

in warzenförmige Massen ab. Dieselbe giebt mit Platinchlorid ein in Wasser unlösliches, in Alkohol sehr schwer lösliches Doppelsalz.

Analyse:

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
Pt	13.3	13.5	13.45	13.55
Cl	14.4	14.3	14.25	14.25

Mit weiteren Versuchen, die Constitution der Alantsäure klar zu stellen, bin ich augenblicklich beschäftigt.

Dormagen, 2. Januar 1876.

### 43. H. Hübner: Eine Erwiderung.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Ich bin hier genöthigt, auf eine angreifende Vertheidigung von Ladenburg (diese Ber. 1875, 1666) zu antworten, obgleich mir derselbe in den meisten Punkten recht giebt und obgleich derartige Auseinandersetzungen, der absichtlichen Kürze halber, nur von wenigen Eingeweihten verstanden werden.

Da ich mich über einige Punkte in der betreffenden Frage in meiner Abhandlung „Ueber zwei Nitrosalicylsäuren und ihre Verwendung zur Bestimmung der Natur der Wasserstoffatome im Benzol“ (diese Ber. 1875, 1215) nicht ausgesprochen habe, so will ich die Gelegenheit benutzen, dies nachzuholen.

Ladenburg fühlt sich hauptsächlich dadurch gekränkt, dass ich die Bedeutung seiner Abhandlungen nicht hinreichend anerkannt hätte. Früher hat er sich ebenfalls darüber beklagt, dass seine Untersuchungen von anderen Chemikern nicht genügend berücksichtigt würden.

Ladenburg sucht den Grund für diesen Umstand in seinen Lesern; ich glaube, er liegt theilweise in ihm. Ich habe bei keinem andern Schriftsteller wie bei Ladenburg, nach dem Lesen seiner Abhandlungen, das Gefühl der Unsicherheit über das, was durch dieselben bewiesen werden soll. Annahmen und Thatssachen werden von ihm, wie mir scheint, nicht genau unterschieden und vor allem giebt er keine begriffliche Darlegung der Sache, er benutzt nur vieldeutige Formeln, daher seine Mittheilungen noch leichter als andere theoretische Betrachtungen missverstanden und vergessen werden.

Ladenburg wirft mir zunächst vor, dass ich seinen auf Versuchen von Carstanjen gegründeten Beweis nicht berücksichtigt habe.

Dies geschah einfach deswegen, weil ich denselben nicht zu meinen Zwecken gebrauchen durfte, wie ich später zeigen werde.

Ich begreife aber nicht, warum sich Ladenburg darüber wundert, da er den Beweis selbst nicht für ganz streng hält und daher in seiner letzten Abhandlung ergänzt; ich wollte aber nur von ganz streng bewiesenen Sachen sprechen.

Zweitens habe ich das Missfallen von Ladenburg dadurch hervorgerufen, dass ich die Gleichartigkeit der Benzolwasserstoffatome für „recht gut“ begründet hinstelle, ohne einige Versuche von Ladenburg anzuführen.

Ich habe für die recht gute Begründung, erstens drei Versuchsreihen angeführt, die zeigen, dass sich vom Benzol keine isomeren Verbindungen unter denselben Bedingungen ableiten lassen, unter welchen andere Benzolverbindungen (z. B. monosubstituirte Benzole), in denen die Wasserstoffatome zum Kohlenstoff und unter sich nicht gleiche Beziehungen haben, isomere Verbindungen geben.

Ich frage, bin ich nicht dazu berechtigt, diese Wahrscheinlichkeitsbeweise für meine Ansicht geltend zu machen?

Zweitens habe ich als zweiten Wahrscheinlichkeitsbeweis in dieser Sache die Abwesenheit der isomeren monosubstituirten Benzole angeführt und habe unter dieselben auch das monohydrirte Chlorbenzol gerechnet. Dies scheint nach Ladenburg mein Hauptfehler zu sein, ich sollte anführen: Ladenburg hat nachgewiesen, dass es nicht zwei Pentachlorbenzole giebt. Mit mehr Recht müsste ich die ausgezeichnete Untersuchung von Beilstein anführen, in der er viel früher zeigte, dass es keine Salylsäure gäbe, d. h. dass nicht zwei isomere Monocarboxylbenzole vorhanden seien; eine Angabe, die doch aus einer ihrer Zeit viel gewichtigeren Quelle stammte, die sich jetzt, wie ich anführte, bekehrt habe.

Was würde die Redaction dieser Berichte dazu sagen, wenn in ihrem zu kurzen Mittheilungen bestimmten Blatt stets die ganze Geschichte der behandelten Fragen gegeben würde?

Ich denke, bei solchen leider nöthigen vorläufigen Mittheilungen überlässt man dem Verfasser, dasjenige anzudeuten, was er für wichtig hält.

Nicht angeführt habe ich dagegen Ladenburg's Beweis für die Gleichartigkeit der Wasserstoffatome in Benzol (d. Ber. VII, 1684), da sich derselbe auf den von mir nicht anerkannten Beweis über die zwei gleichen Wasserstoffatompaaire (Carstanjen) stützt.

Der einzige Punkt, in dem ich Ladenburg recht geben kann, ist der, dass ich seinen Glauben an die Unfehlbarkeit seiner Beweise in eine zu frühe Zeit verlegt habe. Dieser Punkt erscheint mir aber ganz unwesentlich; ich wollte mit meiner bezüglichen Bemerkung nur sagen, wie gefährlich die Verquickung von Annahme und Versuch als Grundlage für solche Beweise sei. Jeder wissenschaftliche Fortschritt wird bei Benutzung solcher Grundlagen gehemmt, da man

dann nicht bemerkt, wo sicherer Grund und Boden ist. Diese Verquickung von Annahme und Versuch glaube ich auch in den von Ladenburg verbesserten Beweisen noch zu sehen.

Dem von Ladenburg auf die Versuche von Carstanjen begründeten Beweise stelle ich daher folgende Betrachtung entgegen.

Da wir nicht wissen, auf welchen Grund die Isomerie in der Benzolreihe zurückzuführen ist, so müssen wir bei scharfen Betrachtungen darauf Rücksicht nehmen, dass sie z. B. durch die Arten der Lagerung der Atome, oder durch die Arten der Bindung der Atome, oder durch die Arten der Bewegung der Atome u. s. w. bedingt sein kann. Ferner folgt daraus, dass z. B. Verschiedenheiten in der Lage der Atome keine Unterschiede in den Verbindungen erkennen lassen werden, wenn die Bindung der Atome für die Erscheinung der Isomerie maassgebend ist.

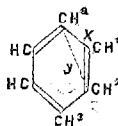
Aber möglicherweise können wir auch nur bestimmte Arten der Lagerung oder der Bindung bemerken, geringfügige Unterschiede in denselben können sich unsrer Beobachtung entziehen. Dieser Sachverhalt wird ja bei der üblichen Benzolformel meist vorausgesetzt, da in ihr zwei nicht benachbarte Wasserstoffatome zu dem zwischen ihnen liegenden Wasserstoffatom gleiche Beziehungen haben sollen, obgleich das eine Wasserstoffatom mit zwei, das andere mit einer Kohlenstoffbindung mit dem mittleren Wasserstoffatom verbunden gedacht werden.

Beweise, die eine dieser Annahmen als Grundlage benutzen, sind natürlich nicht mehr allgemein gültig.

Dieser massgebenden Betrachtung will Ladenburg durch eine ganz kurze, klein gedruckte Anmerkung die Spitze abbrechen, indem er sagt, wenn er von Lagerung spräche, sei Bindung gemeint! — Dann bitte ich zunächst um ein von Ladenburg herausgegebenes deutsches Wörterbuch, damit ich seine Abhandlungen verstehen kann.

Nimmt man aber auch mit Ladenburg an, Lagerung sei für Bindung gesetzt, so ist dies doch nicht richtig, es muss eben heissen, was wir beobachten, kann entweder aus der verschiedenen Lagerung oder aus der verschiedenen Bindung u. s. w. der Atome entspringen.

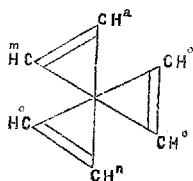
Man darf annehmen, in der Formel



sei die verschiedene Entfernung ( $x$ ) des für  $H^a$  eingetretenen Bestandtheils von einem zweiten, für ein zweites  $H^1$ , eingetretenen Bestandtheil in Vergleich mit der Entfernung ( $y$ ) des ersetzten  $H^a$  von dem-

selben Bestandtheil, wenn er für ein drittes  $H^2$  eingetreten sei, der Grund zur Isomerie. Zweitens kann in dieser Formel die Trennung des für  $H^3$  eingetretenen Bestandtheils durch ein oder zwei oder kein Wasserstoffatom von einem zweiten, für ein  $H$ , eingetretenen Bestandtheil (wie in der Lage  $a : 1$  oder  $a : 2$  oder  $a : 3$ ) die Ursache zu den drei isomeren bisubstituirten Benzolabkömmlingen sein. Beide Annahmen sind bei der jetzigen Kenntniss des Benzols vollberechtigt.

Von diesen Auffassungen gänzlich verschieden ist aber eine zweite Auffassungsart, in welcher nicht die Lage, sondern die Bindung massgebend für die Isomere sein soll. Diese Auffassung kann man etwa durch folgendes Bild darstellen (auf das ich nur zur Erläuterung dieser Verhältnisse einen Werth lege).



Hier soll der Unterschied der isomeren bisubstituirten Benzole auf der verschiedenen Bindung der vertretenen Wasserstoffatome mittelst Kohlenstoff beruhen. Dies kann geschehen

- 1) durch einfache Bindung (wie bei  $CH^a$  mit  $CH^a$ ),
- 2) durch zweifache Bindung (wie bei  $CH^a$  mit  $CH^m$ ),
- 3) durch keine unmittelbare Bindung (wie bei  $CH^a$  mit den drei  $CH^o$ ).

Man ist nicht genöthigt im letzten Fall die drei  $CH^o$ -Punkte unter sich oder mit  $CH^m$  und  $CH^a$  gleichartig gebunden anzunehmen. Diese Unterschiede brauchen sich nicht als Veranlassung zur Bildung isomerer Verbindungen kenntlich zu machen.

Diese beiden Formeln genügen zur bildlichen Darstellung aller bekannten Eigenschaften des Benzols, die zweite Formel, trotz der drei gleichartig gebundenen Wasserstoffatome (3 Orthopunkte), so lange nicht nachgewiesen ist, dass es zwei Paare gleiche Wasserstoffatome giebt.

Den Beweis von zwei Paaren gleicher Wasserstoffatome will nun Ladenburg dadurch führen, dass er nachweist, die Versuche von Carstanjen seien nur unter der Annahme von zwei Wasserstoffatompaairen im Benzol möglich. Diese Behauptung scheint mir nicht richtig zu sein.

Macht man die, wie gezeigt, erlaubte Annahme, dass die Isomerie in den bisubstituirten Benzolen eben auf einer Art von Bindung beruhe, wie sie in der zweiten Formel dargestellt ist, so erklä-

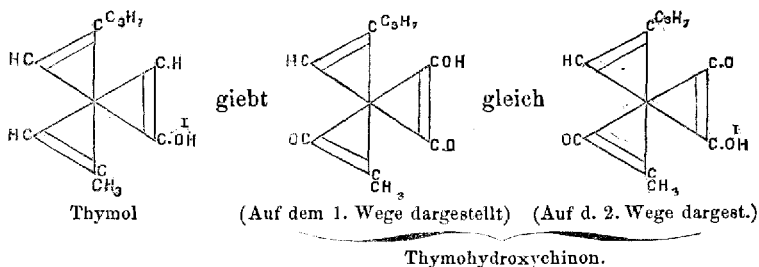
ren sich die Versuche ohne die Annahme von zwei Paaren gleicher Wasserstoffatome im Benzol in folgender Art.

Die Versuche von Carstanjen sind folgende:

Thymol  $C_6 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH \cdot H_3$  gibt dasselbe Thymolhydroxychinon  $C_6 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH \cdot H \cdot O_2$  auf folgenden 2 Wegen:

a) für OH und ein H werden 2O eingeführt, für ein zweites H ein OH; b) OH bleibt stehen und für 2H treten 2O ein.

Diese Beobachtung lässt sich ohne die Annahme von 2 Paaren gleicher Wasserstoffatome im Benzol, durch folgende Formeln, die wohl ohne weitere Erklärung verständlich sind, unter den oben angegebenen Annahmen ausdrücken.



Auf die Streitfrage, ob die Sauerstoffatome in den Chinonen unter sich gebunden sind oder nicht brauche ich hier nicht einzugehen.

Man wird mir zugeben, dass ich meine Gründe hatte, erstens die angeführten Benzolformeln nicht für gleich zu halten und zweitens auch den angeführten Beweis von Ladenburg nicht zu benutzen, da ich nur von den angeführten Annahmen unabhängige Beweise besprechen wollte.

Ich darf nicht behaupten, mit meiner Auffassung die Wahrheit getroffen zu haben, aber das Recht aus dieser Auffassung heraus zu schreiben, kann mir kein Gerechtesinnter verwehren wollen.

Zum Schluss bemerke ich, dass ich schon lange nach einem Beweis, der unmittelbar durch den Versuch das Vorhandensein von zwei Paaren gleicher Wasserstoffatome im Benzol feststellen sollte, suche. Meine in dieser Hinsicht, an einer sehr genau erforschten und daher vorzüglich hierzu geeigneten Verbindung ausgeführten Versuche sind noch nicht vollendet, da es mir an der Zeit gebricht um selbst zu arbeiten und meine Schüler sich natürlich erst langsam in solche peinliche Untersuchungen, bei denen es sich nicht nur um die Darstellung noch nicht bekannter Verbindungen handelt, einarbeiten müssen.

Wroblevsky und Ladenburg haben dieselbe Art des Beweises auf Versuche von Wroblevsky zu begründen gesucht, ich würde diese Versuche von Wroblevsky weit mehr würdigen müssen, wenn

ich nicht veranlasst durch Wroblevsky's Versuche über Bromtoluole warten möchte, bis jene Versuche ausführlicher veröffentlicht und bestätigt worden sind.

Ich glaube nach dieser Auseinandersetzung wird mir jeder unbefangene Chemiker zugeben, dass sich Ladenburg seine ganz unnütz gereizte Vertheidigung, auf deren Schlusssatz ich gar nicht eingehen will, da ich sonst sehr unhöflich werden müsste, wenigstens in dieser Form hätte ersparen können.

Göttingen. den 28. Januar 1876.

#### 44. Julius Thomsen: Die Neutralisationsphänomene der Phosphorsäure.

(Eingegangen am 28. Januar 1876.)

Die Neutralisationsphänomene der Ortho-Phosphorsäure sind vor Kurzem von HH. Berthelot und Louguin in einer thermischen Untersuchung unterworfen worden (Compt. rend. 81). Die Resultate derselben bestätigen nicht allein die von mir im Jahre 1869 (Pogg. Ann. 140, 90) erreichten Zahlenwerthe, sondern auch die von mir damals aus den Versuchen abgeleitete wahrscheinliche Constitution der Phosphorsäure. Die letztgenannte Uebereinstimmung scheint den geehrten Verfassern entgangen zu sein.

Sie schliessen aus ihrer Untersuchung, dass die 3 Aequivalente der Base in verschiedener Art mit der Phosphorsäure verbunden sind: das erste nach Art der alkalischen Nitrate und Chlorüre, das zweite nach Art der Carbonate und Borate, das dritte nach Art der Alkoholate.

Dieses ist aber ganz dasselbe Resultat, welches ich bezüglich der Constitution der Phosphorsäure aus meinen Versuchen zog. Es steht nämlich in der Abhandlung VIII (Pogg. Ann. 140, 536), in welcher ich die Resultate bezüglich der Neutralisationsphänomene der Säuren zusammengestellt habe, folgendes:

„Die drei Gruppen, welche ich in der Classe der zweibasischen Säuren dargethan habe, und von welchen auch zwei sich in der Classe der dreibasischen Säuren wiederfinden, haben ihren wahrscheinlichen Grund in der verschiedenen Constitution der Säuren. In der That lässt sich für eine zweibasische Säure die Stellung der zwei durch Natrium ersetzbaren Atome Wasserstoff auf dreierlei Weise denken. Es lässt sich z. B. Schwefelsäurehydrat durch folgende drei Formeln darstellen:

