molybdänflüssigkeit gefällt. Da in den Bodenauszügen sehr viel Eisen und Thonerde enthalten ist, so muß man bedeutende Mengen der Molybdänlösung anwenden.

Der Molybdänniederschlag wurde dann in bekannter Weise behandelt, nämlich in Ammoniak gelöst und dann die Phosphorsäure durch Magnesiumsulfat unter Zusatz von Salmiak gefällt und schließlic als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Auf diese Weise wurden aus 200 Grm. Boden 0,164 Grm. $Mg_2P_2O_7$ erhalten. Dieselbe Quantität desselben Bodens mit Salpetersäure im offenen Kolben sechs Tage erhitzt, gab 0,156 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Eine zweite Probe gab im offenen Kolben sechs Tage erhitzt 0,0143 Grm., im zugeschmolzenen Kolben erhitzt 0,154 Grm.

Eine dritte Probe gab bei sechstägigem Kochen im offenen Kolben 0,095 Grm., im zugeschmolzenen Kolben erhitzt 0,095 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Eine vierte Probe, Lehmboden, wurde 48 Stunden im zugeschmolzenen Kolben erhitzt und gab 0,193 Grm. $Mg_2P_2O_7$. Dieselbe Menge wurde dann im offenen Kolben drei Tage mit Salpetersäure gekocht, dann einige Wochen digerirt und noch sechs Tage gekocht; es wurden erhalten 0,207 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Wie aus der folgenden Tabelle leicht ersichtlich ist, gab also nur die vierte Bodenprobe beim Kochen im offenen Kolben an Salpetersäure mehr Phosphorsäure ab, als im zugeschmolzenen Ballon :

	200 Grm. Boden gaben	Grm. $Mg_2P_2O_7$
	im offenen Kolben mit HNO_3 gekocht	im zugeschmolzenen Ballon mit HNO_3 auf 160° erhitzt
1.	0,156	0,164
2.	0,143	0,154
3.	0,095	0,095
4.	0,207	0,193.

Bei der letzten Bestimmung aber war die Einwirkung der Salpetersäure auf den Boden im offenen Kolben eine außerordentlich lange; hingegen wurde der Boden im zugeschmolzenen Ballon 24 Stunden weniger erhitzt, als es bei den drei ersten Bestimmungen geschah. Ungeachtet die Proben 1 und 2 sechs Tage im offenen Kolben mit Salpetersäure gekocht waren, fand sich doch weniger Phosphorsäure in der Lösung als in den unter Druck bereiteten Auszügen. Es ist also selbst bei sechs- bis achttägigem Kochen im offenen Kolben nicht alle vorhandene Phosphorsäure gelöst worden. Bei einer Reihe von Phosphorsäurebestimmungen wäre es kaum auszuführen, einen Boden so lange im offenen Kolben zu kochen, wie diefs bei den eben angeführten Bestimmungen geschehen ist. Das Erhitzen des zugeschmolzenen Ballons im Stas'schen Ofen kann hingegen ohne grofse Mühe beliebig lange fortgesetzt werden; sorgt man nur für einen gleichmäfsigen Gasdruck, so ist gar keine Aufsicht nöthig.

Ich führte noch einige Versuche aus, um festzustellen, ob durch dreitägiges Erhitzen im zugeschmolzenen Kolben wirklich die ganze Menge der im Boden vorhandenen Phosphorsäure gelöst wird.

100 Grm. eines Sandbodens drei Tage im zugeschmolzenen Ballon erhitzt, gaben 0,0963 Grm. $Mg_2P_2O_7$. Der Rückstand von Neuem 60 Stunden im zugeschmolzenen Kolben erhitzt gab nicht mehr quantitativ nachweisbare Mengen von Phosphorsäure.

100 Grm. eines etwas lehmigen Sandbodens gaben nach dreitägiger Einwirkung der Salpetersäure unter Druck 0,077 Grm. $Mg_2P_2O_7$. Der Rückstand auf gleiche Weise behandelt gab 0,002 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

200 Grm. eines sehr lehmigen Bodens gaben nach dreitägigem Erhitzen im zugeschmolzenen Ballon 0,146 Grm.; der Rückstand eben so behandelt gab 0,015 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Bei thonigen Böden wird es daher zweckmäßig sein, die Salpetersäure längere Zeit einwirken zu lassen; namentlich ist bei diesen mehrfaches Oeffnen und Umschütteln zu empfehlen.

Die unten angegebenen Phosphorsäurebestimmungen sind sämtlich nach dem eben beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die Bodenproben sind aus einer solchen Tiefe entnommen, daß die obere humusreiche Bodenschicht ausgeschlossen wurde, weil diese nicht die Zusammensetzung des Bodens repräsentirt, sondern durch den Abfall von Nadeln u. s. w. wesentlich modificirt ist. Meine Bestimmungen erstrecken sich nur auf Kiefernboden zweiter bis fünfter Klasse. Eine Anzahl Bodenproben erster Klasse stand mir bis zum Abschluß dieser Untersuchung nicht zur Verfügung. Zur Analyse wurden immer 200 Grm. lufttrockener Boden verwendet und in einer besonderen Probe durch Trocknen bei 125° C. der Wassergehalt bestimmt. Sämtliche Angaben sind auf 100 Grm. wasserfreien Boden umgerechnet.

Kiefernboden zweiter Klasse.

1. 100 Grm. Boden gaben 0,0946 $Mg_2P_2O_7$. — Durch Humus nur wenig gefärbter Sandboden.

2. 100 Grm. Boden gaben 0,0903 $Mg_2P_2O_7$. Durch Humus nur schwach gefärbter Sand; enthält Spuren von Kalkcarbonat.
3. 100 Grm. wenig Lohm enthaltender, durch Humus ziemlich dunkel gefärbter, an Kalkcarbonat sehr reicher Sandboden gaben 0,0809 $Mg_2P_2O_7$.
4. 100 Grm. Boden gaben 0,0560 $Mg_2P_2O_7$. Lehmiger Sand, durch Humus nur wenig gefärbt; Probe von einer Streufläche entnommen.
5. 100 Grm. Boden gaben 0,0732 $Mg_2P_2O_7$. Lehmiger Sand. Humusfärbung schwach. Gehalt an $CaCO_3$ äußerst gering.

Kiefernboden dritter Klasse.

6. 100 Grm. Boden gaben 0,1050 $Mg_2P_2O_7$. Humusarmer Sand.
7. 100 Grm. Boden gaben 0,1019 $Mg_2P_2O_7$. Durch humose Beimengungen graubraun gefärbter Sand.
8. 100 Grm. Boden gaben 0,0919 $Mg_2P_2O_7$. Humusarmer Sand.
9. 100 Grm. lehmiger humusarmer Sandboden gaben 0,0508 $Mg_2P_2O_7$.
10. 100 Grm. Boden gaben 0,0401. Lehmiger Sand; von einer Streufläche entnommen.
11. 100 Grm. Boden gaben 0,0435 $Mg_2P_2O_7$. Humusarmer lehmiger Sand, von einer Streufläche entnommen.

Kiefernboden vierter Klasse.

12. 100 Grm. Boden gaben 0,0473 $Mg_2P_2O_7$. Sehr lehmiger, feinkörniger, humusarmer Sand.
13. 100 Grm. Boden gaben 0,0660 $Mg_2P_2O_7$. Gelber, ziemlich feinkörniger, durch Humus etwas dunkel gefärbter Sand.
14. 100 Grm. Boden gaben 0,0707 $Mg_2P_2O_7$. Grobkörniger humusarmer Sand.
15. 100 Grm. Boden gaben 0,0736 $Mg_2P_2O_7$. Durch Humus etwas gefärbter gelber Sand.
16. 100 Grm. Boden gaben 0,0682 $Mg_2P_2O_7$. Gelber, grobkörniger, humusarmer Sand.

Kiefernboden fünfter Klasse.

17. 100 Grm. Boden gaben 0,0658 $Mg_2P_2O_7$. Humusarmer Sand.
18. 100 Grm. Boden gaben 0,0401 $Mg_2P_2O_7$. Durch Humus ziemlich dunkel gefärbter grobkörniger Sand.
19. 100 Grm. Boden gaben 0,0789 $Mg_2P_2O_7$. Durch Humus wenig gefärbter Sand.

- 20. 100 Grm. Boden gaben 0,0477 $Mg_2P_2O_7$. Durch Humus ziemlich dunkel gefärbter Sand.
- 21. 100 Grm. Boden gaben 0,0486 $Mg_2P_2O_7$. Gelber humusarmer Sand.

Die folgende Tabelle wird einen Vergleich des Phosphorsäuregehalts der verschiedenen Bodenklassen leicht gestatten.

100 Grm. Boden bei 125° getrocknet gaben Grm. $Mg_2P_2O_7$:

Zweite Klasse		Dritte Klasse		Vierte Klasse		Fünfte Klasse	
1	0,0946	6	0,1050	12	0,0473	17	0,0658
2	0,0903	7	0,1019	18	0,0660	18	0,0401
3	0,0809	8	0,0919	14	0,0707	19	0,0729
4	0,0560†	9	0,0508	15	0,0736	20	0,0477
5	0,0732†	10	0,0401†	16	0,0682	21	0,0486
		11	0,0435†				

Im Durchschnitt :

0,0886	0,0874	0,0651	0,0550
--------	--------	--------	--------

Das Zeichen † bedeutet, daß die analysirten Proben von Streuflächen entnommen sind. Diese Bestimmungen sind bei der Berechnung der Durchschnittszahlen nicht berücksichtigt.

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, daß der Phosphorsäuregehalt innerhalb der einzelnen Bodenklassen zwar nicht unerheblich schwankt; der aus mehreren Analysen sich ergebende Durchschnittsgehalt stellt sich aber parallel den Ertragsklassen, so daß die bessere Bodenklasse auch den höheren Phosphorsäuregehalt zeigt. Eine größere Regelmäßigkeit, als sie die angeführten Zahlen ergeben, war durchaus nicht zu erwarten. Einmal beruht die Eintheilung des Bodens nach seinem Ertragsvermögen in verschiedene Bodenklassen doch mehr oder weniger auf subjectiver Schätzung; dann aber mußten bei dieser Untersuchung viele andere Factoren, von denen die Fruchtbarkeit eines Bodens

abhängt, vernachlässigt werden. Es kann ja immerhin vorkommen, daß ein Boden genügende Mengen von Phosphorsäure enthält, aber durch Mangel an einem anderen Nährstoffe, oder auch durch seine ungünstige Lage nur dürftige Erträge liefert. Immerhin wird man aber aus den obigen Zahlen schliessen können, daß im Allgemeinen ein Waldboden einen um so höheren Ertrag liefern wird, je mehr Phosphate er enthält. Unmittelbar ergiebt sich hieraus die Unhaltbarkeit jener oben besprochenen Ansicht, daß für den forstlichen Betrieb vorzugsweise die physikalischen Verhältnisse, nicht aber die chemische Zusammensetzung des Bodens in Betracht komme.

Man ersieht ferner aus jenen Zahlen, daß die Waldböden außerordentlich arm an Phosphorsäure sind. Berechnen wir die oben gefundenen Durchschnittszahlen auf Phosphorsäureanhydrid, so ergiebt sich für die einzelnen Bodenklassen ein Procentgehalt von durchschnittlich

II.	III.	IV.	V.
0,0567	0,0559	0,0416	0,0855.

Man kann annehmen, daß in kalter Salzsäure sich nur etwa die Hälfte der Phosphorsäure auflöst.

Bei der Bestimmung Nr. 1 gaben nämlich 100 Grm. Boden unter Druck mit Salpetersäure ausgezogen 0,0946 Grm. $Mg_2P_2O_7$. Mit kalter concentrirter Salzsäure 48 Stunden digerirt gab dieselbe Menge dieses Bodens 0,0471 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Nach der Analyse Nr. 10 gaben 100 Grm. Boden mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Kolben erhitzt 0,0401 Grm. $Mg_2P_2O_7$; 100 Grm. desselben Bodens, mit kalter Salzsäure behandelt, gaben 0,019 Grm. $Mg_2P_2O_7$.— Nach diesen beiden Bestimmungen löst sich also nur ungefähr die Hälfte der vorhandenen Phosphorsäure in kalter Säure. Ein Kiefernboden zweiter Klasse würde an kalte Salzsäure nur 0,0283 pC.

P_2O_5 abgeben. Nach theoretischen Berechnungen Liebig's (Anwendung der Chemie auf Agricultur u. s. w. 8. Aufl., II, S. 124) muß im Weizenboden wenigstens 0,085 pC. Phosphorsäure enthalten sein, und Zoeller fand in zwei Weizenböden 0,219 und 0,129 pC. in kalter Salzsäure lösliche Phosphorsäure (Liebig, a. a. O. S. 125). In der That können wohl sämtliche analysirten Kiefernböden zum Getreidebau nicht mehr dienen; sie würden keine lohnenden Ernten liefern können.

Bemerkenswerth ist auch, daß die Streuflächen — Versuchflächen, welchen die abgefallenen Nadeln u. s. w., „die Waldstreu“, in bestimmten Zeiträumen genommen werden — einen bedeutend niedrigeren Phosphorsäuregehalt zeigen. Bei 90jährigem Umtriebe würde nach annähernder Berechnung durch die Entnahme der Waldstreu einem Morgen Kiefernboden dritter Klasse allerdings 1 Ctr. Phosphorsäure entzogen werden. Der nachtheilige Einfluß, den die Waldstreu-entnahme auf den Boden und dadurch auch auf den Zuwachs des Holzes ausübt, ist dadurch leicht erklärlich. Wie schon die Erfahrung gelehrt, wird ein Waldboden in verhältnißmäßig kurzer Zeit durch die Entziehung der Waldstreu erschöpft.

Der geringe Gehalt der Waldböden an Phosphorsäure drängt uns die Frage auf, ob nicht der Waldboden auch schon durch die Wegnahme der im Holze enthaltenen Aschenbestandtheile in absehbarer Zeit erschöpft werden kann. Diese Frage läßt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit beantworten. Für unsere hiesigen Sandböden dürfte dieselbe höchst wahrscheinlich zu bejahen sein. Die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen können uns darüber nicht belehren, weil die heutige intensive Forstwirthschaft noch zu jung ist, um über Fragen zu entscheiden, welche, wenn sie auf rein empirischem Wege gelöst werden sollen, vielleicht Jahrhunderte zu ihrer Lösung in Anspruch nehmen dürften.

Durch das Holz der Kiefer wird bei 100jähriger Umtriebszeit dem Morgen etwa ein Centner Phosphorsäure entzogen. Nehmen wir an, die Wurzel der Kiefer komme mit dem hundertsten Theil des Bodens, welchen sie durchdringt, in Berührung, — eine Annahme, welche Liebig für die Halmgewächse macht — so muß der Boden, in welchem wir die Nährstoffe als unbeweglich annehmen müssen, wenigstens hundertmal so viel Nährstoffe enthalten, als ihm die Kiefer entzieht. Demnach müßte der Morgen Kiefernboden 100 Centner Phosphorsäure enthalten. Ein Morgen Kiefernboden dritter Klasse enthält aber bis zu einer Tiefe von 4 Fuß, so weit wird die Wurzel der Kiefer etwa eindringen, nur circa 50 Centner Phosphorsäure; in der That finden sich Bestände, bei denen der Forstmann vom „Verhungern“ der Kiefer spricht.

Das Liebig'sche Postulat, dem Boden die entzogenen Mineralstoffe zu ersetzen, wird gegenwärtig, allerdings nach hartem Kampfe, von den gebildeten Landwirthen als vollständig berechtigt anerkannt. Es ist erwiesen, daß die Erfüllung durch ihr eigenes pecuniäres Interesse gefordert wird. Ob sich nicht einst herausstellen wird, daß auch unseren sandigen Waldböden in der Ebene die entzogenen Aschenbestandtheile wieder ersetzt werden müssen, wenn dem Boden sein schon jetzt geringes Ertragsvermögen erhalten bleiben soll, ist eine Frage, deren Lösung erst fortgesetzte Untersuchungen ergeben können.

Neustadt-Eberswalde, Juli 1868.

Ueber das Ammonium-Amalgam;

von H. Landolt.

Das merkwürdige Verdicken und Aufschwellen, welches das Quecksilber zeigt, wenn man dasselbe als negativen Pol zur Electrolyse der Lösung eines Ammoniaksalzes anwendet, oder es auf eine solche in Form von Natrium-Amalgam einwirken läßt, ist zuerst von Berzelius dem Entstehen eines Ammonium-Amalgams zugeschrieben worden. Er nahm bekanntlich an, daß das Radical NH_4 ein zusammengesetztes Metall darstelle, welches sich bei der Abscheidung aus seinen Verbindungen mit dem Quecksilber legire. Diese Ansicht hat allgemeine Verbreitung gefunden, und es ist das Auftreten des Amalgams immer als eine der wesentlichsten Stützen der Ammoniumtheorie betrachtet worden.

In neuerer Zeit sprach Wetherill *) die Meinung aus, daß das Amalgam kein Ammonium enthalte, sondern nur ein durch Absorption von Gasblasen (NH_3 und H) schwammförmig aufgetriebenes Quecksilber sei. Er schloß dies aus einigen qualitativen Beobachtungen, welche ergaben, daß wenn man z. B. das Anschwellen des Quecksilbers durch Pressen verhindert oder dem Metall Platinschwamm zusetzt, sich kein Ammonium-Amalgam bildet. Dieselbe Ansicht theilen auch Pfeil und Lippmann **), indem sie fanden, daß die chlorwasserstoffsauren Salze organischer Basen, wie Anilin, Coniin, Morphin und Chinin kein Amalgam geben ***), eine

*) Sillim. Amer. Journ. [2] XL, 160; Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 650.

**) Sillim. Amer. Journ. [2] XLII, 72; Jahresber. f. Chemie u. a. w. f. 1866, S. 144.

***) Bloß das salzsaure Trimethylamin soll sich nach Pfeil u. Lippmann gegen Natrium-Amalgam wie Salmiak verhalten. Ich habe

Beobachtung, die übrigens schon im Jahre 1831 von Brande *) gemacht worden ist, und zudem in der betreffenden Frage nichts beweist.

Die bisherigen Versuche geben über die Natur des Ammonium-Amalgams noch durchaus keinen entscheidenden Aufschluss. Seitdem Graham **) das beträchtliche Absorptionsvermögen verschiedener Metalle für Gase und namentlich Wasserstoff kennen gelehrt hat, liegt allerdings die Möglichkeit nicht fern, daß auch bei Quecksilber ähnliche Erscheinungen auftreten können. Da indess weder Ammoniak noch Wasserstoff, wenn sie einzeln entweder im freien Zustande oder auch im Entstehungsmomente auf Quecksilber einwirken, von diesem absorbiert werden, vielmehr eine Aufnahme nur dann stattfindet, wenn man sie gemeinschaftlich aus Ammoniaksalzen abscheidet, so scheint es, daß die Verbindung NH_3 als Ganzes die Amalgam bildende Substanz darstellt. Ist dies der Fall, so werden bei der Zersetzung des Ammonium-Amalgams Wasserstoff und Ammoniak stets in dem Volumverhältniß von 1 : 2 sich ausscheiden müssen, während, wenn eine getrennte Absorption der beiden Gase stattfindet, ganz andere Mengen derselben auftreten können.

Ueber diesen Punkt sind schon von Davy ***) Versuche angestellt worden, welche ergaben, daß in der That auf 1 Vol. H 2 Vol. NH_3 frei werden. Gay-Lussac und Thénard †), die ebenfalls das Verhältniß zu bestimmen suchten, führen dagegen verschiedene Zahlen an. Bei dem

den Versuch wiederholt, indess gefunden, das ein Aufschwellen des Quecksilbers nur dann stattfindet, wenn das Präparat noch Chlorammonium enthält. Die reine Verbindung giebt kein Amalgam.

*) Pogg. Ann. XXII, 308.

**) Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. V, 46.

***) Philos. Transact. 1808, 353; 1810, 55; Gmelin's Handb. III, 526-

†) Recherches physico-chimiques I, 63-73.

auf electrolytischem Wege dargestellten Amalgam ergab ein Versuch auf 23 Vol. H 28 Vol. NH_3 , während bei dem mittelst Kalium-Amalgam bereiteten auf 1 Vol. H 2,5 Vol. NH_3 frei wurden. In Betreff der Menge von Ammonium, welche das Quecksilber aufzunehmen vermag, führt Davy an, daß das Amalgam bei der Zersetzung auf 1 Vol. Metall 6 Vol. $\text{NH}_3 + \text{H}$ gebe, wonach 100 Gewichtstheile Quecksilber 0,0239 Gewichtstheile NH_4 binden würden. Gay-Lussac und Thénard fanden in verschiedenen Amalgamen auf 100 Th. Hg 0,055 bis 0,07 Th. NH_4 .

In Folge dieser abweichenden Resultate war es nöthig, einige neue Bestimmungen vorzunehmen und ich habe dieselben auf folgende Weise ausgeführt :

Das zu verwendende Ammonium-Amalgam mußte mit Hülfe der galvanischen Säule dargestellt werden, da das mit Natrium erzeugte stets noch kleine Mengen dieses Metalls enthalten kann. Der angewandte Apparat bestand aus zwei in einander gesetzten und durch einen niedrigen Dreifuß getrennten Schalen, von welchen die äußere aus Glas, die innere aus porösem Thon (der Boden mit $\frac{1}{2}$ Zoll hohem Rande einer Batteriezelle) bestand. In beide wurde eine Schicht Quecksilber und darüber Lösung von Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak gegossen. Indem man die in Platindrähte endigenden Pole einer aus 6 bis 10 Grove'schen Elementen bestehenden Säule in der Weise eintauchte, daß das Quecksilber in der Thonzelle die negative Electrode bildete, fand hier die Bildung des Ammonium-Amalgams statt, während der andere Pol sich mit einer Schicht von Calomel überzog. Das Aufschwellen des Quecksilbers ging dabei langsam und ganz ohne Entwicklung von Gasblasen vor sich; eine solche trat erst ein, wenn der Punkt der Sättigung erreicht war.

Um zunächst das Verhältniß zwischen Ammoniak und Wasserstoff bei der Zersetzung des Amalgams zu bestimmen, wurde dasselbe in verdünnte Salzsäure von bekanntem Gehalt eingeworfen, das frei werdende Wasserstoffgas in einem graduirten Cylinder aufgefangen und schliesslich der nicht neutralisirte Theil der Säure durch Titirung bestimmt. Dabei war es nöthig, das Amalgam möglichst rasch von der anhängenden Salmiaklösung, welche freies Ammoniak enthielt, zu trennen, was durch Waschen desselben unter einem Strahl Wasser geschah. So schnell man indess diese Operation ausführen mag, so kann, da das Amalgam sich fortwährend zersetzt, doch nicht verhindert werden, dafs das anhängende Wasser etwas neues Ammoniak aufnimmt, während der Wasserstoff entweicht. Man wird daher nothwendig den Gehalt an ersterem Zersetzungsproduct etwas zu hoch finden müssen.

Bei einem ersten Versuch wurden 850 CC. verdünnte Salzsäure, welche 1,8233 Grm. Chlorwasserstoff enthielten, angewandt und damit eine Glasschale sammt einer darin stehenden graduirten Röhre gefüllt. Die letztere lief unten in einen Trichter aus, welcher über das eingeworfene und sich zersetzende Ammonium-Amalgam geschoben wurde. Die erhaltene Menge von Wasserstoffgas, reducirt auf 0° und 760 MM. Druck, betrug 13,85 CC. Die Menge der überschüssig gebliebenen Säure wurde durch Titiren zu 1,7745 Grm. gefunden. Hiernach waren von der Flüssigkeit 0,0227 Grm. Ammoniak aufgenommen worden, welche 29,76 CC. Gas von 0° und 760 MM. entsprechen. Der Versuch ergab somit, dafs auf 1 Vol. H 2,15 Vol. NH₃ aus dem Amalgam frei geworden waren.

Eine zweite Bestimmung, bei welcher das Ammonium-Amalgam weniger rasch in den Zersetzungsapparat gebracht werden konnte, ergab auf 1 Vol. H 2,4 Vol. NH₃.

Nach diesen Resultaten, welche die früher von Davy erhaltenen vollkommen bestätigen, ist es unzweifelhaft, daß das Amalgam NH_3 und H genau in dem ammoniumbildenden Verhältnisse enthält. Diefs spricht entschieden dafür, daß die Verbindung NH_4 als Ganzes direct von dem Quecksilber aufgenommen wird, und nicht etwa eine getrennte Absorption von Ammoniak und Wasserstoff die Amalgambildung verursacht.

Durch einige weitere Versuche habe ich die Menge des Ammoniums in dem Amalgam zu bestimmen gesucht. Dasselbe wurde wieder auf electrolytischem Wege mit Hilfe des oben angegebenen Apparats dargestellt. Wenn die Sättigung des Quecksilbers vollständig eingetreten war, wusch man die Masse durch aufließendes Wasser und brachte sie rasch in verdünnte Salzsäure von bekanntem Gehalt. Nach beendigter Zersetzung wurde der Ueberschuß an Säure durch Titiren bestimmt und das abgeschiedene Quecksilber gesammelt und gewogen.

Bekanntlich nimmt das Quecksilber bei der Darstellung des Ammonium-Amalgams zuerst eine butterartige Consistenz an, und wird, wenn die Sättigung erreicht ist und sich Ammoniak und Wasserstoff zu entwickeln beginnen, durch die Gasblasen schwammförmig aufgetrieben, während zugleich das Metall eine dunkelgraue Färbung annimmt. Die mit Gas erfüllten Hohlräume sinken rasch zusammen, sowie man den electricischen Strom unterbricht, und die Masse wird wieder metallglänzend und butterartig. In diesem letzteren Zustande wurde sie zu den Versuchen benutzt.

Man erhielt folgende Zahlen :

Versuch	Erhaltene Mengen von		100 Gewichtstheile Queck- silber nehmen auf :
	Quecksilber	Ammonium	
	Gramm	Gramm	
I.	20,397	0,0118	0,058 Th. Ammonium
II.	24,931	0,0200	0,080 " "
III.	58,070	0,0525	0,090 " "
IV.	65,916	0,0550	0,083 " "
V.	53,984	0,0384	0,071 " "
VI.	87,972	0,0473	0,054 " "

Die Schwankungen, welche die Zahlen zeigen, rühren von der mehr oder minder raschen Zersetzung des Amalgams her, und es wird diejenige Bestimmung als die richtigste zu betrachten sein, welche den größten Ammoniumgehalt ergab. Nimmt man hiernach an, daß 100 Gewichtstheile Hg 0,09 Gewichtstheile NH_4 aufnehmen, so würde das Amalgam bei seiner Zersetzung auf 1 Vol. Hg 15,2 Vol. NH_3 und 7,6 Vol. H geben. Diese Zahlen gelten für die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Substanz; in der Kälte treten wahrscheinlich größere Mengen von Ammonium mit dem Quecksilber in Verbindung.

Wenn das Amalgam wirklich Ammonium enthält, so entsteht weiter die Frage, ob diesem letzteren nun auch die metallartige Natur, wie sie von Berzelius, Davy u. A. vermuthet wurde, zukommt *). Hierüber habe ich auf folgendem Wege Aufschluß zu erhalten gesucht :

Wie schon vor langer Zeit Klauer**) und Bött-

*) Weyl (Pogg. Ann. CXXIII, 358) giebt an, durch Einwirkung von Natrium-Ammonium auf Natronhydrat die Verbindung NH_4 gemengt mit condensirtem Ammoniak als blaue Flüssigkeit erhalten zu haben, welche mit Quecksilber in Berührung gebracht, sich entfärbte, allein dabei keine dem gewöhnlichen Ammonium-Amalgam ähnliche Masse lieferte.

**) Ann. Chem. Pharm. X, 90.

ger*) nachgewiesen haben, werden beim Zusammenbringen von Kalium- oder Natriumamalgam mit der Lösung verschiedener Salze die in diesen enthaltenen Metalle reducirt und in Verbindung mit Quecksilber übergeführt. Auf diesem Wege lassen sich bekanntlich Amalgame der meisten Metalle darstellen. Es ist nun offenbar zu erwarten, daß, wenn das Ammonium in seiner Legirung mit Quecksilber wirklich metallische Eigenschaften besitzt, es sich ganz analog verhalten muß und ihm die Eigenschaft zukommen wird, z. B. Silber, Kupfer, Eisen u. s. w. aus ihren Salzen leicht abzuscheiden. Diese Prüfung, obschon sie sehr nahe liegt, ist bis jetzt noch nicht angestellt worden.

Zur Ausführung der Versuche mußte wieder das auf electrolytischem Wege erzeugte Amalgam benutzt werden. Die frisch dargestellte Substanz wurde in die Lösung des Salzes eingeworfen, das abgeschiedene Quecksilber mit Wasser gewaschen und hierauf vollständig in Salpetersäure aufgelöst. Die Flüssigkeit prüfte man dann auf das Vorhandensein des betreffenden Metalls. Die Menge des Ammonium-Amalgams betrug stets mindestens 100 Grm.

Diese Proben sind zunächst unter Anwendung von Kupfersulfatlösungen, und zwar sowohl sauren wie ammoniakalischen ausgeführt worden. Dabei konnte nie Abscheidung von Kupfer resp. Bildung von Kupferamalgam nachgewiesen werden. Eben so wenig ließen sich aus Silbernitrat- und Eisenchloridlösungen durch das Ammonium-Amalgam die Metalle reduciren; es zersetzte sich dieses vielmehr stets in derselben Weise wie unter gewöhnlichen Verhältnissen, nämlich in Ammoniak und Wasserstoffgas.

Diese Versuche sprechen gegen die Ansicht, daß das Ammonium ein zusammengesetztes Metall darstelle, welches

*) Ann. Chem. Pharm. XII, 240; Journ. f. prakt. Chem. I, 302.

ähnlich dem Kalium oder Natrium sich verhalte. Dessen ungeachtet vereinigt sich, wie wir oben gesehen haben, die Verbindung NH_4 als solche mit dem Quecksilber. Die Natur dieses Körpers und die Bildung des Amalgams wird dadurch noch räthselhafter, und es muß ferneren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Frage weiter aufzuklären.

Ueber isomere Allyl- und Propylen- derivate ;

von *Alphons Oppenheim*,
Privatdozent der Chemie in Berlin.

Allylverbindungen und damit gleich zusammengesetzte Propylderivate sind lange Zeit für identisch gehalten worden, weil die in beiden Reihen bekannten Verbindungen einander nicht entsprachen. Aus der Allylreihe nämlich war vor Allem das Jodid bekannt; das geiodete Propylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ aber hat auch bis heute nicht erhalten werden können, weil die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Propylenjodid diese Verbindung unter gleichzeitiger Bildung von Jodisopropyl verkohlt *). Andererseits sind das gechlorte und das gebromte Propylen seit längerer Zeit freilich wohl bekannt. Aber das entsprechende Allylchlorid und Allylbromid sind nur auf schwierigen Wegen aus Allylalkohol in so kleinen Mengen erhalten worden, daß die Entdecker nur ihre Entstehungsweise, nicht aber ihre Eigenschaften beschrieben haben **).

*) Mündliche Mittheilung unveröffentlicher Versuche von Herrn Wurtz.

***) Hofmann u. Cahours, Ann. Chem. Pharm. CII, 285 ff.

Ich habe in vorläufigen Mittheilungen über diesen Gegenstand deshalb zunächst mehrere Wege mitgetheilt, um das dem gechlorten Propylen entsprechende Allylchlorid in größeren Mengen darzustellen, und ich theile im Eingange dieser ausführlicheren Darlegung meiner Arbeit die Methode mit, welche zu seiner Darstellung am Geeignetsten erscheint.

Den Ausgangspunkt bildet das Allyljodid, von dem ich mehrere Kilogramme nach verschiedenen Methoden bereitet habe. Um dasselbe möglichst frei von Jodisopropyl zu erhalten, habe ich die von Claus *) angegebene Methode am Vortheilhaftesten gefunden, und dieselbe nur dahin abgeändert, daß ich statt der Retorten Kochflaschen mit weiten Destillationsröhren (Verbrennungsröhren) anwendete, welche in die tubulirte Vorlage luftdicht einpaßten. Aus dem Tubulus der Vorlage führte ein Gasableitungsrohr in ein System von drei Gefäßen. Das erste derselben war leer, um übergerissenes Jodallyl aufzunehmen. Die beiden anderen enthielten Brom, um das als Nebenproduct auftretende Propylengas zu gewinnen. Man sättigt so für jedes angewandte Kilogramm Jod etwa 100 Grm. Brom mit Propylengas. Die angewandten Kochflaschen von 3 bis 4 Liter Inhalt wurden jede mit nur 100 Grm. Jod und der entsprechenden Menge Glycerin (150 Grm.) und Phosphor (60 Grm.) beschickt, um das Uebersteigen der stark schäumenden Masse möglichst zu verhindern. Es ist sehr rathsam, die Destillation nicht bis zur letzten Grenze der Möglichkeit fortzusetzen, weil dabei nicht nur die Flaschen springen, sondern auch ein unreineres Product erhalten wird. Das braunrothe Destillat, durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge farblos erhalten, wird zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, um Ueberschäumen der letzten Antheile zu vermeiden, und dann mehrmals fractionirt. Ein

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 58.

Kilogramm Jod liefert so durchschnittlich 750 Grm. Jodallyl vom Siedepunkt 98 bis 103°, und 200 Grm. eines Gemenges von Jodisopropyl mit Jodallyl, das bei 90 bis 98° übergeht. Andere Methoden, bei welchen verhältnißmäßig weniger Phosphor verwandt wird, liefern verhältnißmäßig mehr Jodisopropyl. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man das rohe Jodallyl zur Reinigung über Zink destillirt, oder wenn statt Glasgefäße eiserne Gefäße angewendet werden, wie es Behufs der Bereitung größerer Mengen die Herren Henner und Hohenhausen in Wyl versucht haben.

Das so erhaltene Jodallyl kann unmittelbar in Chlorür umgewandelt werden, nach denselben Grundsätzen, welche Berthollet über die Umsetzung von Metallsalzen ausgesprochen, und welche Wurtz zuerst in der organischen Chemie durch Umwandlung der Jodüre in Acetate zur Anwendung gebracht hat. Man kann allgemein sagen, daß zusammengesetzte Aether und Salze einander zersetzen, wenn die Säure des Aethers mit dem Metalle des Salzes ein unlösliches oder wenig lösliches Salz liefert. Nicht immer freilich geht die Säure des Salzes mit dem Alkoholradicale eine Verbindung ein. Zuweilen trennt sie sich unter Aetherbildung, wie es früher Nason bei seinen Versuchen zur Darstellung zusammengesetzter Aether widerfahren ist (Ann. Chem. Pharm. CIV, 126). So giebt Cyanquecksilber mit Jodäthyl und Alkohol Jodquecksilber, Aether und Blausäure. Aber in vielen Fällen bleiben die freiwerdenden Reste vereinigt.

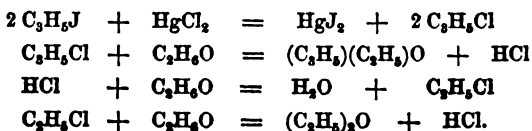
Oxalsaures Allyl und Chlorcalcium in alkoholischer Lösung bilden oxalsauren Kalk und Chlorallyl. Einfacher und ergiebiger ist die directe Umsetzung von Jodallyl mit Quecksilberchlorid. Als Lösungsmittel kann Alkohol, Glycerin und Aether dienen. Um die Einwirkung einzuleiten ist bei der Anwendung von Alkohol Schütteln hinreichend. — Man mischt

in einer Kochflasche Jodallyl mit seinem Volum Alkohol und etwas mehr als der theoretischen Menge feingepulverten Quecksilberchlorids. Die Masse erwärmt sich lebhaft; man verbindet deshalb die Flasche mit einem gut gekühlten Schlangenrohr, um die Dämpfe zu condensiren. Wenn das Quecksilbersalz in rothes Jodür verwandelt ist, destillirt man ab. Zusatz von Wasser zum Destillat trennt eine Flüssigkeitsschicht, die zwischen 40 und 75° übergeht. Der größte Theil, der zwischen 43 und 50° destillirt, ist fast reines Chlorallyl. Die erste Portion und die letzten Portionen dieses Destillats geben jedoch bei der Analyse zu viel Kohlenstoff, weil die erstere Aether, die letzteren Allyläthyläther beigemischt enthalten, wie die folgenden Analysen ergeben :

Berechn. f. Chlorallyl	Gefunden				
	43-44°	44-46°	40-46°	45-47°	46-47°
C ₃ 47,06	46,91	47,41	48,13	48,30	49,80
H ₅ 6,54	7,16	6,64	6,36	7,82	7,80
Cl 46,40	46,42	—	—	—	—

Berechnet für Allyläthyläther (Siedepunkt 62°,5)	Gefunden 59-65°
C ₅ 69,77	62,23
H ₁₀ 11,63	9,86
O 18,60	—

Man sieht also, dafs bei der beschriebenen Operation die folgenden Reactionen neben einander Platz haben :



Von dem beigemischten Aether läfst sich das Chlorallyl durch Schütteln mit der zwanzigfachen Menge Wasser befreien, welches letztere freilich auch Chlorallyl in geringem Mafse auflöst.

Die Erzeugung von Allyläthyläther dagegen führt einen unabwendbaren Verlust herbei. Ich habe deshalb statt Alkohol Aether als Lösungsmittel immer dann angewandt, wenn für die weitere Verwendung des Chlorallyls die Gegenwart von Aether gleichgültig erschien.

Um die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des gechlorten Propylens zu vergleichen, habe ich darauf gröfsere Mengen des letzteren nach der von Friedel und Ladenburg für Methylchloracetol beschriebenen Methode dargestellt (Ann. Chem. Pharm. CXLII, 315). Beide Körper bilden sich bekanntlich gleichzeitig bei der Einwirkung von Aceton auf Phosphorpentachlorid in wechselnden Mengen, ohne dafs es bisher möglich gewesen wäre, willkürlich mehr von diesem oder jenem zu bereiten. Aus 3500 Grm. Chlorphosphor und 1000 Grm. Aceton wurden erhalten 740 Grm. gemischte Chlorüre und durch Fractionirung daraus :

196 Grm. C_3H_5Cl	siedend zwischen 23 und 38°
375 „ $C_3H_5Cl_2$	„ „ 60 „ 80°
90 „ Zwischenproduct	„ 38 „ 60°

während 79 Grm. beim Fractioniren, Umgiessen u. s. w. bei hoher Sommertemperatur verloren gingen. 4000 Grm. PCl_5 und 1200 Grm. Aceton lieferten 225 Grm. C_3H_5Cl (23–36°), 375 Grm. $C_3H_5Cl_2$ (60–78°) und 100 Grm. Zwischenproduct.

Das reine gechlorte Propylen C_3H_5Cl siedet bei 23° und hat bei 0° die Dichtigkeit 0,934. Es liefert mit Natriumäthylat in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt Allylengas.

Das reine Chlorallyl C_3H_5Cl siedet bei 44–45° und hat bei 0° die Dichtigkeit 0,934. Es wirkt nicht nur auf Natriumäthylat, sondern auch auf alkoholische Kalilauge schon unterhalb 100° ein und bildet dabei nicht Allylen, sondern Allyläthyläther.

Durch diese Versuche ist genügend dargethan, dafs diese beiden Chlorüre nicht identisch, sondern isomer sind.

Es erschien mir aber wichtig, diese Untersuchung noch weiter fortzuführen, um dadurch wo möglich Aufklärung über die Existenz einer noch unbekanntem Körperklasse : der gechlorten Alkohole der gewöhnlichen Reihe zu erhalten. Die Entdeckung solcher Körper würde auch heute noch von hohem Interesse sein. Man würde dadurch auf einfacherem Wege zu Synthesen von secundären Alkoholen und Alkoholderivaten gelangen, wie sie neuerdings auf verschiedene Weise von Butlerow, Frankland u. Duppa und Lieben entdeckt worden sind.

Der einzige gechlorte Alkohol, welcher bisher beschrieben ist, gehört der aromatischen Reihe an. Ich meine Neuhof's Mercaptan aus Chlorbenzyl (Zeitschr. f. Chemie 1866, S. 655). Vergebliche, obgleich sehr sorgfältig ausgeführte Versuche zur Bildung ähnlicher Körper in der fetten Reihe liegen von Pfaundler vor (Bull. soc. chim. 1865, p. 242). Derselbe hat aus gebromtem Aethylen und Jodwasserstoffsäure eine Verbindung erhalten, welche durch essigsäures Kali auf complicirte Weise zersetzt wird, indem sowohl Jod wie Brom darin ausgetauscht wird. Es frug sich nun, ob Chlorüre hierin von Bromüren, ob kohlenstoffreichere Verbindungen darin von Aethylenderivaten abweichen, und welche Unterschiede in dieser Hinsicht unsere beiden isomeren Chlorüre unter einander zeigen.

Ferner erschien es nützlich, nicht nur die von Pfaundler angewandte Reaction, sondern alle diejenigen anzuwenden, durch welche man bisher ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Alkohole übergeführt hat. Nachdem ich festgestellt, daß Wasserstoffsperoxyd bei dreiwöchentlichem Contacte auf beide Chlorüre nicht einwirkt, beschränkte ich mich zunächst darauf, die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, von Schwefelsäure und von Brom auf beide Körper zu studiren.

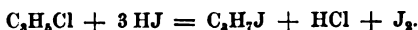
I. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure.

Eine in Eis gesättigte, nur schwach gefärbte, rauchende, sehr concentrirte Lösung von Jodwasserstoff, wie sie durchgehends angewendet wurde, ward mit Chlorallyl zusammengeschüttelt. Es trat sofort starke Erwärmung und Jodausscheidung ein. Man entfärbte und neutralisirte die Flüssigkeit mittelst einer verdünnten Lösung von kohlenurem Natron, und erhielt so eine schwere Flüssigkeit, welche größtentheils zwischen 88 und 92° kochte und sich durch die Analyse als Jodisopropyl (Siedepunkt 89°) erwies.

0,322 Grm. Substanz gaben 0,117 H₂O und 0,261 CO₂.

	Berechnet		Gefunden
C ₃	36	22,50	22,14
H ₇	7	4,37	4,04
J	127	73,13	—
	160	100,00.	

Jodwasserstoffsäure und Chlorallyl setzen sich also zu Chlorwasserstoffsäure und Jodallyl um, und von dem letzteren ist es bekannt, dafs es durch überschüssige Jodwasserstoffsäure hydrogenirt wird (Simpson, Erlenmeyer) :



Diese Reaction ist also derjenigen, welcher das Chlorallyl seine Entstehung verdankt, gerade entgegengesetzt.

Mit dem gechlorten Propylen verbindet sich die Jodwasserstoffsäure direct. Ein Ueberschufs derselben wurde mit dem Chlorür in einen starken birnförmigen Kolben („Matras“) eingeschlossen und mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Dabei färbte sich die Jodwasserstoffsäure kaum und am Boden des Gefäßes fand sich eine ölige Flüssigkeit, welche beim Destilliren auch im leeren Raum zersetzt wird. Sie geht unter 1 CM. Druck zwischen 110 und 150° über. Der zwischen 110 und 130° aufgefangene

Theil zeigt die der Formel $C_3H_5Cl.HJ$ entsprechende Zusammensetzung :

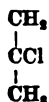
0,488 Grm. Substanz gaben 0,140 H_2O und 0,317 CO_2 .

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	17,64	17,71
H_5	6	2,44	2,89
Cl	35,5	—	—
J	127	—	—

Die Verbindung hat bei 0° das spec. Gewicht 1,824.

Da nun das gechlorte Propylen sich auch bei anhaltendem starkem Erhitzen mit Kali- oder Silbersalzen nicht veränderte, hoffte ich durch Einwirkung seiner Jodwasserstoffverbindung auf ein Aequivalent dieser Salze das Jod auszutauschen, ohne das Chlor der Verbindung anzugreifen. Sowohl bei der Anwendung von trockenem Silberacetat als auch von einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat im angegebenen Verhältniß erhält man jedoch ein jodhaltiges Product und im ersteren Falle einen Rückstand, der aus Chlorsilber und Jodsilber besteht, zum Beweis, daß gegen die gehegte Erwartung das Jod und das Chlor der Verbindung gleichzeitig angegriffen werden. Der Zweck, ein gechlortes Acetat zu erhalten, war also auf diesem Wege undurchführbar. Es erschien aber wünschenswerth, zu erforschen, ob durch gleichzeitige Vertretung von Chlor und Jod Derivate des Propylglycols entstehen, d. h. ob das Jodhydrat des gechlorten Propylens identisch ist mit Chlorjodpropylen.

Aus der bekannten Constitution des gechlorten Propylens



würde dann auch die Lagerung der Hydroxyle im Propylglycol erkannt werden können.

Man ließ deshalb auf das Chlorjodür zwei Aequivalente Silberacetat einwirken, und als auf diese Weise eine reine

Verbindung nicht erhalten werden konnte, wurde statt des Acetats Silberbenzoat angewendet, indem man behufs einer gleichmäßigen Einwirkung *völlig wasserfreien Aether* hinzusetzte. Die Reaction findet unter lebhafter Erwärmung augenblicklich statt. Um sie zu Ende zu führen erhitzt man einige Stunden lang im Wasserbade mit aufsteigendem Kühler. Der Aether wird darauf abfiltrirt und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleiben nun ungewöhnlich schöne farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle zurück, die leicht mehr als 1 Centimeter lang werden.

Dieselben sind bei sehr hoher Temperatur unzersetzt flüchtig. Im luftverdünnten Raum, bei 1 CM. Quecksilberdruck, destilliren sie zwischen 230 und 240°. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 69 und 71°; ihr Erstarrungspunkt zwischen 50 und 58°. Sie sind außerordentlich schwer verbrennlich, selbst bei Anwendung von chromsaurem Blei.

1. 0,2075 Grm. Substanz gaben 0,107 H₂O und 0,5485 CO₂.
2. 0,236 " " " 0,127 " " 0,6175 "

Hieraus berechnet sich die dem zweifach-benzoësauren Propylen entsprechende Zusammensetzung :

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₇	204	71,83	71,69	71,37
H ₁₆	16	5,63	5,72	5,96
O ₄	64	22,54	—	—
	284	100,00.		

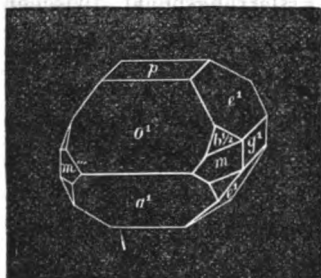
Diese Uebereinstimmung mit dem benzoësauren Propylen aber ist nur eine ganz äußerliche.

Mit dem von A. Mayer (Compt. rend. LIX, 244) aus Brompropylen dargestellten benzoësauren Propylen hat die neue Verbindung freilich annähernd den Schmelzpunkt (72° Mayer) und vielleicht den Siedepunkt gemeinsam; aber in krystallographischer und chemischer Hinsicht weicht sie von

demselben ab. Schon der äußere Habitus der Krystalle ist ein ganz verschiedener. Die Krystallform des benzoësauren Propylens ist wie die der Aethylenverbindung orthorhombisch mit vorwaltendem Prisma. Herr Friedel, welcher die Form dieser Verbindungen beschrieben hat *), unterzog sich auch der Messung meiner Krystalle und gelangte dabei zu folgenden Resultaten :

„Das aus dem Jodhydrat des gechlorten Propylens gewonnene Benzoat bildet klinorhombische Octaëder, deren Flächen α' , o' und e' stark ausgebildet sind, während die Flächen p , $b^{1/2}$ und g' zurücktreten. Die Flächen sind glänzend aber wellenförmig gebogen, so daß die Strengung der Messungen dadurch leidet.“

„Die Winkel sind :



po'	$=$	$126^{\circ}15'$
pa'	$=$	$129^{\circ}4'$
oe'	$=$	$109^{\circ}29'$
$\alpha'e'$	$=$	$108^{\circ}14'$
$e'e'$ über p	$=$	$63^{\circ}54'$
$o'a'$ über p	$=$	$104^{\circ}33'$
	(berechnet	$104^{\circ}31'$)

„Die Octaëder sind fast orthorhombisch. Aber ihre optische Untersuchung läßt keinen Zweifel darüber, daß sie klinorhombisch sind. Eine der Fläche p' parallele Platte zeigt ein einziges System von Ringen, die so gestellt sind, daß sie beweisen, daß die optischen Axen der Symmetrieebene parallel sind.“

Dazu kommt, daß bei der Versäuerung mit Kali unser Benzoat nicht Propylglycol liefert, wie es der Natur des

*) Siehe die oben angeführte Arbeit Mayer's und Wurtz' Abhandlung über Glycole, Ann. chim. phys. [8] LV.

In der Benzoësäureverbindung sind Chlor und Jod durch Benzoësäurereste $C_7H_5O_2$ vertreten. Es kommt ihr also der Name *Methylbenzacetol*, die Formel



und sie steht in derselben Beziehung zum Aceton, in welcher Geuther's essigsäures Aldehyden zum Aldehyd steht.

Eine Bestätigung dieser Auffassung liegt in der Umwandlung des Jodhydrats des gebromten Aethylens in Aldehyd durch Pfaundler und in der neuen Darstellung der von mir beschriebenen Verbindung, welche bald nachher Friedel und Ladenburg aus Methylbromacetol gelang (Ann. Chem. Pharm. CXLV, 195). Der von diesen Chemikern angewandte Name benzoësäures Propylen hat den Nachtheil, zu der Vermuthung zu führen, daß dieser Körper zu dem noch unbekanntem Propylaldehyd in näherer Beziehung steht, da Aethyliden und Aldehyden synonyme Bezeichnungen des zweiatomigen Aldehydradicals sind, entsprechende Namen für Acetonradicale aber nicht vorhanden sind.

Durch directe Einwirkung von Säureanhydriden auf Aceton Verbindungen zu erzeugen, ist mir bisher noch nicht gelungen. Auch die weiter folgenden Versuche stützen jedoch die eben besprochene Anschauung.

II. Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorallyl und gechlortes Propylen.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf zweiatomige Carbüre ist bekanntlich in Berthelot's Händen das erste Mittel gewesen, um Kohlenwasserstoffe in Aethylalkohol und höhere Pseudoalkohole zu verwandeln (1855). Daß sich

überhaupt das Aethylen und die Homologen mit Schwefelsäure verbinden, ist schon seit 1825 durch Faraday's Untersuchungen bekannt. Daher ist es auffallend, daß die gechlorten Carbüre der Fettreihe bisher auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure noch nicht geprüft worden sind. Hier lag ein völlig unberührtes und ein viel versprechendes Gebiet zur Untersuchung offen, und schon die ersten Schritte über seine Grenzen sollten zu bemerkenswerthen und unerwarteten Ergebnissen führen.

Daß das gechlorte Propylen eben so wie das Propylen mit Schwefelsäure eine directe Verbindung eingehen werde, erschien um so wahrscheinlicher, als die eben beschriebenen Versuche die leichte Verbindbarkeit dieses Chlorürs mit Jodwasserstoffsäure kennen gelehrt hatten.

Ich liefs deshalb durch einen Scheidetrichter einen langsam fließenden Strom frisch destillirter Schwefelsäure H_2SO_4 in eine gut abgekühlte Flasche fließen, welche gechlortes Propylen enthielt. Ein Gasleitungsrohr führte aus dem doppelt durchbohrten Kork die entsprechenden Gase durch ein von Eis umgebenes Schlangenrohr ab.

Diese Gase entwickelten sich in Masse und bestanden aus nichts Anderem als aus Chlorwasserstoffsäure. Im Ganzen wurde etwa das Doppelte der theoretischen Menge Schwefelsäure zugesetzt. Die Einwirkung geschieht sofort und in der Kälte. Nach 24 Stunden erwärmte man im Wasserbade, um die Einwirkung zu vollenden. Dann wurde das Gemisch unter guter Abkühlung in Wasser gegossen und ein Theil mit Baryumcarbonat neutralisirt, um die etwa entstehende Säure von der Schwefelsäure zu trennen. In der That bekam man so ein lösliches Barytsalz, das nicht gut genug krystallisirt erhalten worden ist, um es zu analysiren. Es ist stark hygroscopisch, bitter und völlig chlorfrei. Eine directe Verbindung von gechlortem Propylen und Schwefel-

säure findet also auffallender Weise nicht statt. Die Schwefelsäure treibt vielmehr das Chlor in der Form von Salzsäure aus, in einer Weise, die gleich näher besprochen werden soll. — Der gröfsere Theil des Gemisches ward mit der 8- bis 10fachen Wassermenge destillirt. Kohlensaures Kali schied aus dem Destillat eine leichte Flüssigkeit ab, die vollständig zwischen 56 und 58° übergang, den Geruch, die Zusammensetzung, den Siedepunkt, die chemischen Eigenschaften des Acetons zeigte. Dieselbe wurde behufs völliger Reinigung zur Analyse mit doppelt-schwefligsaurem Natron verbunden, mit Aether gewaschen und mit kohlensaurem Kali wieder zersetzt. Diefs Verfahren wurde dreimal wiederholt. Endlich wurde das reine Aceton, welches die letzten Reste Wasser sehr hartnäckig zurückhielt, über Stücken von kohlensaurem Kalium getrocknet. Die folgenden Analysen sind mit Substanz von verschiedener Trockne ausgeführt worden.

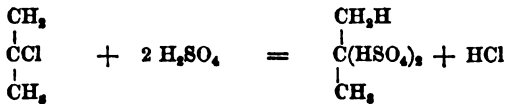
- 1) 0,2815 Grm. Substanz gaben 0,211 H₂O und 0,525 CO₂.
 2) 0,232 " " " 0,227 " " 0,520 "
 3) 0,2455 " " " 0,237 " " 0,550 "

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C ₃	36	62,07	61,85	61,10	60,95
H ₆	6	10,34	10,38	10,68	10,40
O	16	27,59	—	—	—
	58	100,00.			

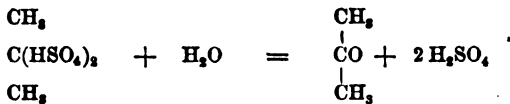
Um keinen Zweifel darüber zu lassen, dafs die Substanz wirklich Aceton und nicht etwa das noch unbekanntes damit isomere Propylaldehyd sei, wurde sie durch Kochen mit Silberoxyd in einem geschlossenen Gefäfs oxydirt. Dabei sollte Propylaldehyd Propionsäure, Aceton dagegen, ein Gemenge von Ameisensäure und Essigsäure liefern. Das Gefäfs (Matras) fand sich nach dem Erhitzen von einem Silberspiegel ausgekleidet. Das entstandene Salzgemenge schied beim Ein-

dampfen und Stehenlassen an der Luft fortwährend Silber ab, Beweis, daß es zum großen Theil aus ameisensaurem Silber bestand, während endlich nach wiederholtem Filtriren und Stehenlassen eine kleine Menge eines beständigen Silbersalzes (Acetat) übrig blieb *).

Die Besprechung der in dieser Reaction entstehenden Sulfosäure soll einer weiteren Mittheilung vorbehalten bleiben. Nehmen wir an, daß zwei Molecule Schwefelsäure auf ein Molecul des Chlorids einwirken, so können wir die eben besprochene Reaction durch die Formeln



und



ausdrücken.

Wenn man reines oder ätherhaltiges Chlorallyl in ganz derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt, wie sie oben für das isomere Chlorür beschrieben worden, so zeigt schon das äußere Verhalten einen nennbaren Unterschied an. Während in der oben beschriebenen Reaction die Flüssigkeit kaum gefärbt wird, wird sie hier dunkel und undurchsichtig. Während dort Ströme von Salzsäure entweichen, findet hier keine Gasentwicklung statt. Um die Reaction zu vollenden liefs man auch hier das Gemisch von Säure und Chlorallyl einen Tag lang stehen und erwärmte dann im Wasserbade mit vorgelegtem Kühler, um etwa entweichende Producte aufzufangen.

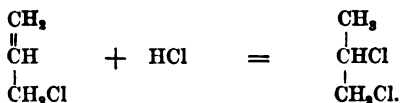
*) Die Silberbestimmung dieses Rückstandes wurde leider durch einen Unfall verdorben.

Dabei schwärzte sich die Masse und man fing einige Gramm einer klaren farblosen Flüssigkeit auf, die nach mehreren Fractionirungen zwischen 93 und 96° kochte, während ein kleiner Theil zwischen 40 und 93, und einige Tropfen zwischen 130 und 140° übergingen *). Nach Friedel liegt der Siedepunkt des wahren Propylenchlorürs zwischen 93 und 98°. Mit diesem Körper stimmt auch die Zusammensetzung des betreffenden Destillats völlig überein.

0,180 Grm. Substanz gaben 0,099 H₂O und 0,210 CO₂.

	Berechnet		Gefunden
C ₃	36	31,86	31,82
H ₆	6	5,31	5,82
Cl ₂	71	62,83	—
	113	100,00.	

Offenbar hatte sich ein Theil des Chlorallyls mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, welche durch Zerstörung eines anderen Theiles frei geworden war.



Auch hier liegt also wiederum ein Unterschied des Chlorallyls von seinem Isomeren vor, das sich mit Jodwasserstoffsäure nicht zu wahren Propylenchlorojodür, sondern zu Methylchlorjodacetol verbindet.

Dieser Unterschied findet sich auch bei den Homologen. Das gebromte Aethylen verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure nach Reboul nicht zu Bromäthylen, sondern zu dem isomeren gebromten Bromäthyl (Compt. rend. 1867).

Die Chlorallylschwefelsäure wurde mit der 8- bis 10-fachen Menge Wasser destillirt. Hierbei erhielt man ohne

*) Der niedrig siedende Theil ist ein Gemisch aus Aether, Chlorallyl (?) und Propylenchlorür; der hoch siedende wird weiter unten besprochen werden.

Entwicklung von schwefliger Säure ein Destillat, das durch Auflösen darin von kohlen-saurem Kalium in Wasser und eine leichtere Flüssigkeit getrennt wurde. Die letztere ging zwischen 120 und 130°, ihr bei weitem größter Theil zwischen 126 und 128° über. Dieselbe ist chlorhaltig und entspricht ihrer Zusammensetzung nach dem gesuchten gechlorten Alkohol.

1. 0,245 Grm. Substanz gaben 0,148 H₂O und 0,341 CO₂.

2. 0,244 " " " 0,162 " " 0,338 "

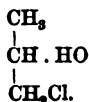
Berechnet			Gefunden *)		
			1.	2.	
C ₃	86	88,09	87,91	87,78	
H ₇	7	7,40	6,79	7,37	
Cl	35,5	37,56			
O	16	16,95	Cl	35,64	35,29
	94,5	100,00.		35,29	35,59

Alle Eigenschaften zeigen jedoch, daß diese Verbindung das mit dem gesuchten Alkohol isomere Chlorhydrin des Propylglycols ist. In der That hat Herr Oeser den Siedepunkt des letzteren = 127° angegeben. Das spec. Gewicht ist nach Herrn Oeser = 1,1302. Ich fand die Dichtigkeit meiner Substanz = 1,247. Mit Kalihydrat scheidet sie sofort Chlorkalium ab und giebt eine leicht flüchtige chlorfreie Flüssigkeit, deren Eigenschaften vollkommen mit Propylenoxyd übereinstimmen. Es siedet wie dieses genau bei 35° und scheidet beim Kochen in verschlossenen Gefäßen aus Chlormagnesiumlösung Magnesia ab.

Die eben besprochene Synthese läßt über die beiden möglichen Formeln des Propylenchlorhydrins wenig Zweifel mehr. Das Chlor eines primären Alkoholradicalchlorürs hängt nach den heute geltenden Anschauungen an einem Kohlenstoffatom des Endes, nicht der Mitte. Der Allylalkohol muß

*) Ueber den Grund der zu geringen Chlormenge siehe weiter unten.

aber ein primärer Alkohol, sein Chlorür ein primäres Chlorür sein; denn der erstere geht durch Oxydation in die entsprechende Säure über. Es kann daher, wenn man nicht Umlagerung während der Reaction annimmt, wozu hier keine Veranlassung ist, die relative Stellung des Hydroxyls und des Chlors im Propylchlorhydrin nur die folgende sein :



Es ist jedenfalls sehr bemerkenswerth, dafs wir auf die beschriebene Weise durch Addition von Chlorwasserstoffsäure oder von Wasser an Chlorallyl in die Reihe der Propylverbindungen hinübergehen, indem wir im ersteren Falle Propylenchlorür, im zweiten Falle ein Glycolderivat erhalten, das mit dem aus Propylenbromür dargestellten identisch ist, während umgekehrt das gechlorte Propylen Additionsproducte liefert, welche den Propylenverbindungen nicht gezählt werden können. Da die Homologen des Chlorallyls nicht bekannt sind, läfst sich nicht entscheiden, ob dies Verhalten ein generelles ist.

Das so verschiedene Verhalten der beiden isomeren Chlorüre gegen Schwefelsäure ladet jedoch auf's Neue dazu ein, das Verhalten verwandter Substanzen zu untersuchen. Hierzu nahm ich zunächst die einfachsten Monochlorüre, welche zur Hand waren. Nur wenige derselben scheinen ohne Einwirkung auf Schwefelsäure zu sein; diejenigen nämlich, welche zu dem Terpentinöl in näherer oder fernerer Beziehung stehen, wie das Monochlorhydrat desselben und das Chlormenthyl *).

*) Die beobachtete Erwärmung dieser Substanz mit Schwefelsäure rührte von der Anwesenheit von Menthen her, von der das undestillirbare Chlorür nicht völlig frei war.

Die übrigen zerfallen in drei Klassen :

1. In solche, welche unter Wasseraustritt gechlorte Sulfo Säuren liefern, die sich daher nicht mehr von der Schwefelsäure, sondern von der schwefligen Säure ableiten. In diese Klasse gehören die Monochlorüre der aromatischen Reihe, welche das Chlor in der Hauptkette enthalten. Diese Klasse ist die einzige, welche in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure bereits früher (1857) durch Hutchings untersucht worden ist.

2. In solche, welche sich mit Schwefelsäure direct verbinden. Hierfür ist das Chlorallyl bisher das einzige Beispiel.

3. In solche, welche sich mit Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffaustritt verbinden. Hierhin gehören, so weit es bisher möglich ist zu urtheilen, alle sauerstofffreien Monochlorüre der fetten Reihe, einerlei ob dieselben gesättigt oder ungesättigt sind. Chloramyl verhält sich nämlich, wie ich gefunden, gegen Schwefelsäure ganz ähnlich wie das gechlorte Propylen. Es entsteht eine chlorfreie conjugirte Schwefelsäure (Amylschwefelsäure), die mit Wasser zersetzt den charakteristischen Geruch nach Amylalkohol entwickelt. Das Chlor dieser Chlorüre verhält sich also völlig wie das Hydroxyl der Alkohole, das mit einem Wasserstoff der Schwefelsäure zusammentritt, während der organische Rest mit dem Schwefelsäurerest HSO_4 eine conjugirte Säure liefert. Die Allgemeinheit dieser Reaction verspricht von Wichtigkeit zu werden, und, um nur eine Anwendung hier anzudeuten, hoffe ich aus der Umwandlung gechlorter Kohlenwasserstoffe in Ketone Schlüsse auf ihre Constitution ziehen zu können.

Was endlich die sauerstoffhaltigen Monochlorüre angeht, so kann ich aus ihrem Verhalten noch keine allgemeinen Schlüsse ziehen.

Monochloressigsäure wirkt auf Schwefelsäure selbst beim Kochen nicht merklich ein. Das Monochlorhydrin des Glycols

aber entwickelt damit schon in der Kälte Ströme von Chlorwasserstoffsäure und geht dabei sehr wahrscheinlich in die von Simpson untersuchte Sulfoglycolsäure über. Durch Zersetzung einer ähnlichen Säure mit Wasser erklärt sich die Verunreinigung, welche in dem oben beschriebenen Chlorhydrin des Propylglycols die Chlormenge zu gering ausfallen liefs.

Weitere Untersuchungen der Einwirkung von Schwefelsäure auf andere noch chlorreichere Chlorüre hoffe ich bald veröffentlichen zu können.

Einwirkung von Brom auf Chlorallyl und gechlortes Propylen.

Die Einwirkung von Brom auf gechlortes Propylen ist durch Friedel's Untersuchungen bekannt. Es entsteht dabei das Additionsproduct $C_3H_5ClBr_2$, welches bei 170° kocht.

Ich liefs auf diesen Körper zuerst wenig, dann einen Ueberschufs von essigsurem Kalium in alkoholischer Lösung einwirken. Die Einwirkung ist schwierig. Die entstehende Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Wasser vom Alkohol getrennt. Sie siedet zwischen 70 und 170° . Die ersten Portionen ergaben durch den Geruch eine starke Beimengung von Essigäther. Die durch Fractionirung getrennten Portionen, siedend von 103 bis 112° , von 120 bis 130° , von 130 bis 150° , von 150 bis 160° , wurden untersucht. Sie enthielten sämmtlich Chlor und Brom. Die erste ergab sich als fast reines C_3H_4ClBr , dessen Siedepunkt nach Friedel bei 105° liegt :

	Berechnet	Gefunden
C	23,15	22,54
H	2,57	2,54,

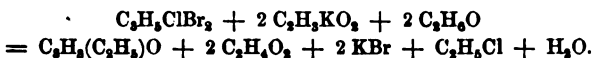
die letzte als wenig verändertes Bibromür $C_3H_5ClBr_2$:

	Berechnet	Gefunden
C	15,22	16,89
H	2,11	2,73,

die dazwischen liegenden Producte als Gemenge aus beiden. Ein Acetat hatte sich bei dieser Reaction nicht gebildet. Dieselbe bestand vielmehr in der Abtrennung von einem Molecul Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung :



Bei länger andauerndem Erhitzen (12 Stunden auf 130°) mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung wird auch das zweite Molecul BrH abgespalten und gleichzeitig das Chlor durch Oxäthyl ersetzt. Es entsteht also Propargyläther, leicht erkennbar an seinen Reactionen mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Silbernitrat. Mit einer Lösung des letzteren Salzes entsteht ein krystallinischer glänzender weisser Niederschlag, den ich erwähne, weil er in den bisherigen Angaben über diesen merkwürdigen Aether noch nicht beschrieben ist. Er entsteht bei der obigen Reaction in ansehnlicher Menge, so dass man diese verhältnissmässig einfache Methode zu seiner Darstellung empfehlen kann. Wir können sie uns in folgender Weise versinnlichen :



Die saure wässerig-alkoholische Flüssigkeit enthält den Propargyläther in Lösung. Bei Wasserzusatz fallen Tropfen davon heraus, die nahezu dasselbe spec. Gewicht wie die umgebende Flüssigkeit haben. Sie enthalten brom- oder chlorhaltige Beimengungen, von denen sie durch Destillation nicht zu trennen sind.

Eben so wie das gechlorte Propylen verbindet sich auch das Chlorallyl mit Brom unter lebhafter Erwärmung. In das gut abgekühlte Chlorür, das mittelst alkoholischer Sublimat-

lösung dargestellt, durch Destillation gereinigt war und zwischen 42 und 46° siedete, wurden zwei Aequivalente Brom langsam eingetropft. Die entstehende kaum gefärbte Flüssigkeit wird durch verdünnte Kalilauge ganz farblos erhalten. Sie geht vollständig zwischen 194 und 197°, die Hauptmenge constant bei 195° über. Es ist dies auffallender Weise derselbe Siedepunkt, den Morkownikoff für das Bromür des Allylälhyläthers gefunden hat. Die Analysen stimmen mit der Formel $C_3H_5ClBr_2$ sehr nahe überein, obgleich der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt auf eine geringe Verunreinigung mit dem Morkownikoff'schen Körper hinweist, wie sie bei der oben beschriebenen Darstellungsweise des Chlorallyls leicht erklärlich ist.

1.	0,444	Grm. Substanz gaben	0,099	H ₂ O	und	0,257	CO ₂ .
2.	0,624	"	"	"	"	0,132	" " 0,3608 "
3.	0,698	"	"	"	"	0,1505	" " 0,408 "

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
C	15,22	15,77	15,68	15,92
H	2,11	2,48	2,35	2,39.

Das Allylälhylätherbromür enthält 24,39 pC. Kohlenstoff und 4,05 pC. Wasserstoff. Das specifische Gewicht des Bibromchlorallyls wurde = 2,088 gefunden. Sein Siedepunkt 195° unterscheidet es von dem Chlordibromhydrin Reboul's und Berthelot's, das bei 202 bis 203° kocht. Nach Wurtz' Versuchen mit Tribromallyl ist mit Wahrscheinlichkeit vorauszusetzen, daß auch diese Verbindung durch Kaliumacetat in Glycerinäther übergeführt wird. Ich habe mich deshalb auf die Untersuchung seines Verhaltens gegen Kalihydrat beschränkt. Alkoholische Kalilösung führt es sofort in Propargyläther über. Mit festem Kalihydrat erhitzt es sich, indem Bromwasserstoffsäure abgespalten wird. Die über festes Kalihydrat destillierte Flüssigkeit siedete zwischen

120 und 130°, und der zwischen 120 und 125° übergehende Theil enthielt 26,56 pC. Kohlenstoff und 3,14 pC. Wasserstoff, während der Formel C_3H_4ClBr 23,15 pC. Kohlenstoff und 2,57 pC. Wasserstoff entsprechen. Die Analyse der höheren Producte ergab eben so wenig eine reine Verbindung. Die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure war also weiter gegangen, und ähnlich, wie ich es früher bei dem Trichlorallyl beobachtet hatte, war es nicht leicht, die Reaction in der beabsichtigten Weise zu beschränken. Offenbar siedet das Bromür des gechlorten Allyls C_3H_4ClBr über 125° und stimmt darin mit der gleich zusammengesetzten Glycidverbindung überein, welche Reboül aus dem Bromchlorhydrin des Glycerins erhalten hat.

Es zeigt sich somit durchgehends, wie die folgende Tabelle ergibt, dafs das Chlorallyl und seine Derivate um 21 bis 25° höher siedend sind als das gechlorte Propylen und die daraus erhaltenen Verbindungen :

Formel	Derivate des Chlorallyls siedend bei	Derivate des gechlorten Propylens siedend bei	Differenz
C_3H_5Cl	Chlorallyl 44°,5	gechlortes Propylen . . 23°,5	21°
$C_3H_5Cl_2$	Chlorpropylen 96°	Methylchloracetol . 73°	23°
$C_3H_5ClBr_2$	— 195°	— 170°	25°
C_3H_4ClBr	— 126° (?)	— 105°	21°

Ueber eine neue Bildungsweise des Resorcins;

von *Alphons Oppenheim* und *Georg Vogt*.

In dem vorhergehenden Aufsätze sind die einfachgechlorten Kohlenwasserstoffe je nach ihrem Verhalten zu Schwefelsäure in drei Gruppen gebracht und die Einwirkung von Wasser auf die Mitglieder dieser Gruppen beschrieben worden. Die Aufgabe, welche wir uns in der vorliegenden Versuchsreihe gestellt haben, betrifft die Ergänzung der angedeuteten Untersuchung: ihre Ausdehnung auf die in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure am Längsten bekannte Gruppe von Chlorüren, nämlich die der aromatischen Reihe, welche das Chlor in der Hauptkette enthalten.

Der sich darbietenden Fragen waren zwei:

1. Ist es möglich, den Schwefligsäurerest der Monochlorbenzolsulfosäure durch Hydroxyl zu ersetzen, um so zu einem, und zwar zu was für einem Chlorphenol zu gelangen? und

2. Ist es möglich, sowohl Chlor wie Schwefligsäurerest durch Hydroxyl zu ersetzen, und welche der drei Bihydroxylverbindungen bildet sich auf diese Weise?

Durch Erhitzen mit Wasser wird die Monochlorbenzolsulfosäure nicht angegriffen. Wir bedienten uns deshalb der von *Dusard*, *Wurtz* und *Kekulé* auf Sulfosäuren angewandten Reaction: Schmelzen mit Kali.

Wir bereiteten Monochlorbenzol auf dem von *Kekulé* angegebenen Wege: Auflösen von Jod in Benzol und mehrstündiges Einleiten von Chlor. Das Product wurde fractionirt und der von 130 bis 140° übergehende Theil als genügend rein angesehen und in Sulfosäure verwandelt. Wir erhitzen

ihn zu diesem Zweck mit etwas mehr als einem Aequivalent Schwefelsäure in einem Gefäß mit aufsteigendem Kühlrohr. Die Masse erstarrte beim Erkalten. Sie wurde darauf in Wasser gelöst und durch Mischen mit festem kohlensaurem Baryum von Schwefelsäure befreit. Das Filtrat wurde dann mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis kein Baryumcarbonat mehr gefällt wurde, und die so entstandene filtrirte Lösung von monochlorbenzolsulfosaurem Kalium eingedampft. Dieses Salz wurde nun mit Kali in verschiedenen Verhältnissen geschmolzen. Wir bedienten uns dazu einer silbernen oder eben so vortheilhaft einer eisernen Schale und rührten die schmelzende Masse mit einem Glasstabe um. Hierbei nimmt dieselbe eine schön kirschrothe Färbung an. Nimmt man von vorn herein nur wenig Kali und unterbricht man die Operation in diesem Zeitpunkte, indem man die Schmelze in Wasser löst, mit Salzsäure neutralisirt und die Lösung mit Aether schüttelt, so erhält man in diesem gelöst ein chlorhaltiges Product. Dieses konnte nicht rein erhalten werden. Dafs es kein Monochlorphenol sei, ergab sich mit grofser Wahrscheinlichkeit erstens aus der besprochenen rothen Färbung, die es an der Luft annimmt, und ferner durch sein Verhalten gegen Kali.

Wenn man nämlich das Schmelzen mit Kali weiter fortsetzt, oder von vorn herein unter Anwendung gröfserer Mengen Kali's schmilzt, so verschwindet die rothe Färbung wieder und man erhält dann aus der Lösung der Schmelze, wenn man sie wie oben mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether schüttelt, eine chlorfreie Lösung. Diese setzt beim langsamen Verdunsten säulenförmige oder plattenförmige farblose Krystalle ab. Um dieselben rein zu erhalten mufs man sie mit Benzol waschen, abpressen, destilliren und umkrystallisiren. Sie liefern dann bei der Analyse Zahlen,

die mit einer Bihydroxylverbindung des Phenyls übereinstimmen.

1. 0,209 Grm. Substanz gaben 0,120 H₂O und 0,503 CO₂.
2. 0,2865 „ „ „ 0,184 „ „ 0,566 „

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C ₆	65,46	65,64	65,29
H ₆	5,46	6,82	6,87
O ₂	29,08	—	—
	100,00.		

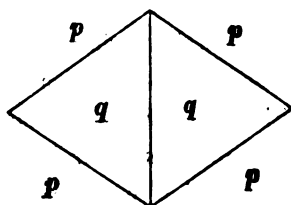
Bei weniger vollständiger Reinigung gaben die farblosen Krystalle mehrfach 2 pC. Kohlenstoff zu viel. Sie halten Phenol mit großer Hartnäckigkeit zurück.

Sie behalten den Geruch des Phenols auch im reinen Zustande, sind von süßem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihr Schmelzpunkt, 104°, ist um 3° höher als der von Hlasiwetz und Barth angegebene Schmelzpunkt des Resorcins.

Ihr Siedepunkt, 270 bis 275°, stimmt mit dem des Resorcins überein, während Hydrochinon nicht unzersetzt, Brenzcatechin bei 245° siedet. Die violette Färbung, welche seine Lösung mit Eisenchlorid annimmt, vervollständigt den Beweis für die Identität unseres Körpers.

Um ihn in möglichst großen Mengen zu erhalten schmolzen wir das sulfosaure Salz mit dem doppelten Gewicht Kali, ohne das völlige Verschwinden der rothen Färbung abzuwarten. Zuweilen bleibt die erhaltene Lösung Monate lang syrupartig. In einem solchen Falle bildeten sich die Krystalle um so vollkommener aus und erreichten eine Länge von circa 2 MM. Hrn. Prof. Rammelsberg verdanken wir die folgende Bestimmung derselben :

„Die Krystalle sind rhombische Prismen p mit einer auf die scharfen Kanten aufgesetzten Zuschärfung q . Ihr mangelhafter Glanz gestattete nur annähernde Messungen :



$$p : p = 118 \text{ bis } 119^\circ$$

$$q : q = 83 \text{ bis } 84^\circ$$

$$p : q = 112 \text{ bis } 113^\circ.$$

„Kante $\frac{p}{p}$ ist anscheinend rechtwinkelig gegen $\frac{q}{q}$, das System wahrscheinlich zweigliedrig.“ (Nach Hlasiwetz und Barth ist dasselbe eingliedrig.) Bisher ist das Resorcin synthetisch nur von Körner aus Parajodphenol erhalten worden. Seine neue Bildungsweise führt dazu, die relative Stellung von Chlor und HSO_3 in der Monochlorbenzolsulfosäure entsprechend, also die letztere als Paraverbindung anzunehmen.

Außerdem ladet diese Darstellung zu folgender Reflexion ein. Chlorphenyl erleidet keine Einwirkung durch schmelzendes Kali, sobald aber Hydroxyl oder Schwefligsäurerest eintritt, läßt sich durch schmelzendes Kali Hydroxyl leicht für Chlor und in dem letzteren Falle zugleich für HSO_3 substituieren. Diese Facta stehen aber nicht allein da. In ganz ähnlicher Weise kann das Chlor des gechlorten Propylens durch Hydroxyl oder Säurereste nicht vertreten werden. Sobald aber Jodwasserstoffsäure hinzutritt, werden sowohl Chlor wie Jod in der Verbindung leicht substituiert. Hier liegt also eine allgemeine Erscheinung vor, die klar in ein Gesetz zu fassen noch weitere Erfahrungen nöthig sein werden.

Die Homologen der **Monehlorbenzolsulfosäure** werden höchst wahrscheinlich in ähnlicher Weise Homologe des Resorcins liefern. Von größerem Interesse dürfte die Einwirkung der Schwefelsäure auf solche aromatische Chlorüre sein, die das Chlor in einer Seitenkette enthalten, und auf diese werden wir zunächst unsere Aufmerksamkeit richten.



Ausgegeben den 14. December 1868.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

Fig. 1.

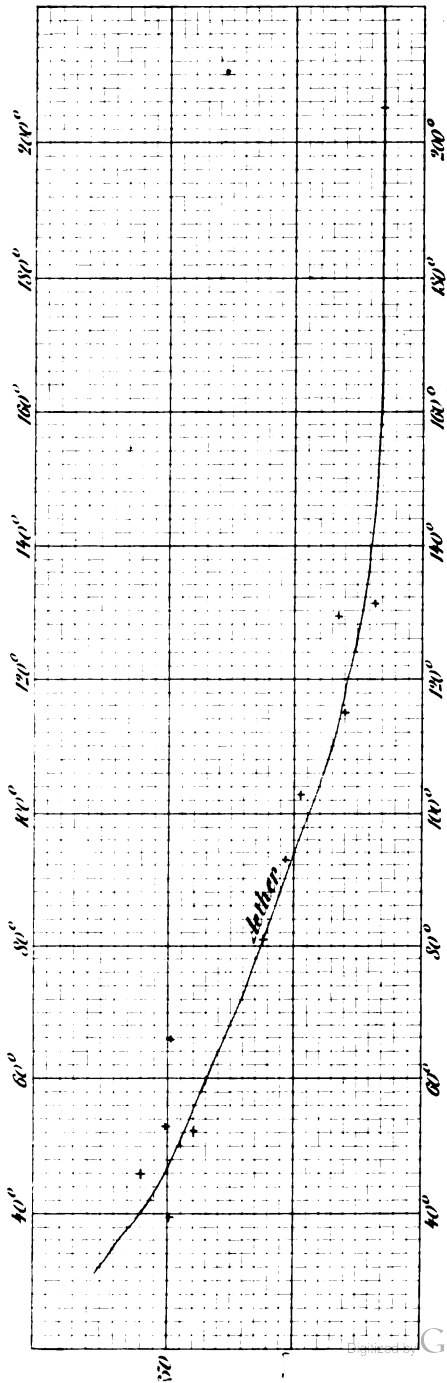


Fig. 2.

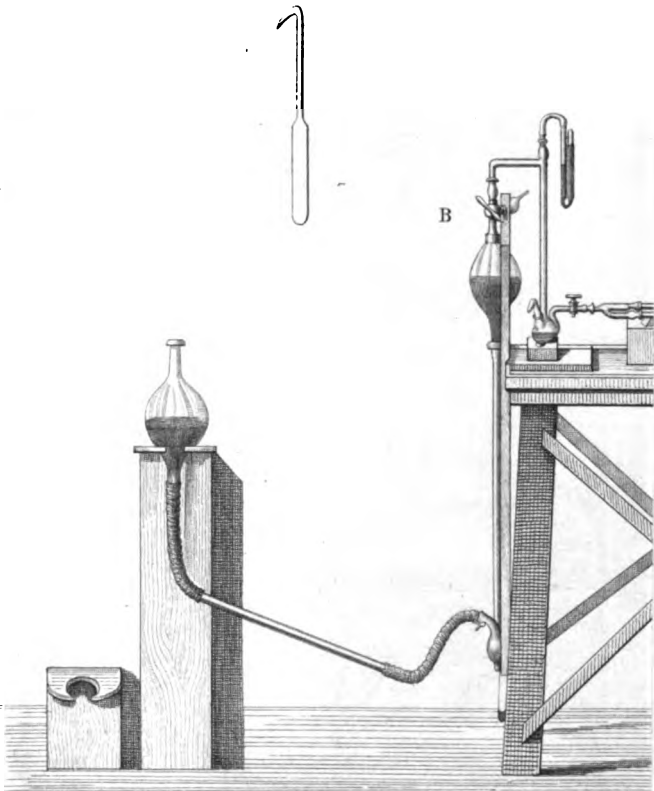


Fig. 1.

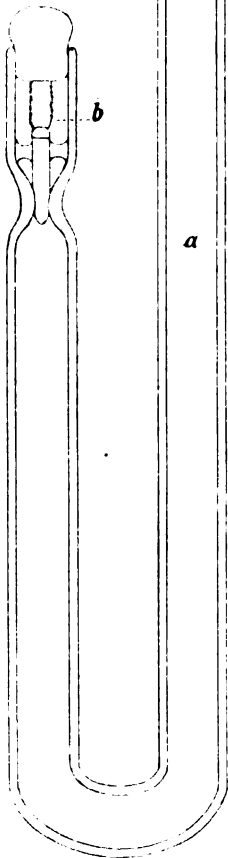


Fig. 2.

