

sondern immer nur einige wenige isomere Formen in Frage kommen. Obwohl seiner Zeit, also vor 12 Jahren, gegen dieses System Bedenken, allerdings zumeist inferiorer Natur, erhoben wurden, halte ich mich dennoch davon überzeugt, dass der betretene Weg der richtige ist, und habe ich aus diesem Grunde auch für die seit einigen Jahren schon begonnene zweite Auflage der »Tabellen der Kohlenstoffverbindungen« das gleiche Rückgrat gewählt, wie für die erste Auflage.

Es scheint mir ferner nicht unwesentlich, darauf hinzuweisen, dass beim Registriren nach der Bruttoformel auch den Verbindungen Rechnung gestragen wird, welche ungetauft der Literatur angehören. Eine namenlose und daher heute nicht registrirfähige Verbindung $C_5 H_8 O_2$, kann unter dieser Bruttoformel dann aber registrirt und stets aufgefunden werden.

Zu meiner Betrachtung und zu meinen Vorschlägen bin ich gekommen nicht auf dem Wege der Deduction, oder der Speculation, sondern es hat sich mir deren Berechtigung, ja die Nothwendigkeit ihrer sorgfältigen Erwägung mit, ich möchte sagen, zwingender Gewalt aufgedrängt während der viel jahrelangen Arbeit, die ich im Interesse der Erleichterung unserer hohen Wissenschaft unternahm.

Mögen diese Vorschläge diejenige Bereitwilligkeit und dasjenige Verständniss finden, die allein geeignet sind, die Wahrheit und das wirkliche Bedürfniss zu erkennen.

Hamburg-Billwärder, Februar 1896.

102. Eug. Bamberger: Notiz, betreffend die Ionenzahl der diazosulfonsauren Salze.

(Eingegangen am 9. März.)

Nachdem ich kürzlich¹⁾ nachgewiesen habe, dass die von Herrn Hantzsch als Beweise gegen meine Ansichten über Diazometallsalze verworthenen Angaben auf Versuchsfehlern beruhen, bin ich nachträglich darauf aufmerksam geworden, dass auch die kryoskopischen Zahlen, welche Hr. Hantzsch in der besprochenen Abhandlung²⁾ S. 2008 anführt, sämmtlich falsch sind und zwar in Folge eines Rechenfehlers. Da der Verf. dieselben »bei der Bedeutung dieser Versuche ausführlich wiedergegeben hat«, so war glücklicher Weise eine Controlle möglich. Das Ergebniss derselben erhellt aus folgender Gegenüberstellung:

¹⁾ S. die Abhandlung in diesem Heft. ²⁾ Diese Berichte 28, 2002.

Antisalz		Synsalz	
Von Hrn. Hantzsch	Richtig berechnet	Von Hrn. Hantzsch	Richtig berechnet
$i = 2.84$	3.47	3.01	3.28
$2.79 \left\{ \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right.$	3.52	2.99	3.30
$2.70 \left\{ \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right.$	3.57	2.99	3.29
2.89 b	3.43	2.84	3.46
2.90 c	3.43		

Zur Berechnung wurde van 't Hoff's theoretische Molekular-depression des Wassers (18.9) benutzt.

»Das Antisalz — sagt Hr. Hantzsch — zeigt also das zu erwartende Verhalten; auch nach Versuch a abnehmende Dissociation bei zunehmender Concentration.«

Bei richtiger Berechnung der Hantzsch'schen Versuche ergiebt sich — wie obige Tabelle zeigt — gerade das Umgekehrte.

Meine Controlle zeigt aber nicht allein, dass die kryoskopischen Bestimmungen falsch berechnet, sondern auch, dass sie nicht richtig ausgeführt sein können. Die (aus Versuchen gleicher Concentrationen) correct berechneten i -Werthe führen nämlich zu dem Schluss, dass das Iso- (»Anti«)-salz stärker hydrolytisch gespalten ist, als das normale (»Syn«)-salz¹⁾, d. h. sie stehen im Widerspruch mit der Erfahrung.

Hr. Hantzsch wird also gut thun, seine kryoskopischen Versuche zu wiederholen und zu berichtigen.

Ich vermag denselben — wie dies bei dieser Gelegenheit betont werden möge — überhaupt nicht die ihnen von Hrn. Hantzsch zugeschriebene Bedeutung beizumessen. Wenn sich für normale und Iso-diazometallsalze annähernd die gleiche Ionenzahl ergiebt, so spricht das weder für noch gegen meine Ansichten. Hält man es überhaupt für möglich²⁾, dass ein substituirtes Ammoniumhydroxyd (wie $C_6H_5 \cdot N : N$) mit Metallhydroxyden Salze bildet, so muss man von OH

vornherein erwarten, dass diese Salze in wässriger Lösung nur in sehr geringem Grade hydrolytisch zerlegt sind. Bekanntlich hat Shields³⁾

¹⁾ Wiederum ergiebt sich also bei richtiger Berechnung gerade das Gegenteil von dem, was Hr. Hantzsch ermittelt zu haben angiebt. Meine heutige Notiz zeigt, wie nothwendig die Angabe von Versuchszahlen ist, die leider in dieser Zeitschrift bei Analysemangaben zu fehlen pflegen.

²⁾ Warum diese Möglichkeit a priori nicht zu bestreiten ist, versuchte ich bereits im Journ. prakt. Chem. 51, 590 zu begründen. Wie wenig sicher man den chemischen Charakter neuartiger, analogieloser Atomcombinationen beurtheilen kann, zeigen die Beispiele der Stickstoffwassersäure und der Jodo-niumbasen.

³⁾ Z. physiol. Chem. 12, 167.

nachgewiesen, dass auch bei den Alkalosalzen der schwächsten Säuren (Blausäure, Borsäure, Phenol u. s. w.) der Betrag der hydrolytischen Dissociation nur ein sehr geringer ist.

Auch bei Zugrundelegung meiner Auffassungsweise sollte man also für normale und Isodiazometallsalze annähernd die gleiche Ionenzahl erwarten.

Die übrigen kryoskopischen Versuche von Hrn. Hantzsch habe ich weder experimentell noch rechnerisch controllirt.

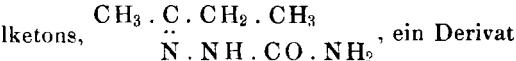
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

103. M. Scholtz: Zur Kenntniss der Semicarbazone.

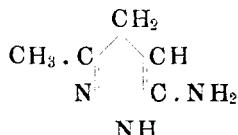
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die Semicarbazone sind durch die von Thiele und Stange¹⁾ angegebene Darstellung des salzauren Semicarbazids aus Hydrazinsalzen leicht zugängliche Substanzen geworden. Die Formeln dieser Verbindungen lassen es möglich erscheinen, durch Wasserabspaltung zu sauerstofffreien Basen zu gelangen. So könnte aus dem Semicarbazon des Methyläthylketons,



ein Derivat des Pyridazins entstehen:



Liesse sich diese Reaction verallgemeinern, so wäre damit ein Weg zur Darstellung von Amidoderivaten sauerstofffreier Basen gefunden, welche noch immer wenig zugänglich sind. Es konnte indessen bisher eine Wasserabspaltung in dem angedeuteten Sinne nicht erzielt werden, vielmehr nahm die Reaction einen ganz anderen Verlauf.

Das Methyläthylketon - Semicarbazon wurde nach der von v. Baeyer²⁾ für die Darstellung der Semicarbazone angegebenen Methode aus Methyläthylketon und salzaurem Semicarbazid gewonnen. Die Verbindung stellt glänzende Krystallblättchen dar, die in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigt sie den Schmelzpunkt 135—136°.

¹⁾ Diese Berichte 27, 31.

²⁾ Diese Berichte 27, 1918.