

Um unsren Kohlenwasserstoff vollständig mit demjenigen Weiler's zu identificiren, haben wir das bei 115° schmelzende Bibromderivat und das Binitroderivat, das bei 164° schmilzt, dargestellt. Beide stimmen sowohl in ihren Krystallformen wie in ihren Schmelzpunkten mit den Körpern Weiler's überein.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. F. Meyer für seine Unterstützung bei dieser Arbeit zu danken.

Genf, im November 1879.

581. C. Fahlberg und M. W. Iles: Erwiderung auf B. Delachanal's und A. Mermet's Prioritätsansprüche.

(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Reclamation à propos d'une nouvelle méthode de dosage du soufre de MM. C. Fahlberg et M. W. Iles“ ist vor einiger Zeit von Delachanal und Mermet¹⁾ ein Aufsatz erschienen, der zu einer Erklärung von unserer Seite Veranlassung giebt. Wir veröffentlichten seiner Zeit in diesen Berichten²⁾ eine Methode zur Bestimmung von Schwefel, und haben sie durch hinreichende Belege für zuverlässig und genau festgestellt. Dieselbe besteht, um noch kurz darauf zurückzukommen, darin, dass wir die zu analysirende, Schwefel enthaltende Substanz mit einer hinreichenden Menge von Kaliumhydroxyd in einem geräumigen Silbertiegel schmelzen, bis eine vollständige, vorläufige Oxydation zu schwefligsaurem Salz erfolgt, oder wenn sie eine organische Sulfosäure, bis diese vollständig vom Aetzkali zersetzt ist, darauf mit Bromwasser und hernach Chlorwasserstoffsaure zu Schwefelsäure oxydiren, und letztere in der bekannten Weise mittelst Chlorbarium fällen und bestimmen.

Delachanal und Mermet behaupten jetzt, dass diese Methode nicht neu, sondern eine Wiederholung der ihrigen ist. Hr. H. Fresenius³⁾ hat bei der Besprechung unserer Methode eine Aehnlichkeit mit der von Eschka⁴⁾ beschriebenen gefunden, aber nicht angegeben, wie nach ihm Schwefel, ausser in Coaks und Mineralkohlen, auch in flüchtigen Schwefelverbindungen, organischen Sulfosäuren und Schwefelmetallen zu bestimmen ist. Methoden, die eine Aehnlichkeit haben, brauchen nicht a priori für dieselben gehalten zu werden — uns scheint die Aehnlichkeit gering zu sein!

Was wir als neu für unsere Methode beanspruchen, ist die vorhergehende Ueberführung aller Schwefelverbindungen ohne Ausnahme

¹⁾ Bulletin, soc. chim., Paris, XXXII, 50.

²⁾ Diese Berichte XI, 1187.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. XVII, 497.

⁴⁾ Anleit. quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, 85.

mittelst Kaliumhydroxyd in schweflighaures Salz, und der getrennte Zusatz von Bromwasser und Salzsäure bei der Oxydation der in Lösung befindenden Schmelze.

Wir haben gefunden, dass ein Zusatz von Brom-Salzsäure zu der alkalischen Lösung nicht dieselbe Wirkung hat, wie Brom und Chlorwasserstoffsäure getrennt. Der Grund zu dem verschiedenen Verhalten von Brom-Salzsäure und Brom zu Kaliumhydroxyd darf einfach darin gesucht werden, dass Brom-Salzsäure mit Kaliumhydroxyd nur Chlor-kalium und Brom giebt, während bei der Zersetzung von Bromkalium, bromsaurem Kalium und Spuren von unterbromigsaurem Kalium durch Salzsäure Brom und Sauerstoff zugleich an der Oxydation Theil nehmen. Auch kann es vorkommen, dass Brom-Salzsäure einen Theil schweflighaures Salz zersetzt, wobei schweflige Säure unoxydirt entweichen würde. Wir ziehen es daher vor, die Reagentien getrennt zu der Lösung zu setzen, Bromkalium u. s. w. zu bilden, und erst darauf zur Zersetzung dieser Salze mit Salzsäure zu schreiten. Delachanal und Mermet¹⁾ oxydiren mit unterbromigsaurem Kalium (*l'hypobromite de potassium*) (?), indem sie die Substanz mit einer Mischung von Brom in Kalilauge kochen. Da diese Herren auch Chlorwasserstoffsäure zum Ansäuern anwenden, schliessen sie, dass unsere Methode eine Wiederholung der ihrigen ist.

Wie unberechtigt ein solcher Schluss ist, kann am besten der folgende Versuch zeigen.

0.75 g Toluolparasulfamid wurden genau nach Delachanal und Mermet's Vorschrift über eine halbe Stunde mit dem sogenannten unterbromigsauren Kalium (genau nach Vorschrift bereitet) gekocht und bierauf mit Salzsäure angesäuert. Auf Zusatz von Chlorbarium entstand ein kaum bemerkbarer Niederschlag, der nicht weiter gewogen zu werden brauchte, da er zur Gewichtsbestimmung nicht ausgereicht hätte. Ein anderer Versuch, bei dem die Lösung zwei Stunden gekocht wurde, gab mit wenig Unterschied ein gleiches Resultat.

Daraus geht hervor, dass Delachanal und Mermet jedenfalls die Hauptaache anzugeben vergessen haben, von der das Gelingen ihrer Methode abhängt; für uns aber dürfte das ein Beweis sein, dass die Herren in ihrer „Reclamation etc.“ von einem ähnlichen Irrthum ausgegangen sind, wie der war, als sie eine Mischung von Brom in Kalilauge für unterbromigsaures Kalium erklärten und darauf eine Methode gründeten.

Wenn wir das eben Gesagte aus Rücksicht auf die Herren Delachanal und Mermet nicht schon in unserer ersten Mittheilung erwähnt haben, so darf uns darans wahrlich kein Vorwurf erwachsen.

Baltimore, Ver. St. N.-Amerika, den 18. Nov. 1879.

¹⁾ Annales de physique et de chimie XII, 88.