

Wasser löst es sich mit gelber Farbe, ähnlich wie die Chromsäure auf. Um diese Substanz darzustellen, lösse man essigsaures Chlorjodosobenzol in Eisessig auf und versetze eine solche Lösung mit einer Eisessigchromsäurelösung. Der entstehende Niederschlag ist zu filtriren, mit Eisessig auszuwaschen und abzusaugen.

Bei der Titration des Chromates wurden 10.94 statt 11.28 pCt. Sauerstoff gefunden.

## II. *o-Chlorjodosobenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (JO<sub>2</sub>).

Kocht man *o*-Chlorjodosobenzol mit Wasser, so destillirt schon nach kurzer Zeit *o*-Chlorjodbenzol über, während das Chlorjodosobenzol in Lösung geht; filtrirt man die kochend heisse Lösung desselben durch ein mit Wasser angenesstes Filter, so krystallisiert es in kleinen weissen Nadeln aus, die bei 203° mit starkem Knall explodiren.

Das *o*-Chlorjodosobenzol kann aus Wasser, Alkohol und Eisessig umkrystallisiert werden. Chloroform, Aether, Petroläther und Benzol eignen sich nicht als Lösungsmittel für diese Substanz.

Beim Titriren des *o*-Chlorjodosobenzols wurden 12.06 statt 11.83 Procent Sauerstoff gefunden.

Hochinteressant ist es, dass auch eine kalte Eisessiglösung von *o*-Chlorjodosobenzol gerade so wie das gewöhnliche Jodobenzol, mit einer Eisessigchromsäurelösung versetzt, ein gelbes Chromat liefert. Da sich bei der Bildung der Chromate kein Sauerstoff zu entwickeln scheint, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sie durch doppelte Umsetzung der auf einander reagirenden Körper ohne Reduction der Jodoverbindungen entstehen. Leider ist es bei der jetzt herrschenden Sommertemperatur nicht möglich, die verschiedenartigen Chromate, die zu existiren scheinen, genauer zu untersuchen, da sie sich ziemlich rasch zersetzen; ein genaueres Studium derselben behalte ich mir auf später vor.

Freiburg i. B., den 11. Juni 1893.

## 293. Flavian Flawitzky: Die Principien der Theorie der chemischen Formen und einige Voraussagungen derselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kasan.]  
(Eingegangen am 12. Juni.)

Der von mir abgeleitete Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente<sup>1)</sup> führt zu einem neuen Entwicklungsstadium der Lehre von der Werthigkeit der

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1892, N. F. B. 46, S. 57 — 85. Annales de Chim. et de Phys. 6 sér., t. 25, p. 5—57.

Elemente. Zum Unterschiede von den Theorien der constanten und veränderlichen Werthigkeit schlage ich vor, sie die neue Theorie der chemischen Formen zu nennen. Auf Grund dieser neuen Theorie wird die Zusammensetzung aller Verbindungen — die sogenannten moleculararen mit eingeschlossen — abgeleitet aus den Formen der höchsten salzbildenden Oxyde, welche die Werthigkeit der Elemente durch Zahlen bestimmen, die zu gleicher Zeit die der Gruppenrechnung im periodischen System der Elemente sind. Von diesem Grundsätze ausgehend, erhalten wir für jede Gruppe der Elemente, deren Werthigkeit  $n$  ist,  $n + 1$  Grundformen  $R^n(OH)_n$ ,  $R^nH(OH)_{n-1}$ ,  $R^nH_2(OH)_{n-2}$ , . . . . .  $R^nH_{n-1}(OH)$ ,  $R^nH_n$ .

Entsprechend der Ableitung aller dieser Formen von der ersten, welche ich die Orthoform nenne, bezeichne ich die übrigen

- $R^nH(OH)_{n-1}$  . . . Monohydrorthoform,
- $R^nH_2(OH)_{n-2}$  . . . Dihydrorthoform,
- $R^nH_3(OH)_{n-3}$  . . . Trihydrorthoform,
- $R^nH_4(OH)_{n-4}$  . . . Tetrahydrorthoform u. s. w.

Diese Formen erklären nicht nur die Zusammensetzung der niederen Sauerstoffverbindungen der Elemente, sondern auch die Wasserstoffverbindungen der Metalloide, welche alle als Derivate der Tetrahydrorthoform erscheinen.

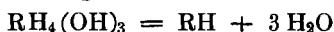
In der That:

- IV. Gruppe  $C(OH)_4$  —  $CH_4$
- V.      »     $N(OH)_5$  —  $NH_4(OH)$  —  $H_2O$  =  $NH_3$
- VI.     »     $S(OH)_6$  —  $SH_4(OH)_2$  —  $2 H_2O$  =  $SH_2$
- VII.    »     $Cl(OH)_7$  —  $ClH_4(OH)_3$  —  $3 H_2O$  =  $ClH$ .

In Bezug auf die Elemente der IV. und V. Gruppe bedarf diese Ableitung keiner Beweise. Anders verhält es sich bei der VI. und VII. Gruppe, wo die Wasserstoffverbindungen, im Gegensatz zur herrschenden Vorstellung, als ungesättigte Verbindungen hingestellt werden müssen, namentlich in der VI. Gruppe z. B. Wasser und Schwefelwasserstoff als vierwerthige und in der VII. die Haloïdwasserstoffe als sechswerthige.

Ogleich es keinem Zweifel unterliegt, dass die Derivate des Schwefelwasserstoffs ungesättigte Verbindungen sind, liegen jedoch zur Ableitung der Vierwerthigkeit derselben noch keine genügenden Gründe vor. Dagegen wird die Sechswerthigkeit der Halogenwasserstoffe durch so zahlreiche Daten festgestellt, dass in Bezug auf die Haloïdgruppe die Theorie der chemischen Formen die strengste Bestätigung und Controlle findet.

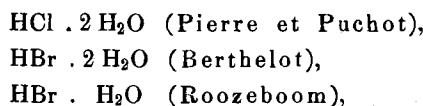
Die Sättigungscapacität (die Werthigkeit) der Haloïdwasserstoffe, wie sie durch die Ableitung aus der Grundform bestimmt wird



verlangt die Möglichkeit der Existenz drei Moleküle Wasser enthaltender Hydrate. So klein die Stabilität der Grundformen überhaupt ist, wird dennoch die Tetrahydrorthoform durch eine genügende Anzahl bekannter einfacher Salze vom Typus der Trihydrate gerechtfertigt.

$\text{LiJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{FeBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
$\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
$\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CrF}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .

Die Existenz dieser Hydrate war einer der Hauptgründe zur Feststellung der Siebenwertigkeit der Halogene, da die entsprechenden Hydrate der Halogenwasserstoffe nicht bekannt waren. Indessen wurde ich, unter Berücksichtigung der Existenz der nach der Theorie der chemischen Formen gleichfalls nothwendigen niederen Hydrate



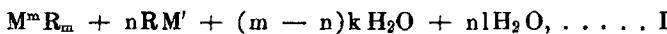
im Zusammenhange mit den oben angeführten Hydratsalzen vom Typus der Trihydrate, zum Schlusse geleitet, dass die Trihydrate der Halogenwasserstoffe nothwendiger Weise existiren müssen, was ich denn auch kategorisch folgendermaassen aussagte<sup>1)</sup>: »Als Hinweis auf die Existenz derselben kann die Angabe Berthelot's dienen, nach welcher die höchste Concentration der Lösung von Jodwasserstoff in Wasser der Zusammensetzung  $\text{HJ} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Wenn hiermit im Zusammenhange in Betracht gezogen wird, dass der Zusammensetzung  $\text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  die Lösung mit einem Gehalt von 40 pCt. Chlorwasserstoff vom spec. Gew. 1.2, d. h. die gewöhnliche starke Salzsäure entspricht, so muss man schliessen, dass auch die Grundform, d. h.  $\text{RH} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in irgend einer Eigenthümlichkeit der Lösung zum Vorschein kommen muss, wie dies beim Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  der Fall ist.« Diese Voraussagung ist nun gerechtfertigt worden durch die Untersuchung von Hrn. Pickering, welcher sagt<sup>2)</sup>: »Die Reihe der Gefrierpunktsbestimmungen . . . zeigen, dass dieses Trihydrat ( $\text{HCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) nicht nur existirt, sondern sich auch in krystallisirter Form erhalten lässt.«

Ein zweites Beispiel einer rechtfertigenden Voraussagung der von mir entwickelten Theorie finden wir in der Reihe der Hydrate der Doppelsalze.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 46, 75.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 277.

Auf Grund der Siebenwerthigkeit der Halogene ergibt sich für die Halogenverbindungen die folgende allgemeine Formel



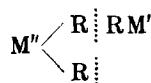
wo  $m$  die höchste Werthigkeit des mit dem Halogen  $R$  verbundenen Atoms bedeutet;  $k = 3, 2, 1$  oder  $0$ ;  $l = 0, 1, 2, 3, 4$  oder  $5$ . Diese Formel giebt bei  $n = 0$  den Ausdruck für die einfachen Haloidsalze



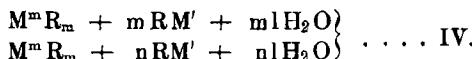
Bei  $l = 0$ , d. h. wenn die freien Affinitäten der Halogenatome gegenseitig gesättigt sind, erhalten wir die allgemeine Formel der Hydrate der ersten Art



z. B.

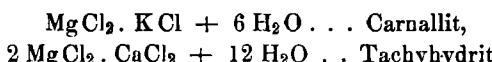


Bei  $m = n$  oder  $k = 0$  gestaltet sich die Formel I folgendermaassen

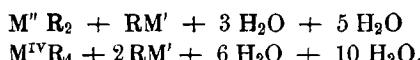


Beide Formeln entsprechen den Hydraten der zweiten Art der vollständigen und nicht vollständigen Doppelsalze.

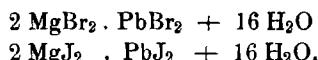
Die allgemeine Formel I endlich dient als Ausdruck sowohl für die Hydrate der ersten, als auch der zweiten Art, weshalb dieselben gemischte Hydrate genannt werden können. Als Repräsentanten derselben können die natürliche Salze



dienen. Jedoch entsprechen diese Hydrate nicht dem höchsten Wasser gehalte, welcher nach der Formel I existiren muss



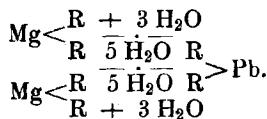
Bei der Aufstellung der Theorie der chemischen Formen (im Januar 1891) war mir<sup>1)</sup> kein einziges Salz bekannt, welches dem höchsten Hydrate der Haloiddoppelsalze entspräche. Seitdem sind von R. Otto und D. Drews<sup>2)</sup> die zwei folgenden Salze beschrieben worden:



<sup>1)</sup> Journ. d. russ.-chem. Gesellsch. 1891, 23, 101—126.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 623; 25, Ref. 190.

Die Structur dieser Salze muss die folgende sein

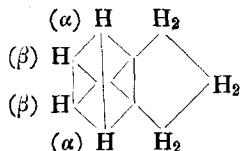


Somit wird die Theorie der chemischen Formen schon in ihren Voraussagungen gerechtfertigt, sowohl in der Reihe der Hydrate einfacher Halogenverbindungen als auch solcher der Doppelverbindungen.

Kasan, 5. Juni 1893.

**294. A. Spilker: Zur Kenntniss des Indens und Hydrindens.**  
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der Mittheilung von G. Kraemer und A. Spilker (diese Beiträge 23, 3280) ist schon das durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung aus dem Inden erhaltene Reductionsproduct, das Hydrinden, beschrieben worden und zugleich erwähnt, dass dieses letztere sich gegen Schwefelsäure wie ein methylirtes Benzol verhält, d. h. durch dieselbe leicht und ohne Verharzung in eine Sulfosäure übergeführt wird. Bei der weiteren Untersuchung, die ich übernommen hatte, ergab sich, dass hierbei zwei isomere Säuren entstehen, deren Salze und Sulfamide sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterscheiden. Ein Blick auf das nebenstehende Formelbild zeigt, dass zwei, aber



auch nur zwei Monosulfosäuren entstehen können, die ich einstweilen als  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen will.

Einen bestimmten Beweis für die Stellung der Sulfosäuregruppe in den beiden Sulfosäuren gelang es mir bis jetzt nicht, mit Sicherheit zu erbringen, doch glaube ich Grund zu der Annahme zu haben, dass die Sulfogruppe in der Säure, deren Sulfamid bei  $134^{\circ}$  schmilzt, die in dem Formelbild mit  $\beta$  bezeichnete Stelle einnimmt.

In der oben angeführten Mittheilung war auch ein Körper beschrieben, der aus dem als Hydrindendibromid zu bezeichnenden Additionsproduct von Inden und Brom durch Kochen mit Wasser er-