

## 70. Hugo Kauffmann: Ueber das Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Tesla-Ströme.

[Eingeg. am 9. Januar 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.]

Bei der Ausführung meiner Versuche mit Tesla-Strömen fiel mir im Laufe der Zeit eine Reihe scheinbar nebensächlicher Thatsachen auf, welche ich in früheren Mittheilungen kaum berührt und garnicht besprochen habe, welchen indessen, wie sich allmählich herausstellte, ebenfalls eine nicht zu unterschätzende theoretische Bedeutung beizumessen ist. Ganz im Gegensatz zu den bis jetzt veröffentlichten<sup>1)</sup>, beziehen sich diese Thatsachen zunächst nur auf Stoffe der aliphatischen Reihe; sie sind allerdings auch für die Benzoltheorie nicht ohne Werth, doch ich will für diesmal davon absehen.

Vor etwa mehr als zwei Jahren habe ich angegeben, dass Aceton die einzige aliphatische Substanz sei, deren Dampf bei Atmosphärendruck Tesla-Ströme absorbiren und in Licht umwandeln könne<sup>2)</sup>. Seither ist es mir nun geglückt, noch weitere leuchtfähige aliphatische Verbindungen ausfindig zu machen; ihre Zahl ist aber immerhin eine noch ziemlich beschränkte geblieben, und zur Zeit kenne ich nur ungefähr ein Dutzend solcher. Es tritt also keineswegs der früher an anderem Orte aufgestellte Satz ausser Kraft, dass Dämpfe aromatischer Substanzen eine viel grössere Neigung zum Leuchten besitzen als Dämpfe aliphatischer.

Dass die Leuchtfähigkeit der Dämpfe aliphatischer Verbindungen eine geringe ist, zeigt sich ausserdem auch daran, dass nur in den allerwenigsten Fällen ein reines, funkenloses Leuchten erzielt werden kann. Grüne Funken sind kaum zu vermeiden. Die Farbe des Leuchtens ist in der Regel blau, häufig mit einem Stich in das Violette, also annähernd dieselbe, wie bei den im X-Zustande befindlichen Benzolderivaten.

Die wichtigsten Thatsachen und die beobachteten Gesetzmässigkeiten sind in folgenden 10 Sätzen niedergelegt. Ausdrücklich sei nochmals hervorgehoben, dass die untersuchten Dämpfe, sofern nichts Anderes vermerkt, wie bei den früheren Versuchen<sup>3)</sup> unter Atmosphärendruck standen und durch einfaches Siedenlassen der Flüssigkeiten erzeugt wurden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 719 [1898]; 28, 673 [1899]; diese Berichte 33, 1725 [1900]; 34, 682 [1901].

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 705 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33. 1726, [1900]. Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 689 [1898].

*I.) Tesla-Ströme können absorbirt und in Licht verwandelt werden von Dämpfen solcher Stoffe, welche Carbonylgruppen enthalten.*

Leuchtfähigkeit wird angetroffen bei allen einfacheren gesättigten Aldehyden und Ketonen, also z. B. beim Acet-, beim Isobutyryl- und beim Valeryl-Aldehyd, ferner bei dem schon erwähnten Aceton, beim Methyläthylketon und beim Pinakolin.

Gewöhnliches, nur durch fractionirte Destillation gewonnenes Aceton verhält sich ebenso wie das durch die Bisulfitverbindung gereinigte, wenigstens habe ich einen sichtbaren Unterschied nicht bemerken können. Beide leuchten in einem etwas fahlen, mit Funken durchsetzten Blau.

*II.) Nur in Aldehyden und Ketonen wird durch die Carbonylgruppe eine blaue Leuchterscheinung hervorgerufen.*

Weder in Säuren noch in Säureestern, Säureanhydriden oder Säureamiden ist die Carbonylgruppe wirksam.

Einbasische Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, und deren Ester leuchten nicht. Ebenso wenig leuchten die Ester zweibasischer Säuren, wie z. B. Kohlensäure-, Oxalsäure-, Malonsäure- und Bernsteinsäure-Ester. Das Nämliche gilt für die Anhydride der Säuren. So können weder Essigsäure-, noch Bernsteinsäure-Anhydrid zur Luminescenz gebracht werden.

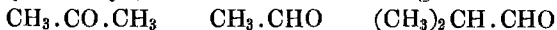
Bei Säureamiden wird gleichfalls keine Leuchtfähigkeit angetroffen; als Belege seien genannt: Acetamid, Diäthylformamid, Succinimid und Pyrrolidon, welche alle nicht leuchten. (Urethan, das auch hierher zu zählen ist, leuchtet zwar, jedoch nur ausserordentlich schwach und in gelber Farbe.) Diesen Verbindungen schliessen sich auch die Harnstoffe an: Tetraäthylharnstoff luminescirt nicht.

Der Satz (II.) hat übrigens nicht nur für aliphatische, sondern auch für aromatische Carbonylverbindungen Geltung; denn die Dämpfe von Stoffen wie Benzoësäure und deren Ester, ferner wie Phtalsäureanhydrid, Benzamid sind sämtlich nicht erregbar.

Eine ganz besonders interessirende Stellung nimmt das Kohlenoxyd ein, das gewissermaassen das freie Carbonyl vorstellt. Es absorbirt Tesla-Ströme, doch ist das ausgestrahlte Licht weder blau noch violett, sondern grün. Kohlenoxyd reiht sich also, wie dies ja schon aus rein chemischen Gründen zu erwarten ist, keineswegs den Aldehyden und Ketonen an und bestätigt somit auf's neue, dass nur in diesen die Carbonylgruppe ein blaues Leuchten hervorruft.

*III.) Die Carbonylgruppe allein ist der Träger der Luminescenz.*

Zunächst geht aus der Thatsache, dass Stoffe wie Aceton, Acetyl- und Isobutyryl-Aldehyd, also Substanzen mit folgenden Formeln:



zu leuchten vermögen, mit Sicherheit hervor, dass nur die Triade  
 $\text{CH.CO}$ .

oder ein Theil derselben am Leuchten theilhaftig ist. Dass aber die Carbonylgruppe nur einzig und allein als Träger der Leuchterscheinung aufgefasst werden darf, wird durch das Leuchtvermögen des Formaldehyds

#### $\text{H.CO.H}$

bewiesen, der in seiner Structur mit der Triade nur die Carbonylgruppe gemeinsam hat.

Die Versuche mit Formaldehyd sind wegen der grossen Neigung dieser Verbindung, sich zu polymerisiren, nicht ganz einfach und nicht in der üblichen Weise ausführbar. Ich ging so vor, dass ich eine der gewöhnlich verwendeten Röhren reichlich mit Trioxymethylen anfüllte und der ganzen Länge nach erhitze und dann, sobald die Hauptmenge desselben verflüchtigt war, sofort den Tesla-Strom einschaltete. Derartige Versuche wiederholte ich öfters und bei wechselnder Temperatur. Ich hatte jedesmal den Erfolg, dass schon bei geringen elektrischen Spannungen ein schönes, blaues Licht auftrat, welches sich mit dem bei Benzolderivaten beobachteten sehr wohl an Reinheit und Intensität messen konnte. Um dem Einwand zu begegnen, die Lichterscheinung könne ihr Zustandekommen dem Vorhandensein einer kleinen, nicht vollständig ausgetriebenen Menge Luft verdanken, vermischte ich einige Male das Trioxymethylen reichlich mit Aether, der, wie in einer meiner früheren Arbeiten kurz nachgewiesen<sup>1)</sup> wurde, nicht leuchtfähig ist. Dadurch bewirkte ich die vollständige Abwesenheit von Luft. Das Ergebniss blieb dasselbe: Formaldehyd gehört also zu den bestleuchtenden Substanzen<sup>2)</sup>.

#### *IV.) Derivate der Aldehyde und Ketone, welche die Carbonylgruppe nicht mehr enthalten, haben die Leuchtfähigkeit verloren.*

So vermag z. B. die polymere Form des Acetaldehyds, der Paraldehyd, nicht mehr zu leuchten. Auch die Acetale haben das Leuchtvermögen eingebüsst; weder Methylal noch das Diäthylacetal des

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 723 [1898].

<sup>2)</sup> Ich habe somit nicht die Siedetemperatur des Formaldehyds, die ungefähr  $-21^{\circ}$  beträgt, verwendet, sondern ich nahm eine um etwa  $200^{\circ}$  (und darüber) höher liegende Temperatur. Dieser Unterschied beeinträchtigt jedoch wegen der nur geringen Abhängigkeit des Leuchtvermögens von der Temperatur die Luminescenz kaum bei einer so gut leuchtenden Substanz wie der Formaldehyd es ist. Ich glaube sogar, dass ganz im Gegentheil der Formaldehyd durch diese Ueberhitzung an Vergleichbarkeit gewonnen hat; denn die Versuchstemperatur liegt der Siedetemperatur anderer, mit ihm zu vergleichender Stoffe viel näher als seine eigene Siedetemperatur.

Acetaldehyds oder das des Acetons können zum Leuchten angeregt werden.

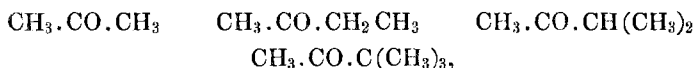
Das Gleiche gilt für die Oxime; das Oxim des Acetaldehyds und das des Acetons sprechen beide nicht an.

V.) *Das Leuchtvermögen der Aldehyde und Ketone nimmt mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome ab.*

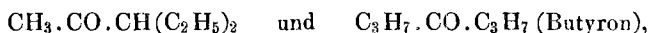
Das niederste Glied, der Formaldehyd, muss daher am besten leuchten, und er ist thatsächlich leichter erregbar als sämtliche andere Aldehyde und Ketone.

Auf diese Erfahrung gestützt, habe ich die Abhängigkeit der Luminescenz von der Kohlenstoffzahl an einer Reihe von homologen Ketonen eingehender verfolgt. Dabei hat sich ergeben, dass gesättigte Ketone mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen ein noch ziemlich erhebliches Leuchtvermögen besitzen, dass solche mit 7 an der Grenze stehen, und dass solche mit 8 oder mehr die Leuchtfähigkeit bereits verloren haben. Folgende Beispiele mögen als Belege dienen:

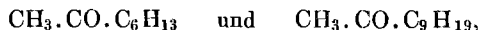
Die vier Ketone:



deren Kohlenstoffzahl von 3 auf 6 steigt, leuchten alle. In den beiden Ketonen:



also in Verbindungen mit 7 Kohlenstoffatomen, treten zwar ebenfalls noch blaue Leuchterscheinungen auf, aber nur so schwach, dass man sie mit Mühe zwischen den unvermeidlichen grünen Funken gerade noch erkennen kann. Die noch kohlenstoffreicheren Ketone, wie das Methylhexylketon und das Methylnonylketon (aus Rautenöl),



geben überhaupt nur noch grüne Funken. Die Luminescenz ist vollständig erloschen.

VI.) *Der Eintritt einer Carboxäthylgruppe wirkt erniedrigend auf das Leuchtvermögen.*

Die schwächende Wirkung dieser Gruppe kommt ungefähr der von ein bis zwei Methylgruppen gleich, ist also eine verhältnissmässig geringe. Deutlich hervortretend kann sie sich daher nur bei solchen Carbonylverbindungen zeigen, deren Leuchtfähigkeit an der Grenze steht, also beispielsweise beim Diäthylaceton, das durch den Eintritt der Carboxäthylgruppe in den in der That leuchtunfähigen Diäthylacetessigester übergeht. Die schwächende Wirkung kommt auch im Benzylacetessigester zum Ausdruck, der im Gegensatz zu dem noch

schwach luminescirenden Benzylaceton gar keine Leuchterscheinung mehr ergibt<sup>1)</sup>).

Bei den besser leuchtenden Carbonylverbindungen tritt die erniedrigende Wirkung weniger sichtbar hervor, denn durch die Einführung der Carboxäthylgruppe wird bei ihnen das Leuchten keineswegs zum Verschwinden gebracht. Dass sich aber trotzdem eine Schwächung des Leuchtvermögens einstellt, lehren vergleichende Versuche. Acetessigester z. B. spricht weniger leicht und schön an als Aceton. Ebenso verhalten sich Monomethyl- und Dimethyl-Acetessigester<sup>2)</sup> beim Vergleich mit Methyläthylketon und Methylisopropylketon.

Ob der Entfernung der Carboxäthylgruppe von der Carbonylgruppe ein besonderes Gewicht beizulegen ist, ist vorerst noch ununtersucht geblieben. Ein Versuch mit Lävulinsäureester hat ergeben, dass diese Verbindung gleichfalls zu den leuchtfähigen zu rechnen ist.

*VII.) Die Phenylgruppe bewirkt ebenfalls ein Zurücktreten des Leuchtens, und zwar in bedeutend höherem Grade als die Methyl- oder Carboxäthyl-Gruppe.*

Nahe beim Carbonyl eingeführt, verhindert die Phenylgruppe die Luminescenz vollständig. So verwandelt sie den schön leuchtenden Formaldehyd,  $\text{HOC.H}$ , in den nicht mehr erregbaren Benzaldehyd  $\text{HOC.C}_6\text{H}_5$ , oder den leuchtfähigen Acetaldehyd,  $\text{CH}_3.\text{CO.H}$ , in das nicht ansprechende Acetophenon,  $\text{CH}_3.\text{CO.C}_6\text{H}_5$ . Mehrere Phenylgruppen wirken im gleichen Sinne wie einzelne: Benzophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.C}_6\text{H}_5$ , Desoxybenzoin,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ , und Dibenzylketon  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CO.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$  leuchten alle drei nicht.

Der Phenylgruppe nahestehende und ähnliche Radicale äussern sich analog; besonders erwähnt sei, dass auch Furfurol nicht leuchtet.

Weiter entfernt vom Carbonyl übt das Phenyl einen geringeren Einfluss aus. Das von dem leuchtfähigen Methyläthylketon,  $\text{CH}_3.\text{CO.CH}_2.\text{CH}_2.\text{H}$ , ableitbare Benzylaceton,  $\text{CH}_3.\text{CO.CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ , leuchtet noch, allerdings sehr bedeutend schwächer als seine Stammsubstanz.

*VIII.) Von den drei Diketonen: Diacetyl, Acetylaceton und Acetonylaceton, leuchten nur das erste und dritte, das zweite hingegen nicht.*

Demnach wären nur  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Diketone zum Leuchten befähigt, nicht aber  $\beta$ -Diketone.

<sup>1)</sup> Das Benzylaceton gehört nur dann hierher, wenn der in dieser Verbindung enthaltene Benzolring nicht die Ursache des Leuchtens ist.

<sup>2)</sup> Ich habe diese Substanzen von Kahlbaum in Berlin bezogen. Nach den Angaben dieser Firma sind sie Gemenge von Monomethylacetessigsäure-Aethylster und Monomethylacetessigsäure-Methylester, resp. Dimethylacetessigsäure-Aethylster und Dimethylacetessigsäure-Methylester.

Diese auffallende Sonderstellung der  $\beta$ -Verbindung ist aber höchst wahrscheinlich nur eine scheinbare, da das Acetylaceton, das in Wirklichkeit ja gar kein echtes Diketon ist, für den dampfförmigen Zustand ähnlich wie für den flüssigen entweder als ein Ketenol oder als ein Dienol aufgefasst werden muss<sup>1)</sup>, und daher mit den beiden anderen Verbindungen überhaupt nicht vergleichbar ist. Als Enol aber besitzt es, wie in Satz IX dargelegt werden wird, kein Leuchtvermögen, und dadurch wird seine Sonderstellung leicht verständlich.

Das Diacetyl und ebenso das gleichfalls leuchtfähige Acetylpropionyl sind bekanntlich schwach gelb gefärbt. Hieraus geht hervor, dass im Gegensatz zur aromatischen Reihe in der aliphatischen Reihe Gefärbtsein und Leuchtfähigkeit sich gegenseitig nicht ausschliessen<sup>2)</sup>. In aromatischen Diketonen scheint somit der Einfluss des Benzolrings zu überwiegen und das Leuchten zu verhindern, z. B. im Benzil, das einerseits als  $\alpha$ -Diketon leuchten und andererseits aber als gefärbtes Benzolderivat dunkel bleiben sollte.

Uebrigens geben Diacetyl und Acetylpropionyl keine blaue, sondern eine grüne Lichterscheinung, vermuthlich nur deswegen, weil die in Wirklichkeit doch blaue Strahlen enthaltende Luminescenz dem Beobachter durch den hellgelben Dampf hindurch mit grüner Farbe erscheint. (Eine spectroscopische Entscheidung wird durch das gleichzeitige und unvermeidliche Auftreten sehr lichtstarker, gelb bis grün gefärbter Funken direct unmöglich gemacht.)

*IX.) Enoläther und Enole leuchten nicht.*

Der Vinyläthyläther  $\text{CH}_2\text{:CH(OC}_2\text{H}_5\text{)}$ , der als Aether des enolisirten Acetaldehyds anzusehen ist, leuchtet nicht, obgleich der Acetaldehyd selbst den leuchtfähigen Stoffen zuzuzählen ist. Ebenso besitzt der Aethyläther des Isoacetophenons,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(OC}_2\text{H}_5\text{):CH}_2$ , kein Leuchtvermögen, desgleichen sind die Aether des Oxymethylenecamphers und des Oxymethylenacetessigesters ohne Luminescenz.

Falls die freien Enole beständig sind, verhalten sie sich bezüglich des Leuchtens wie die Enoläther: Der Oxymethylencampher und das schon besprochene Acetylaceton sind nicht im Stande zu leuchten.

Da dieser Satz (IX), wie ich in späteren Mittheilungen über das Ringsystem des Benzols zeigen werde, grosse Bedeutung für die Benzoltheorie hat, so handelt es sich vor allem darum, ihn auf ein möglichst sicheres Fundament zu stellen und ihn an einem möglichst umfangreichen Material zu prüfen. Mit dieser Aufgabe bin ich noch beschäftigt; nur schreiten die Versuche recht langsam vorwärts, da die Herstellung der zu untersuchenden Stoffe viel Zeit und Mühe erfordert.

<sup>1)</sup> Brühl, diese Berichte 27, 2387 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1737 [1900].

X.) *Ringketone ohne doppelte Bindungen*<sup>1)</sup> *vermögen zu leuchten; solche mit doppelten Bindungen leuchten nicht.*

Cyclopentanon (Adipinketon) besitzt ein ziemlich grosses Leuchtvermögen; Methylcyclohexanon (aus Pulegon) leuchtet auch, aber schon bedeutend schlechter. Beides sind gesättigte Ringketone, das eine mit einem Fünf-, das andere mit einem Sechs-Ring. Menthon hat, wie Methylcyclohexanon, einen Sechsring, enthält jedoch drei Kohlenstoffatome mehr und zeigt nur eine sehr schwache, kaum erkennbare Luminescenz.

Auch complicirtere Ringketone, wie Campher oder Fenchon, die aus mehreren Ringen bestehen, sprechen an, allerdings nur ganz schwach. Fenchon weniger noch als Campher.

Die Grenze der Leuchtfähigkeit für Ringketone liegt bei einer höheren Kohlenstoffzahl als für offene Ketone. Die Letzteren ergaben als Grenzwert für die Anzahl der Kohlenstoffatome die Zahl 7; für Ringketone muss, da Menthon und genannte Campher gerade noch luminesciren, wahrscheinlich die Zahl 10 angenommen werden. Diese Verschiebung des Grenzwerts weist darauf hin, dass Ringketone eine grössere Neigung zum Ansprechen besitzen als offene Ketone.

Doppelte Bindungen löschen das Leuchten aus; daher kommt es, dass Ringketone wie Dimethylcyclohexanon oder wie Carvon nicht erregbar sind. Auch das Verhalten der Chinone findet dadurch seine Erklärung, denn diese Stoffe enthalten sämtlich doppelte Bindungen. Für sie ist die Unfähigkeit zu leuchten, charakteristisch<sup>2)</sup>; denn obgleich sie Ringketone und  $\gamma$ -Diketone zugleich sind, verhindern die doppelten Bindungen sie an jeglicher Luminescenz.

(Im Anthrachinon und Phenanthrenchinon, also in solchen Chinonen, bei welchen unter Rücksichtnahme auf die verschiedenen für das Benzol aufgestellten Formeln das Vorhandensein doppelter Bindungen fraglich erscheint, verhindert schon die Gegenwart von Benzolringen das Leuchten. vgl. Satz VII.)

Uebrigens wirkt auch bei offenen Ketonen das Vorhandensein doppelter Bindungen hemmend auf das Leuchten. Mesityloxyd, das ungefähr mit dem leuchtfähigen Pinakolin vergleichbar ist, leuchtet nicht. Auch Benzalaceton spricht, im Gegensatz zu Benzylaceton, nicht mehr an.

An dieser Stelle möchte ich noch erwähnen, dass ich auch Terpene und Verwandte derselben untersucht habe, dass jedoch bis jetzt die Versuche nur zu unsicheren und fragwürdigen Ergebnissen geführt haben. Bei manchen Terpenen, wie etwa beim Pinen und beim

<sup>1)</sup> Zwischen Kohlenstoffatomen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1736 [1900].

Camphen, wird zwar ein Leuchtvermögen angetroffen, doch ist dieses Vermögen so gering, das nicht einmal die Farbe der Luminescenz erkannt werden kann.

### Beziehungen zwischen Leuchtvermögen und Reactionsfähigkeit.

Eine Erklärung, welche die oben beschriebene Thatsachen zusammenfasst, kann auf Grund einer Annahme gegeben werden, die derjenigen analog ist, welche ich früher für leuchtfähige Benzolderivate machte.

Wie der Benzolring, so vermag auch die Carbonylgruppe in verschiedenen Zuständen aufzutreten, und einer dieser Zustände ist es, welcher den Carbonylverbindungen Leuchtfähigkeit verleiht.

Schon rein chemisch besteht in gewissem Sinn zwischen beiden Atomgruppierungen eine vermuthlich nicht unwesentliche Aehnlichkeit; denn, als ungesättigte Gruppen, werden bei beiden zum Zusammenhalt der Atome mehr Valenzen verbraucht, als im Minimum erforderlich wären. Beim Benzolring theiligen sich am Aufbau des Ringsystems 18 Valenzen, während schon 12 dazu genügen würden; bei der Carbonylgruppe theiligen sich zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoff-Atom an Stelle von zweien vier Valenzen.

Kann in der That die Carbonylgruppe in verschiedenen Zuständen auftreten, so muss sich dies, ausser durch physikalische Anzeichen, auch durch chemische kundgeben. Nur dann, wenn es gelingt, einen parallelen Verlauf zwischen Leuchtvermögen und chemischen Eigenschaften zu constatiren, wird man die Berechtigung der gemachten Annahme anerkennen dürfen. Der Feststellung eines solchen parallelen Verlaufes bieten sich keinerlei Schwierigkeiten.

Analog dem Verhalten des Benzolrings zeichnet sich auch die Carbonylgruppe im leuchtfähigen Zustand durch eine gelockerte Bindung der Atome aus. Je grösser nämlich die Lockerung, d. h. je reaktionsfähiger diese Gruppe ist, desto kräftiger erweist sich das durch sie hervorgerufene Leuchtvermögen.

Kurz gesagt: Reactions- und Leucht-Fähigkeit laufen einander parallel wie durch Folgendes eingehender begründet werden soll.

Die Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone ist sehr geneigt, mit einer grossen Anzahl von Stoffen leicht Verbindungen einzugehen, so z. B. mit Hydrazinen, Aminen, Hydroxylamin, Semicarbazid, Blausäure, Bisulfit u. s. w., was wir zweifellos als einen Beweis für ihre grosse Reactionsfähigkeit ansehen dürfen. Nun sind es gerade die Aldehyde und Ketone, die auch die ausgesprochenste Luminescenz zeigen.



Ist der Aldehyd- und Keton-Charakter der Carbonylverbindungen verschwunden, d. h. tritt die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe zurück, so beobachten wir gleichzeitig ein Zurückgehen und Ausbleiben der Leuchterscheinung. Weder in Säuren und Säureanhydriden, noch in Estern und Amidn (Harnstoffen) setzt sich diese Gruppe mit den genannten Reagentien um, und daher zeigen sie alle keine Luminescenz.

Indessen wird das Leuchtvermögen nicht allein durch das Vorhandensein der Reactionsfähigkeit bedingt. Es ist durchaus nothwendig, dass sie ein gewisses Maass erreicht hat; denn man darf keineswegs ausser Acht lassen, dass z. B. kohlenstoffreichere Ketone, wie Methylonylketon, oder Aldehyde, wie Benzaldehyd, gewiss noch recht reaktionsfähige Carbonylgruppen besitzen und trotzdem nicht die geringste Spur von Luminescenz zeigen. — Die Anfangsglieder der Aldehyde (etwa Formaldehyd) und der Ketone (z. B. Aceton) haben vollkommen das Maass der Reactionsfähigkeit erreicht und zeigen daher Leuchterscheinungen.

In letzter Zeit wurden von Petrenko-Kritschenko<sup>1)</sup> Versuche gemacht, die einige Anhaltspunkte über die Reactionsfähigkeit von Carbonylverbindungen bieten. Die Procentzahlen, die sich bei der Umsetzung der Carbonyl-Verbindungen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin ergaben, können wir als vorläufiges Maass der Reactionsfähigkeit betrachten, solange wir uns nur auf ähnlich constituirte Verbindungen beschränken. Solange wir uns nämlich über den Verlauf der Reaction (z. B. Bildung von Zwischenproducten) und über die Beziehungen eines vermuthlich eintretenden Gleichgewichtes noch nicht im Klaren sind, ist die Bedeutung dieser Zahlen noch dunkel, weil in sie Grössen eingehen können, die mit der Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe absolut nichts zu thun haben.

Den Versuchen von Petrenko-Kritschenko habe ich entnommen, dass Ketone (von nur geringen Verschiebungen abgesehen, die wohl von der Verschiedenheit der Aggregatzustände herrühren) die sich in einer Stunde mit Phenylhydrazin zu 40 und mehr Procent und mit Hydroxylamin zu 70 und mehr Procent umsetzen, leuchtfähig sind. Petrenko-Kritschenko fand ferner bei den Reactionen der cyclischen Ketone höhere Zahlen als bei denen mit offener Kette, und ganz analog dazu fand ich, dass Letztere eine geringere Leuchtfähigkeit zeigen als die cyclischen.

Bis jetzt bietet die mir einzig bekannte Ausnahme nur das Acetonyl-aceton, das trotz seines Leuchtvermögens nur die Werthe 22 bzw. 60 ergiebt. Solange wir den wahren Sinn der Zahlenwerthe noch nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1702 [1901].

erkannt haben, dürfen wir dieser Ausnahme keine allzugrosse Bedeutung beilegen. (Acetonylaceton ist mit Aceton und seinen Homologen nicht ohne Weiteres vergleichbar.)

Weitere interessante Beziehungen zwischen Reactionsfähigkeit und Leuchtvermögen lassen sich den Arbeiten von Th. Posner<sup>1)</sup> entnehmen. Nach Posner entstehen beim gewöhnlichen Acetessigester mit Mercaptanen beständige Mercaptole; bei den monoalkylierten Acetessigestern tritt die gleiche Reaction zwar stets noch ein, die Ausbeute jedoch ist eine geringe, und die Mercaptole äussern eine starke Tendenz, unter Rückbildung der Carbonyl-Gruppe zu zerfallen. Bei den dialkylierten Acetessigestern, Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigestern, ist die Reactionsfähigkeit der Carbonyl-Gruppe so stark herabgemindert, dass die entsprechenden Disulfone mit voller Sicherheit nur mit Aethyl- und Benzyl-Mercaptan und zwar nur aus dem Dimethylacetessigester und auch hier nur in sehr geringer Ausbeute isolirt werden konnten.

Es ist sehr interessant, zu beobachten, wie auch hier wieder Reactionsfähigkeit und Leuchtvermögen Hand in Hand gehen. Am besten leuchtet der gewöhnliche Acetessigester; Methyl- und Aethyl-Acetessigester sprechen schon weniger leicht an; Dimethylacetessigester leuchtet nur noch schwach, und dem Diäthylacetessigester fehlt jede Spur eines Leuchtvermögens.

Durch die obengenannten Schlüsse könnte man leicht verleitet werden, aus Aldolcondensationen, die auch Reactionen der Carbonyl-Gruppe sind, auf die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe überhaupt zu schliessen, doch, wie eine genauere Betrachtung lehrt, hilft uns keiner der zahlreichen Versuche zu einer exacten Schlussfolgerung in dieser Hinsicht. Die einzige mir bekannte Untersuchung, die sicher als Ausgangspunkt für spätere Versuche in dieser Richtung dienen könnte, ist die Arbeit von Koelichen<sup>2)</sup>.

Die vorliegende Arbeit möge dazu dienen, auf die grosse Bedeutung, welche die elektrischen Schwingungen, spec. Tesla-Ströme, für die Lehre von der chemischen Verwandtschaft schon<sup>3)</sup> besitzen und in noch grösserem Maasse ohne Zweifel erwerben werden, nachdrücklich hinzuweisen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2645 [1901].

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 129 [1900]. Die chemische Dynamik der Acetoncondensation.

<sup>3)</sup> Archiv f. wissenschaftl. Photographie I. 228 [1899]. Diese Berichte 33, 1727 [1900]. Zeitschr. f. angew. Chem. Heft 6, [1899].

Mögen diese Versuche ihren Zweck darin sehen, zu zeigen, dass die elektrische Energie in dieser, bis jetzt noch kaum verwendeten Form einen neuen bahnbrechenden Schritt vorwärts auch in rein chemischer Hinsicht gestattet.

Stuttgart, den 7. Januar 1902. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 71. Volkmar Kohlschütter:

##### Ueber Doppelsalze des Cadmiums und Quecksilbers.

[Mittheilung aus dem Laborat. d. Academie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingeg. am 9. Jan. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die Coordinationstheorie Werner's bringt die Doppelsalze der Schwermetalle in Zusammenhang mit den Metallammoniakverbindungen und complexen Säuren, indem sie behauptet, dass die in einem Doppelsalz vorhandenen sauren Reste in unmittelbarer Bindung mit dem Metallatom stehen, und dass deren Anzahl unabhängig von ihrer sonstigen Natur durch den das Metallatom in einer ersten Sphäre umgebenden Raum begrenzt sei. Die Zahl, welche diese Grenze angiebt, ist die Coordinationszahl.

Die empirische Berechtigung einer derartigen Zahl ist im Gebiet der complexen Säuren und Metallammoniaksalze durch eine bereits ansehnliche Reihe von Beispielen erwiesen worden; die heterogensten Reste ergaben als Summe eine constante Zahl.

Für die Doppelsalze ist diese Betrachtungsweise noch keineswegs so einleuchtend durchführbar gewesen. Dies liegt zum Theil daran, dass als Thatsachenmaterial vorwiegend Doppelsalze in Frage kamen, bei denen der saure Bestandtheil beider Componenten der gleiche war, also Doppelchloride, Doppelsulfate u. s. w. Für die Coordinationstheorie ist es aber von höchster Wichtigkeit, dass die Summe verschiedener Atome oder Gruppen die Coordinationszahl ergibt. Daher müssen vor allem Doppelsalze mit verschiedenen Säuren zur Betrachtung herangezogen werden.

Abgesehen davon, dass bei den Doppelchloriden etc. leicht bestimmte Complicationen einzutreten scheinen, auf die hier indessen noch nicht näher eingegangen werden kann, suchen gerade die meisten älteren Hypothesen über die Constitution der Doppelsalze die Ursache für die Bildung derselben statt im Metallatom in den sauren Bestandtheilen. Es sei nur erinnert an die Blomstrand'sche Formulirung der Chloro-