JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SECHSUNDZWANZIGSTER BAND.



LEIPZIG, 1878.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 18.



LEIPZIG, 1878.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ
ORSAY

INHALT

des achtzehnten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites, drittes und viertes Heft.

(10. October 1878.)

Seite

Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: XXVIII. Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze 1

Dr. Eugen Dittrich: Ueber Methyltaurin und die Bildung von Methyltaurocyamin und Taurocyamin 63

Th. Morawski und Joh. Stingl: Ueber das Kaliumpermanganat und dessen Zersetzungsprodukte bei Oxydationen 78

Dieselben: Ueber eine maassanalytische Bestimmung des Mangans 96

Dieselben: Zur Bunsen'schen Braunsteinbestimmungsmethode 101

J. Barbieri: Ueber die Eiweissubstanz der Kürbissaamen 102

Dr. Hugo von Perger: Ueber einige Derivate des Anthrachinons 116

R. Schmitt und O. Mittenzwei: Ueber die Einwirkung der Diazoverbindungen auf Aethylmercaptan 192

R. Schmitt: Ueber eine Darstellungsmethode des Azobenzols aus Anilin 195

Seite
R. Schmitt und Richard Möhlau: Ueber Azoxy-Azo- und Hydrazophenetole 198
Rudolf Andreasch: Ueber die Zusammensetzung der Asche der Gartennelke und der Gartenrose 204
Hanriot: Das isomere Monochlorhydrin des Glycerins ... 207
H. Greene: Neue Bildungsweise von Aethylenoxyd und Aethyläther 208

Fünftes und sechstes Heft.

(9. November 1878.)

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen; I. über die Chloropurpureokobaltsalze 209
Derselbe: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen 248
Dr. W. Odermatt: Zur Kenntniss der Phenolbildung bei der Fäulniss der Eiweisskörper 249
Eugen Obach: Zur Auffindung und Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels und Selens durch Metallfärbungen 258
Dr. Fr. Schaffer: Ueber die Ausscheidung des dem Thierkörper zugeführten Phenols 282
M. Nencki: Die Oxydation des Acetophenons im Thierkörper 288
Ernst von Meyer: Ueber die unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen 290
Dr. N. F. Merrill: Ueber Brommethyl und Brommethylhydrat 293
Oscar Loew: Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel 298
E. Drechsel: Ueber die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch Alkalien 303

Siebentes, achtes, neuntes und zehntes Heft.

(24. December 1878.)

Ernst von Meyer: Ueber einige neue Platinverbindungen; die Knallplatine 305

Seite
Otto Grothe: Ueber Metajodnitro- und zugehörige Metajodamidobenzoësäuren (vorl. Notiz) 324
W. Ostwald: Volumchemische und optisch-chemische Studien. 2. Ueber Neutralisation 328
Constantin Councler: Beiträge zur Kenntniss der Borverbindungen 371
R. Schneider: Bemerkungen, das Atomgewicht des Antimons betreffend 402
Georg Meyer: Ueber die Einwirkung der Kohlensäure auf einige Cyamide 419
M. Nencki und F. Schaffer: Ueber die Einwirkung von Chloralhydrat auf Rhodanammonium 430
H. Kolbe: Die chemische Synthese, ein chemischer Traum 432
Dr. Rudolf Benedikt: Ueber Mononitrobrenzkatechin .. 455
Register 458



UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'
ORSAY

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXVIII. Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze.

Die vorliegende Abhandlung schliesst sich meinen Untersuchungen über die Lösungswärme der Haloidverbindungen und der Salze (dieses Journ. [2] 16, 323 und 17, 165) an und bildet gewissermaassen eine Fortsetzung derselben. Es ist der Zweck dieser Arbeit, durch die thermische Analyse der wasserhaltigen Verbindungen zu einer genaueren Kenntniss der Natur derselben zu gelangen; besonders habe ich mich bemüht, die Wärmetönung, welche der Bindung der einzelnen Wassermoleküle des Salzes entspricht, zu messen. Ich gebe hier erst die experimentellen Grundlagen und werde dann am Schlusse die gewonnenen Resultate zusammenstellen und discutiren.

A. Experimenteller Theil.

Die Art der Untersuchung ist diejenige gewesen, dass ich die Lösungswärme der fraglichen Salze bestimmte, und zwar sowohl diejenige der wasserfreien, als der wasserhaltigen Verbindung mit grösserem oder geringerem Wassergehalte. Wenn

L_0 die Lösungswärme der wasserfreien Verbindung,
L_m diejenige der Verbindung mit dem Maximum an Wassergehalt, d. h. mit m Mol. Wasser, und
L_n diejenige der nur n Mol. Wasser enthaltenden Verbindung

bezeichnet, dann ist $L_0 - L_m$ die Wärmetönung bei der Aufnahme sämmtlicher m Wassermoleküle, dagegen $L_0 - L_n$ diejenige bei der Aufnahme der ersten n Mol. Wasser.

Wenn nun

$$\frac{L_0 - L_m}{m} = \frac{L_0 - L_n}{n},$$

d. h. wenn die mittlere Wärmetönung, mit welcher sämmtliche Wassermoleküle des Salzes aufgenommen werden, gleich derjenigen mittleren Wärmetönung ist, mit welcher die ersten n Moleküle gebunden werden, dann kann man gewöhnlich daraus schliessen, dass sämmtliche Wassermoleküle mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden. Eigenthümliche Verhältnisse können freilich mitunter in dieser Art zu einem Irrthum führen, wie ich es unten zeigen werde, und ist es deshalb sicherer, mehrere Beobachtungen für verschiedene Wassergehalte durchzuführen. Ist aber obige Gleichung nicht befriedigt, so kann man sicher auf eine ungleiche Bindung der einzelnen Wassermoleküle schliessen. Gewöhnlich wird man dann finden, dass die ersten Wassermoleküle mit grösserer Wärmetönung gebunden werden, als die folgenden, aber man trifft doch auch Beispiele, wo dieses wenigstens anscheinend nicht der Fall ist, und wo einige Wassermoleküle mit geringerer Wärmetönung, als die darauf folgenden, gebunden werden. Aeltere Versuche über diesen Gegenstand sind wohl in geringer Anzahl vorhanden; theils sind sie aber weniger genau durchgeführt, theils unvollständig, und ich werde sie deshalb hier nicht näher besprechen, nur einzelne Werthe werde ich unten näher berühren.

Die Entwässerung der fraglichen Salze geschah in einem grösseren Trockenapparat, dessen Temperatur genau regulirt werden konnte. Um den Wassergehalt des Salzes so nahe wie möglich einer ganzen Anzahl von Molekülen zu nähern, wurde ein bestimmtes Gewicht des Salzes abgewogen, und das Entwässern desselben unterbrochen wenn der Gewichtsverlust sich dem gewünschten näherte. Der Wassergehalt wurde alsdann durch die Analyse festgestellt.

Die Wassermenge des Calorimeters, welche zur Lösung der Salze verwendet wurde, wählte ich so, dass die Lösungen desselben Salzes stets dieselbe Concentration erhielten, und zwar so, dass die Wassermenge der entstandenen Lösungen gewöhnlich 400 Moleküle für je zwei Aequivalente Metall, z. B. für Na_2SO_4, Na_2HPO_4 und SrN_2O_6, und demnach 800 Mol. für $Na_4P_2O_7$; nur in einzelnen Fällen war eine Abweichung nothwendig. Die Wassermenge des Salzes wurde in der Art berücksichtigt, dass so viele Moleküle Wasser weniger zur Lösung benutzt wurden, als das Salz selbst enthielt; z. B. während 400 Mol. Wasser zur Lösung von Na_2SO_4 verwendet wurden, betrug die Wassermenge nur 390 Mol. für $Na_2SO_4 . 10H_2O$, weil das Salz schon 10 Mol. enthielt. Gewöhnlich wurde $^1/_{12}$ Mol. des Salzes abgewogen; die Wassermenge der Lösung betrug demnach 600 Gramme. Da 400 Mol. Wasser 7200 Grm. entsprechen, so wird ein Fehler von 0,01° in der Ablesung des Thermometers 72° entsprechen, und eine Unsicherheit an den beiden letzten Ziffern der Zahlen, welche die Wärmetönung angeben, ist demnach wahrscheinlich. Die Temperatur des Wassers und diejenige der zu lösenden Salze war etwa 18°.

In den unten folgenden Tafeln, welche das Detail der Versuche enthalten, bezeichnet wie vorher

- m die Molecularformel des fraglichen Körpers,
- s das gelöste Gewicht des Körpers, als Bruchtheil eines Moleküls,
- a die Wassermenge der entstandenen Lösung,
- p den Wasserwerth des Calorimeters (gewöhnlich 6 Grm.),
- t_1 und t_2 die Temperaturen vor und nach der Lösung,
- r das Resultat auf's Molekül berechnet, und zwar nach der Formel

$$r = \frac{1}{s}(a + p)(t_2 - t_1).$$

Ich werde nun die untersuchten Salze einzeln durchgehen.

1. Pyrophosphorsaures Natron, $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$.

Das pyrophosphorsaure Salz krystallisirt bekanntlich mit 10 Mol. Wasser, und es liegen keine Beobachtungen vor, zufolge dessen man eine verschiedene Bindung der einzelnen Wassermoleküle annehmen könnte. Nach meinen Versuchen No. 1201—1204 ist die Lösungswärme des wasserfreien und 10-fach gewässerten Salzes bekannt, sie ist nämlich

für $Na_4P_2O_7$ $+ 11850^c$
„ $Na_4P_2O_7 . 10H_2O$ $- 11670^c$.

Die mittlere Wärmetönung der Bindung der Wassermoleküle ist demnach:

$$\frac{Lo - L_{10}}{10} = \frac{11850^c + 11670^c}{10} = 2352^c.$$

Zur Entscheidung der Frage, ob alle Wassermoleküle des Salzes unter gleich grosser Wärmetönung gebunden werden, ist es nothwendig, die Lösungswärme einiger entwässerten Salze zu messen.

Das pyrophosphorsaure Natron verwittert nur sehr schwach an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei 50° verliert es nur langsam Wasser, bei etwa 100° geht aber die ganze Wassermenge sehr schnell fort.

Die Wassermenge der untersuchten Salze betrug 1,480, 5,074 und 5,962 Moleküle, und die Lösungswärme derselben wurde durch die folgenden Versuche bestimmt.

No.	m	s	a + p	t_1	t_2	r
1261	$Na_4P_2O_7 . 1{,}480\,H_2O$	1/15	606	18,210	19,110	8272
1262				18,015	18,920	8226
1263	$Na_4P_2O_7 . 5{,}074\,H_2O$	1/31	606	18,650	18,640	— 145
1264				18,640	18,638	— 102
1265	$Na_4P_2O_7 . 5{,}962\,H_2O$	1/15	606	18,000	17,765	— 2187
1266				18,170	17,940	— 2091

Wenn wir die Resultate dieser Versuche mit den besprochenen Werthen für die Lösungswärme des wasser-

freien und des 10-fach gewässerten Salzes verbinden, erhalten wir folgende mittlere Wärmetönung für die Bindung der Wassermoleküle.

n	Lösungswärme des Salzes $Na_4P_2O_7 . n H_2O$	Mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der n Wassermoleküle
0	+ 1850°	—
1,480	8249	3601 : 1,480 = 2433°
5,074	— 128	11973 : 5,074 = 2360
5,962	— 2139	13989 : 5,962 = 2346
10,000	—11670	23520 : 10,000 = 2352

Die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle ist demnach fast genau dieselbe. Freilich fällt die Wärmetönung für das 1. Wassermolekül etwas höher als für die übrigen; da aber die Differenz nur 80° beträgt, so darf man wohl annehmen, dass diese geringe Abweichung aus Beobachtungsfehlern entspringt, und dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle gleich gross ist und durchschnittlich 2352° beträgt.

2. Phosphorsaures Natron, $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$.

Aus meinen Versuchen, No. 1205—1210, ist die Lösungswärme sowohl des wasserfreien, als des wasserhaltigen Salzes bekannt, nämlich

für Na_2HPO_4 + 5640°
„ $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ — 22830.

Die 12 Mol. Wasser werden demnach mit einer Wärmetönung von 28470° aufgenommen und die mittlere Wärmetönung für 1 Mol. Wasser beträgt 2372°, sehr nahe derselbe Werth, wie für das pyrophosphorsaure Natron. Untersuchen wir aber die Sache etwas näher, so tritt ein wesentlicher Unterschied hervor.

Das phosphorsaure Natron bildet bekanntlich ein Salz mit 7 Mol. Wasser. Dieses Salz krystallisirt aus der Lösung bei höherer Temperatur, und am leichtesten erhält

man dasselbe nach meinen Untersuchungen beim Abkühlen des im Krystallwasser geschmolzenen Salzes $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$, und Trennung der in sehr reichlicher Menge gebildeten Krystalle durch Absaugen der Mutterlauge in einem erwärmten Trichter. Es ist schwierig, den Wassergehalt genau auf 7 Mol. zu erhalten, weil leicht eine geringe Menge der Mutterlauge krystallisirt und den Wassergehalt erhöht. Das von mir benutzte Salz zeigte einen Wassergehalt von 7,55 Molekülen.

Ferner beobachtete ich, dass sowohl dieses Salz, als das 10 Mol. enthaltende schnell über Kalk verwittern, bis der Rest nur etwa 2 Mol. Wasser enthält. Dieses Salz scheint sich auch zu bilden, wenn das geschmolzene Salz mit 10 Mol. siedend entwässert wird; alsdann scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, dessen Wassermenge jedenfalls unter 9 Mol. beträgt. Es war demnach nothwendig, auch dieses Salz zu untersuchen. Das von mir benutzte Salz zeigte bei der Analyse 2,02 Mol. Wasser. Mit der Zeit geht auch der grösste Theil dieses Wassers fort, wenn das Salz über Kalk verweilte, aber doch enthielt das Salz nach mehreren Wochen noch etwa $^1/_2$ Mol. Wasser.

Auch habe ich ein Salz, durch schwaches Verwittern in der Luft erhalten, welches 9,98 Mol. Wasser enthielt, der thermischen Analyse unterworfen. Die Versuche sind die folgenden:

No.	m	s	a + p	t_1	t_2	r
1267	$Na_2HPO_4 . 9{,}93 H_2O$	$^1/_{12}$	606	16,945	16,440	— 18216°
1268				30,180	17,610	— 18925
1269	$Na_2HPO_4 . 7{,}55 H_2O$	$^1/_{12}$	606	19,755	17,975	— 12944
1270				19,680	17,900	— 12798
1271	$Na_2HPO_4 . 2{,}02 H_2O$	$^1/_{12}$	606	17,695	17,620	— 478
1272				17,745	17,690	— 399

Für diese drei Salze haben wir demnach folgende Werthe:

Wassermenge.	Lösungswärme.
9,98 Mol.	— 18270°
7,55 „	— 12870
2,02 „	— 436.

Da ich oben für das Salz mit 12 Mol. Wasser — 22830° gefunden habe, so erhalten wir als mittlere Hydratwärme für 1 Mol. Wasser:

$$\frac{L_{2,02} - L_{12}}{9,98} = \frac{-436° + 22830°}{9,98} = 2244°$$

$$\frac{L_{7,55} - L_{12}}{4,45} = \frac{-12870° + 22830°}{4,45} = 2238°$$

$$\frac{L_{9,98} - L_{12}}{2,02} = \frac{-18270° + 22830°}{2,02} = 2257°$$

Da diese drei Werthe als gleich gross zu betrachten sind, so folgt denn, dass die 10 Moleküle (vom 3. bis zum 12.) des Krystallwassers gleichen Werth haben, und dass die Wärmetönung bei der Bindung jedes Moleküls 2244° beträgt. Man hätte erwarten können, dass ein Unterschied zwischen der ersten und der letzten Hälfte dieser 10 Moleküle, weil ein Salz mit 7 Mol. Wasser bekannt ist, sich herausstellen würde, aber die Versuche reden unzweideutig gegen diese Annahme. Dagegen werden die beiden ersten Moleküle Wasser, welche das wasserfreie Salz aufnimmt, mit grösserer Wärmetönung gebunden.

Das oben untersuchte Salz enthielt 2,02 Mol. Wasser und zeigte eine Lösungswärme von — 436°; wird zu dieser Grösse

$$0,02 . 2244° = 45°$$

hinzuaddirt, so folgt die Lösungswärme des Salzes mit 2 Mol. Wasser als — 391°. Da nun das wasserfreie Salz eine Lösungswärme von + 5640° besitzt, findet die Bindung der beiden ersten Wassermoleküle unter einer Wärmeentwicklung von 6031° statt, oder durchschnittlich für jedes Molekül 3015°. Die beiden ersten Wassermoleküle werden demnach durchschnittlich unter einer 771° grösseren Wärmetönung gebunden, als jedes der folgenden 10 Moleküle.

Die thermische Analyse hat demnach folgende Resultate gegeben:

Salz.	Lösungswärme.	Hydratwärme.
Na_2HPO_4	+ 5040°	6030° = 2 . 3015°
$Na_2HPO_4 . 2H_2O$	— 990	
$Na_2HPO_4 . 12H_2O$	— 22830	22440 = 10 . 2244.

Das Salz mit 7 Mol. Wasser liegt in der Mitte zwischen den beiden letzten sowohl bezüglich seiner Wassermenge, als seiner Lösungswärme; die 5 Mol. Wasser sind demnach in derselben Art gebunden, wie die 5 letzten, welche das Salz aufnehmen kann.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das Salz $Na_2HPO_4 . 2H_2O$, dessen Wassermoleküle stärker gebunden sind, eben dasjenige Salz ist, welches resultirt, wenn die Säure und die Basis sich ohne Austretung von Wasser verbinden, denn

$$2NaOH + PO_4H_3 = Na_2HPO_4 . 2H_2O.$$

Vielleicht liegt hierin die Erklärung der stärkeren Bindung der ersten 2 Mol. Wasser.

3. Schwefelsaures Natron, $Na_2SO_4 . 10H_2O$.

Beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung des 10-fach gewässerten Salzes scheidet sich bekanntlich ein Salz aus der Lösung, welches lange als wasserfrei angesehen worden ist; ich erinnere mich aber irgendwo gelesen zu haben, dass das Salz 1 Mol. Wasser enthalten sollte, und ich habe diese Angabe völlig bestätigt gefunden. Das Salz resultirt sowohl beim Erhitzen der bei 30° concentrirten Lösung, als auch bei der Concentration der Mutterlauge, welche nach Abtrennung der Krystalle entsteht. Das Salz lässt sich leicht von der Mutterlauge auf dem Saugetrichter trennen und zeigt bei der Analyse etwa 1,1 Mol. Wasser. Durch die Existenz des Salzes $Na_2SO_4 . H_2O$ erklärt sich auch das von Hrn. Coppet (Compt. rend. 79, 167) beobachtete Phänomen, dass wasserfreies Salz mit Wasser zusammengebracht eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die gar den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann, denn es bildet sich in diesem Falle das einfach gewässerte Salz. Das Salz verliert bei schwachem Erwärmen leicht sein Wasser, und das wasserfreie Salz bleibt als

lockere Masse zurück. Ich habe nun sowohl dieses, als verschiedene in trockner Luft mehr oder weniger verwitterte Salze der thermischen Analyse unterworfen. Die Lösungswärme derselben ist durch folgende Versuche bestimmt.

No.	m	s	a + p	t_1	t_2	r
1273	$Na_2SO_4 . 0{,}83\ H_2O$	1/12	606	18,585	18,380	— 1490°
1274				18,545	18,350	— 1418
1275	$Na_2SO_4 . 1{,}10\ H_2O$	1/12	606	18,585	18,295	— 2109
1276				18,085	17,800	— 2072
1277	$Na_2SO_4 . 1{,}73\ H_2O$	1/12	606	18,500	18,055	— 3286
1278				18,400	17,955	— 3236
1279	$Na_2SO_4 . 2{,}35\ H_2O$	1/12	606	18,870	18,270	— 4363
1280				18,865	18,265	— 4363
1281	$Na_2SO_4 . 5{,}34\ H_2O$	1/12	606	18,300	16,920	—10036
1282				18,805	17,430	—10000

Nach meinen Versuchen No. 1114—1125 ist die Lösungswärme des geschmolzenen wasserfreien Salzes + 460°, diejenige des 10-fach gewässerten — 18760°. Bezeichnen wir nun mit n die Anzahl der Wassermoleküle des Salzes und mit Ln die Lösungswärme desselben, dann liegen jetzt folgende Werthe zur Betrachtung vor.

n	0	0,83	1,10	1,73	2,35	5,34	10
Ln	+ 460°	— 1454°	— 2090°	— 3236°	— 4363°	— 10020°	— 18760°

Berechnen wir nun die Werthe der mittleren Wärmetönung

$$\frac{Ln - L_{10}}{10 - n} = h,$$

d. h. die Wärmetönung für ein Molekül Wasser beim Uebergang des n-fach gewässerten in's 10-fach gewässerte Salz, dann erhalten wir folgende Werthe für h:

n	0	0,83	1,10	1,73	2,35	5,34
h	1923°	1887°	1873°	1877°	1882°	1875°

Die Werthe von h zeigen deutlich, dass die 9 letzten Wassermoleküle mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden, dass dagegen die Aufnahme des ersten Moleküls von einer stärkeren Wärmetönung begleitet ist. Dadurch ist auch die Existenz des einfach gewässerten Salzes exact dargethan, es ist aber auch das einzige Salz zwischen dem wasserfreien und dem 10-fach gewässerten Salz, welches durch die thermische Analyse nachgewiesen wird.

Für das Salz mit 1,10 Mol. Wasser war die Lösungswärme -2090^c; da dieselbe sich für jedes Molekül mit 1873^c ändert, so wird demnach die Lösungswärme für das einfach gewässerte Salz $-2090 + 0{,}10 \cdot 1873 = 1903^c$ oder abgerundet 1900^c.

Die thermischen Constanten für das schwefelsaure Natron sind demnach:

Na_2SO_4	$+ 460^c$	2360^c	$= 1 \cdot 2360^c$
$Na_2SO_4 . H_2O$	$- 1900$		
$Na_2SO_4 . 10\,H_2O$	-18760	16860	$= 9 \cdot 1873$

Das erste Wassermolekül wird mit einer Wärmetönung von 2360^c aufgenommen, während jedes der folgenden nur 1873^c giebt. Das erste Wassermolekül wird demnach vom schwefelsauren Natron genau mit derselben Wärmetönung gebunden, wie jedes der 10 Moleküle des phosphorsauren Natrons.

Eben so wenig wie beim $Na_2HPO_4 . 12\,H_2O$, als beim $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ verräth die thermische Analyse die Existenz von Hydraten, die zwischen dem Minimum und dem Maximum an Wassergehalt liegen.

4. Kohlensaures Natron, $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$.

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich meine Messung der Lösungswärme des wasserfreien, des 1-fach und des 10-fach gewässerten Salzes mitgetheilt (Versuch No. 1195—1200). Die Lösungswärme beträgt bezugsweise $+ 5636$, $+ 2254$ und $- 16160^c$ (Versuch No. 1195—1200). Das erste Molekül Wasser wird demnach mit 3382^c gebunden, die übrigen 9 Mol. durchschnittlich mit 2046^c.

Eine nähere Untersuchung zeigte aber, dass diese 9 Mol. Wasser in verschiedener Art gebunden sind, und zur Bestimmung derselben wurde die folgende Reihe von Untersuchungen durchgeführt.

No.	m	e	e + p	t_1	t_2	r
1283	$Na_2CO_3 + 2{,}007\ H_2O$	1/12	606	18,015	18,020	+ 36°
1284				18,000	18,000	0
1285				17,880	17,880	0
1286	$Na_2CO_3 + 2{,}234\ H_2O$	1/12	606	18,400	18,340	— 486
1287				18,300	18,240	— 436
1288	$Na_2CO_3 + 2{,}280\ H_2O$	1/12	606	17,502	17,420	— 596
1289				18,622	18,542	— 582
1290	$Na_2CO_3 + 2{,}965\ H_2O$	1/12	606	18,060	17,785	— 2000
1291				17,860	17,590	— 1968
1292	$Na_2CO_3 + 4{,}062\ H_2O$	1/12	606	18,310	17,710	— 4368
1293				18,700	18,100	— 4368
1294	$Na_2CO_3 + 4{,}480\ H_2O$	1/12	606	18,600	17,900	— 5090
1295				18,565	17,872	— 5040
1296	$Na_2CO_3 + 4{,}889\ H_2O$	1/12	606	18,800	17,925	— 6363
1297				19,300	18,420	— 6406
1298	$Na_2CO_3 + 5{,}397\ H_2O$	1/12	606	18,770	17,730	— 7563
1299				18,645	17,625	— 7417
1300	$Na_2CO_3 + 5{,}956\ H_2O$	1/12	606	19,115	17,975	— 8290
1301				18,952	17,811	— 8297
1302	$Na_2CO_3 + 6{,}955\ H_2O$	1/12	606	18,400	16,935	—10653
1303				18,960	17,490	—10690
1304	$Na_2CO_3 + 8{,}048\ H_2O$	1/12	606	19,675	17,920	—12702
1305				19,400	17,655	—12689
1306	$Na_2CO_3 + 8{,}745\ H_2O$	1/12	606	18,750	16,880	—13962
1307				18,775	16,862	—13913

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tafel zusammengestellt, indem die erste Spalte die Wassermoleküle (n) des Salzes angiebt, die zweite die Lösungswärme des entsprechenden Salzes, $Na_2CO_3 . n\,H_2O$.

n	Lösungswärme.	Mittlere Wärmetönung bei der Bindung des Wassers pro 1 Mol. H_2O.	
		Intervall.	Wärmetönung.
0	+ 5636°	—	—
1	+ 2254	—	—
2,007	+ 12	von 0 bis 1 Mol. H_2O	3382°
2,234	— 436	„ 1 „ 2,007 „	2234
2,280	— 589	„ 2,007—4,062 „	2129
2,965	— 1980	„ 4,062—5,956 „	2076
4,062	— 4363	„ 5,956—8,048 „	2118
4,430	— 5065	„ 8,048—10,000 „	1764
4,889	— 6380	—	—
5,897	— 7490	—	—
5,956	— 8294	0—1	3382
6,955	—10670	1—2	2284
8,048	—12725	2—8	2109
8,745	—13937	8—10	1764
10,000	—16160	—	—

Wenn man die Zahlen der ersten Tafel graphisch zusammenstellt, beobachtet man leicht, dass die Werthe für 2,007, 4,062, 5,956 und 8,048 Mol. Wasser sehr nahe in einer geraden Linie liegen; es stimmt dieses mit den Zahlen der zweiten Tafel überein, welche die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der Wassermoleküle enthält, denn sie ist fast constant von 2,007 bis 8,048. Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate den wahrscheinlichsten mittleren Werth, so erhält man 2100° für 1 Mol. Wasser. Von 8 bis zu 10 Mol. Wasser ist die Wärmetönung weit geringer, sie beträgt pro Molekül nur 1764°.

Berechnet man die Lösungswärme der untersuchten Salze unter der Voraussetzung, dass die Wassermoleküle vom 2. bis zum 8. Mol. mit einer Wärmeentwicklung von 2109°, vom 8. bis zum 10. Mol. dagegen mit 1764° aufgenommen werden, so erhält man die folgenden Resultate:

n	Lösungswärme.			
	Berechnet.	Gefunden.	Differenz.	
2,007	+ 5°	+ 12°	+ 7°	
2,234	— 473	— 436	+ 37	
2,280	— 570	— 589	— 19	
2,965	— 2014	— 1980	+ 34	
4,062	— 4328	— 4363	— 35	
4,480	— 5105	— 5065	+ 40	
4,889	— 6073	— 6380		— 307°
5,397	— 7144	— 7490		— 346
5,956	— 8321	— 8294	+ 27	
6,955	—10429	—10670		— 241
8,048	—12735	—12725	+ 10	
8,745	—13988	—13987	+ 1	
10,000	—16162	—16160	+ 2	

Die kleinen Differenzen zwischen den berechneten und den durch den Versuch gefundenen Werthen liegen ganz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; nur für zwei Salze, $Na_2CO_3 + 5H_2O$ und $Na_2CO_3 + 7H_2O$, ist die gefundene Lösungswärme bedeutend stärker negativ als nach der Berechnung, mit anderen Worten, es wird das Wasser in diesen beiden Salzen mit etwas grösserer Wärmeentwicklung gebunden, als in den benachbarten 4, 6 und 8 Mol. enthaltenden, und bildet demnach wohl bestimmte Hydrate.

Auf eine ganze Anzahl von Wassermolekülen berechnet erhält man folgende Werthe für die Lösungswärme der Salze mit verschiedenem Wassergehalt, und für die Wärmetönung bei der successiven Aufnahme der Wassermoleküle.

n	Lösungswärme des Salzes $Na_2CO_3 . n H_2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.	
0	+ 5686°	—	
1	+ 2254	3382°	5616°
2	+ 20	2234	
3	— 2089	2109	4218
4	— 4198	2109	

n	Lösungswärme des Salzes $Na_2CO_3 . n H_2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.	
5	— 6634°	2436°	4218°
6	— 8416	1782	
7	— 10765	2349	4218
8	— 12684	1869	
9	— 14398	1704	3528
10	— 16160	1764	

Diese Zahlen sprechen deutlich für die Existenz wasserhaltiger Salze mit 1, 2, 5, 7 und 10 Mol. Wasser. Das Salz mit 1 Mol. Wasser bildet sich leicht beim Verwittern der anderen Salze in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Das Salz mit 2 Mol. Wasser scheidet sich aus dem geschmolzenen, 10-fach gewässerten Salze in der Siedhitze und lässt sich leicht von der Mutterlauge mittelst des Aspirators auf einem erwärmten Trichter trennen; dasselbe Salz bildet sich auch durch Concentration der abfiltrirten Mutterlauge. Ich habe das Salz mehrmals dargestellt und analysirt, es enthielt stets 2 Mol. Wasser. Die Angabe, dass sich das Salz mit 1 Mol. Wasser durch Concentration des geschmolzenen, 10-fach gewässerten Salzes ausscheidet, ist demnach nicht richtig, es enthält 2 Mol. Wasser. Die Salze mit 5, 7 und 10 Mol. Wasser bilden sich unter Umständen; das ebenfalls bekannte Hydrat mit 6 Mol. Wasser scheint dagegen nicht durch die thermische Analyse nachgewiesen, dagegen möchte ein Salz mit 8 Mol. Wasser nach den obigen Zahlen wahrscheinlich sein.

Es verdient wohl einer Erörterung, dass das Salz mit 2 Mol. Wasser, dessen Bildung leicht und constant verläuft, gerade die Zusammensetzung hat, welche der Summe der Componenten entspricht, nämlich Natronhydrat und Kohlensäurehydrat,

$$2\,NaOH + CO_3H_2 = Na_2CO_3 + 2\,H_2O,$$

ebenso wie das phosphorsaure Natron mit 2 Mol. Wasser,

welches sich ebenfalls durch Concentration des geschmolzenen Salzes bildet, der Gleichung

$$2\,NaOH + PO_4H_3 = Na_2HPO_4 + 2\,H_2O$$

entspricht, und dass beide Salze leicht das eine Wassermolekül verlieren und einfach gewässerte Salze bilden.

5. Kohlensaures Kali, $K_2CO_3 + {}^3/_2\,H_2O$.

Das krystallisirte kohlensaure Kali verliert leicht 1 Mol. Wasser und bildet ein Salz, $K_2CO_3 + {}^1/_2\,H_2O$, welches erst bei höherer Temperatur wasserfrei wird. Die Lösungswärme dieser drei Salze habe ich schon vorher mitgetheilt (Versuch No. 1189—1194); sie ist

für K_2CO_3	+ 6490°
„ $K_2CO_3 . {}^1/_2\,H_2O$	+ 4280
„ $K_2CO_3 + {}^3/_2\,H_2O$	— 380.

Die ${}^3/_4$ Mol. Wasser werden vom wasserfreien mit einer Wärmeentwicklung von 6870° gebunden, das erste halbe Molekül dagegen mit 2210°, und es scheint demnach, dass die ganze Wassermenge unter gleich grosser Wärmetönung pro Molekül aufgenommen werde, obgleich das letzte halbe Molekül stärker zurückgehalten wird. Die mittlere Wärmetönung beträgt 4580° pro Mol. Wasser; sie ist demnach bedeutend grösser als diejenige, mit welcher die ersten Wassermoleküle vom wasserfreien kohlensauren Natron aufgenommen worden, und es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass unter günstigen Umständen wasserreichere Verbindungen sich bilden können.

6. Schwefelsaures Cadmiumoxyd, $CdSO_4 . {}^8/_3\,H_2O$.

Meine Versuche No. 1060—1062 über die Lösungswärme des Cadmiumsulfats gaben folgende Werthe:

Salz.	Lösungswärme.
$CdSO_4$	+ 10740°
$CdSO_4 . H_2O$	+ 6050
$CdSO_4 . {}^8/_3\,H_2O$	+ 2660.

Die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermoleküls beträgt demnach 4690°, während sie für die nächsten $^5/_3$ Mol. nur 3390° ist, d. h. für 1 Mol. durchschnittlich 2034°, oder bedeutend kleiner als für das erste Wassermolekül. Ob die letzten $^5/_3$ Moleküle mit gleicher Kraft verbunden sind, mag bisweilen unentschieden sein; vorläufig können wir die Hydratationswärme des Cadmiumsulfats durch die Formel

$$(CdSO^4, {}^8/_3 H_2O) = 8080^c = 4690^c + {}^5/_3 . 2034^c$$

ausdrücken. Bemerkenswerth ist es, dass die Lösungswärme des Salzes mit dem Maximum an Wassergehalt positiv ist.

7. Schwefelsaure Magnesia, $MgSO_4 . 7 H_2O$.

In meiner Abhandlung über die Lösungswärme der Salze habe ich diejenige des wasserfreien, des einfach und des 7-fach gewässerten Salzes mitgetheilt. Sie ist nämlich nach Versuch No. 1130—1131 für

$MgSO_4$	20280°
$MgSO_4 . H_2O$	13300
$MgSO_4 7 H_2O$	— 3800.

Wollte man nun annehmen, dass die 6 letzten Wassermoleküle in gleicher Art gebunden seien, so würde die Wärmetönung für die Bindung eines Moleküls Wasser demnach 2850° betragen. Eine nähere Untersuchung zeigt aber, dass die Phänomene bei diesem Salze weit verwickelterer Art sind, und es wurde nothwendig, die Lösungswärme sämmtlicher 7 Hydrate zu messen.

Um den Wassergehalt der entwässerten Salze so nahe wie möglich als 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Moleküle zu erhalten, wurden abgewogene Quantitäten des 7-fach gewässerten Salzes im Trockenapparat, dessen Temperatur genau regulirt werden konnte, entwässert, bis der Gewichtsverlust des Salzes und Wassers sehr nahe den berechneten gleich wurde. Alsdann wurde das Salz der Analyse unterworfen zur genauen Bestimmung des Wassergehalts. Um jede

Möglichkeit einer Verwechselung zu vermeiden, wurde die Wassermenge jeden Salzes durch zwei Analysen bestimmt und sämmtliche 7 Hydrate, so wie auch das wasserfreie Salz wurden zwei Mal dargestellt, und für jede Reihe von Salzen die Lösungswärme derselben durch doppelte Versuche gemessen. Die Lösungswärme jedes dieser Salze ist demnach das Resultat von 4 Wasserbestimmungen und 4 calorimetrischen Messungen. Die neuen thermischen Messungen sind in der folgenden Tafel enthalten.

No.	m	s	a + p	t_1	t_2	r
1308	$MgSO_4$	1/12	606	15,540	18,345	20361*
1309				15,750	18,580	20217
1310	$MgSO_4 . 1{,}043\ H_2O$	1/12	606	16,710	18,535	13272
1311				17,575	19,375	13090
1312	$MgSO_4 . 1{,}976\ H_2O$	1/12	606	16,660	18,175	11017
1313				16,720	18,230	10981
1314	$MgSO_4 . 2{,}297\ H_2O$	1/12	606	16,455	17,845	10108
1315				16,452	17,840	10093
1316	$MgSO_4 . 2{,}906\ H_2O$	1/12	606	16,400	17,445	7600
1317				16,410	17,460	7686
1318	$MgSO_4 . 3{,}062\ H_2O$	1/12	606	17,415	18,450	7526
1319				17,425	18,455	7490
1320	$MgSO_4 . 3{,}991\ H_2O$	1/12	606	17,428	18,626	4349
1321				17,425	18,[illegible]	4327
1322	$MgSO_4 . 4{,}022\ H_2O$	1/12	606	18,635	19,[illegible]	4109
1323				18,527	19,[illegible]	4131
1324	$MgSO_4 . 5{,}056\ H_2O$	1/12	606	17,[illegible]	18,[illegible]	1891
1325				17,[illegible]	18,240	1891
1326	$MgSO_4 . 5{,}065\ H_2O$	1/12	606	17,975	18,230	1854
1327				17,855	18,112	1868
1328	$MgSO_4 . 5{,}928\ H_2O$	1/12	606	18,445	18,445	0
1329				18,400	18,400	0
1330	$MgSO_4 . 5{,}933\ H_2O$	1/12	606	17,675	17,665	— 73
1331				17,612	17,605	— 50
1332	$MgSO_4 . 6{,}047\ H_2O$	1/12	606	18,850	18,820	— 218
1333				18,280	18,250	— 216
1334	$MgSO_4 . 6{,}999\ H_2O$	1/12	606	16,825	17,800	—3817
1335				18,100	17,580	—3780

Hieran schliessen sich nun die Versuche No. 1126—1131, welche die Messungen für das wasserfreie, das einfach und

das 7-fach gewässerte Salz dupliren. Durch Interpolation lässt sich nun die Lösungswärme der Salze mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Mol. Wasser berechnen. Die folgende Tafel enthält die in dieser Art gefundenen Werthe, so wie auch die resultirenden mittleren Werthe.

Resultate d. Versuche. Anzahl der Wassermoleküle im Salze.	Lösungswärme.	Ergänzung auf eine ganze Anzahl Wassermolek.	Lösungswärme des Salzes $MgSO_4 . n H_2O$. n	jede Versuchsreihe.	Mittelwerth.
0	20270°	—	0	20270°	20280°
0	20290	—		20290	
1,048	13180	+ 98°	1	13278	13300
1,102	13082	+ 231		13313	
1,976	11000	— 54	2	10946	11050
2,297	10100	+1060		11160	
2,906	7618	— 335	3	7286	7450
3,062	7408	+ 199		7607	
3,991	4338	— 29	4	4309	4240
4,022	4120	+ 49		4169	
5,056	1891	+ 119	5	2010	2010
5,065	1861	+ 139		2000.	
5,928	0	— 152	6	— 152	— 100
5,983	— 61	— 96		— 97	
6,047	— 218	+ 174		— 44	
6,999	—3798	—	7	—3798	—3800
7,025	—3800	—		—3800	

Wenn wir nun die in der letzten Spalte erhaltenen Werthe, welche die Lösungswärme des wasserfreien Magnesiumsulfats und der 7 Hydrate desselben angeben, in graphischer Art darstellen, so erhalten wir ein höchst eigenthümliches Bild. Die Linie, welche die Beobachtungen verbindet, wird nämlich eine 4-fach gebrochene, zickzackförmige Linie. Bekanntlich ist das erste Wassermolekül des Salzes bedeutend stärker gebunden, als die übrigen, aber für die 6 nächsten Moleküle sollte man keine grössere Verschiedenheit in der Bindung erwarten. Eine nähere Betrachtung der Linie, welche die Lösungswärme der verschiedenen Hydrate darstellt, zeigt, dass diejenige der

1-, 3-, 5- und 7-fach gewässerten Salze sehr nahe in einer geraden Linie liegen, während die Werthe für die 2-, 4- und 6-fach gewässerten Salze abwechselnd über und unter die Linie fallen. Wenn alle Werthe in einer geraden Linie liegen, so deutet dieses an, dass die Lösungswärme für jedes Wassermolekül des Salzes sich um ein Gleiches ändert. Da aber hier die gerade Linie nur jedes zweite Salz aufnimmt, so zeigt dieses, dass die Lösungswärme beim Magnesiumsulfat sich regelmässig für jede 2 Mol. Krystallwasser ändert (7, 5, 3, 1). Die Abweichungen der 2-, 4- und 6-fach gewässerten Salze von der geraden Linie sind so bedeutend, dass sie weit über die äussren Grenzen der Beobachtungsfehler hinausgehen.

Berechnet man aus der für die 1-, 3-, 5- und 7-fach gewässerten Salze gefundenen Lösungswärme mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe, welche der geraden Linie entsprechen würden, dann erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.	Mittlere Differenz.
$MgSO_4 . 1H_2O$	18300[c]	18251[c]	+ 49	± 78
$MgSO_4 . 3H_2O$	7450	7577	−127	
$MgSO_4 . 5H_2O$	2010	1903	+107	
$MgSO_4 . 7H_2O$	−3800	−3771	− 29	
$MgSO_4 . 2H_2O$	11050	10413	+637	± 657
$MgSO_4 . 4H_2O$	4240	4740	−500	
$MgSO_4 . 6H_2O$	− 100	− 934	+834	

d. h. die Lösungswärme der 2-, 4- und 6-fach gewässerten Salze gehorcht anderen Gesetzen als diejenige der 1-, 3-, 5- und 7-fach gewässerten Salze; für die letztgenannten ist die Aenderung der Lösungswärme annähernd proportional mit der Aenderung im Wassergehalt.

Die folgende Tafel enthält nur die Lösungswärme, so wie sie aus den Versuchen folgt, und die daraus berechnete Wärmetönung bei der successiven Bindung der Wassermoleküle.

n	Lösungswärme d. Salzes $MgSO_4 . n H_2O$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n ten Wassermoleküls.
0	20280°	—
1	13300 [1])	6980°
2	11050	2250
3	7450	3600
4	4240	3210
5	2010	2230
6	— 100	2110
7	— 3800	3700

Das 1. Wassermolekül wird demnach mit einer Wärmetönung von 6980°, das 2., 5. und 6. Mol. durchschnittlich nur mit 2200°, das 3., 4. und 7. Mol. dagegen durchschnittlich mit 3500°.

Dass diese Verschiedenheit in der Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle auf eine verschiedene molekulare Ordnung, je nachdem die Wassermenge des Salzes sich ändert, beruht, unterliegt wohl keinem Zweifel. Das erste Molekül wird mit 6980° gebunden; die Wärmetönung ist demnach etwa das Doppelte derjenigen, welche bei den anderen Molekülen beobachtet wird; bekanntlich ist auch das erste Wassermolekül bedeutend stärker gebunden als die übrigen, und es lässt sich nur durch starkes Erhitzen vom Salze trennen. Ein Unterschied in der Bindung der übrigen 6 Mol. Wasser ist wohl aber nicht vorher beobachtet worden.

Erstens ist es auffallend, dass die Aenderung in der Wärmetönung bei der Aufnahme dieser 6 Moleküle nicht regelmässig ist. Aus der Tafel ergiebt sich, dass

das 2. und 3. Molekül zusammen 5850°
„ 4. „ 5. „ „ 5450
„ 6. „ 7. „ „ 5810

[1]) Favre giebt (Compt. rend. 1872) für die Lösungswärme dieses Hydrats den Werth 10990°, welche Zahl einen bedeutenden Irrthum enthält; denn er entspricht der Lösungswärme des 2-fach gewässerten Salzes.

geben, und man könnte daraus vielleicht den Schluss ziehen:

1) dass die Salze mit 1, 3, 5 und 7 Mol. Wasser eine ähnliche Constitution besitzen, und
2) dass das Wasser als Doppelmolekül auftritt.

Ferner zeigt die Tafel, dass die Wärmetönung für

		Differenz.
das 1. und 2. Molekül zusammen	9250°	2460°
„ 3. „ 4. „ „	6790	
„ 5. „ 6. „ „	4340	2450

In dieser Art betrachtet, sieht man die Wärmetönung sich regelmässig ändern, und zwar ist die Differenz von 2 zu 2 Mol. dieselbe. Auch dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Wassermoleküle paarweise auftreten, und

3) dass die Salze mit 2, 4 und 6 Mol. Wasser in ihrer Constitution sich nähern,

was auch aus der etwa gleich grossen Wärmetönung des 3. und 4. Mol. (3600 und 3210°) und des 5. und 6. Mol. (2230 und 2110°) hervorzugehen scheint.

Die kleine Wärmetönung des 2. Mol. und die hohe Wärmetönung des 7. Mol. möchten wohl in der molecularen Aenderung, welche bei Ueberführung des Salzes mit einer ungleichen Anzahl Wassermoleküle in's Salz mit einer geraden Anzahl und umgekehrt stattfindet, zu suchen sein.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Wärmetönung bei der Bindung des 3. und 4. Wassermoleküls gleich gross ist, ebenso wie für das 5. und 6., und dass die zwischen dem 3. und 4. Mol. gefundene Differenz aus einer Unvollkommenheit in der Untersuchung stammt. Unter dieser Voraussetzung sind die wahrscheinlichsten Werthe die folgenden:

n	Lösungswärme des Salzes $MgSO_4 . n H_2O$.			Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
	Berechnung.	Versuch.	Differenz.	
0	20280°	20280°	0	—
1	13300	13300	0	6980°
2	11000	11050	+ 50	2300
3	7600	7450	—150	3400
4	4200	4240	+ 40	3400
5	2030	2010	— 20	2170
6	— 140	— 100	+ 40	2170
7	—3800	—3800	0	3660

Die Wärmetönung für die Aufnahme sämmtlicher 7 Moleküle Wasser beträgt 24080°, die mittlere Wärmetönung pro 1 Mol. Wasser 3440°.

8. Schwefelsaures Zinkoxyd, $ZnO_4 + 7H_2O$.

Die Untersuchung über die Lösungswärme der Hydrate des schwefelsauren Zinkoxyds habe ich ganz in derselben Art durchgeführt, wie die oben besprochene. In meiner Abhandlung XXVII habe ich die Versuche über das wasserfreie, das 1-fach und 7-fach gewässerte Salz mitgetheilt (Versuch No. 1132—1137). Es folgen nun hier die Versuche über die anderen Hydrate, so wie auch eine Wiederholung der Versuche mit dem wasserfreien und 7-fach gewässerten Salze.

No.	m	s	a+p	t_1	t_2	r
1336	$ZnSO_4$	1/12	606	17,255	19,800	18507°
1337				17,375	19,905	18398
1338	$ZnSO_4 . 1{,}995 H_2O$	1/12	606	17,450	18,510	7708
1339				17,475	18,525	7636
1340	$ZnSO_4 . 2{,}420 H_2O$	1/12	606	15,968	16,875	6632
1341				16,010	16,915	6581
1342	$ZnSO_4 . 3{,}022 H_2O$	1/12	606	13,145	13,860	5209
1343				13,110	13,830	5236
1344	$ZnSO_4 . 4{,}040 H_2O$	1/12	606	18,725	19,200	3455
1345				18,715	19,182	3396

No.	m	s	a+p	t_1	t_2	r
1346	$ZnSO_4 . 5{,}061\ H_2O$	1/12	606	18,940	19,100	1164°
1347				18,900	19,062	1177
1348	$ZnSO_4 . 5{,}970\ H_2O$	1/12	606	18,952	18,838	— 829
1349				18,875	18,775	— 727
1350	$ZnSO_4 . 7{,}020\ H_2O$	1/12	606	18,240	17,650	—4290
1351				18,238	17,645	—4276

Eine graphische Darstellung dieser Resultate und der von mir schon vorher mitgetheilten zeigt, dass die Lösungswärme keine continuirliche Function des Krystallwassers ist, und dass sie ebenso wie beim Magnesiumsulfat eine gebrochene Linie bildet. Ferner geht aus der graphischen Darstellung deutlich hervor, dass die Aufnahme des 2. und des 3. Wassermoleküls von derselben Wärmetönung begleitet ist, und ebenfalls die des 5. und 6. Moleküls. Die Wärmetönung bei der successiven Aufnahme der sieben Wassermoleküle lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$22694^c = 8484^c + 2 . 2346^c + 1745^c + 2 . 2178^c + 3417^c.$$

Die hiernach berechneten Werthe, mit den beobachteten verglichen, sind in der folgenden Tafel enthalten.

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechn.	Versuch.	Differenz.
0	18434°	18452°	+ 18°
		18416	— 18
1,184	9686	9686	0
1,995	7616	7672	+ 56
2,420	6619	6610	— 9
3,022	5220	5218	— 2
4,040	3426	3426	0
5,061	1202	1170	— 32
5,970	— 778	— 778	0
7,000	—4260	—4240	+ 20
		—4280	— 20

Auf eine ganze Anzahl von Wassermolekülen wird demnach das Resultat:

n	Lösungswärme d. Salzes $Zn SO_4 . n H_2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	18484°	—
1	9950	8484°
2	7604	2346
3	5258	2346
4	3513	1745
5	1335	2178
6	— 843	2178
7	— 4260	3417

Eine Vergleichung dieser Werthe mit denjenigen, welche ich aber für das schwefelsaure Magnesia gefunden habe, zeigt, dass das erste Molekül Wasser unter starker Wärmetönung aufgenommen wird, welche für das Zinksalz bedeutend grösser als für das Magnesiumsalz ist, nämlich 8484 gegen 6980° (der von Favre für das Magnesiumsalz gefundene Werth, 9310°, beruht, wie ich schon oben gezeigt habe, auf einen Fehler in der Beobachtung). Die nächstgrösste Wärmetönung haben wir für beide Salze in der Aufnahme des letzten, des 7. Wassermoleküls, bezugsweise 3417 und 3700°. Ferner zeigen beide Salze für mehrere Wassermoleküle eine gleich grosse Wärmetönung; bei dem Magnesium gilt dieses für das 3. und 4. und für das 5. und 6., für das Zinksalz für das 2. und 3. und für das 5. und 6. Molekül. Auch die Grösse der Wärmetönung zeigt eine Uebereinstimmung, sie ist z. B. für beide Salze gleich gross bei der Aufnahme des 5. und 6. Moleküls, bezugsweise 2178 und 2170°. Ich komme unten auf dieses Verhalten zurück.

9. Schwefelsaures Kupferoxyd, $Cu SO_4 . 5 H_2O$.

Schon vorher habe ich die Lösungswärme des wasserfreien, des 1-fach und des 5-fach gewässerten Salzes mitgetheilt (Versuch No. 1148—1156), und ich theile hier nur die Versuche über die zwischenliegenden Hydrate mit.

No.	m	s	a+p	t_1	t_2	r
1352	$CuSO_4 . 2{,}227\ H_2O$	1/12	606	17,550	18,800	5464°
1353				17,608	18,350	5396
1354	$CuSO_4 . 3{,}315\ H_2O$	1/12	606	17,828	18,120	2123
1355				17,808	18,100	2123
1356	$CuSO_4 . 4{,}167\ H_2O$	1/12	606	17,572	17,585	94
1357				17,890	17,895	36

Werden diese mit den oben besprochenen, schon früher mitgetheilten graphisch zusammengestellt, so zeigt sich ein ganz ähnliches Phänomen wie beim Zinksulfat, nur dass dieses 7 Mol. Wasser aufnimmt. Das 1. Molekül Wasser wird mit der grössten Wärmeentbindung aufgenommen, das 2. und 3. mit gleich grosser, das 4. mit bedeutend geringerer, während das letzte Wassermolekül mit der nächstgrössten Wärmeentbindung aufgenommen wird.

Die Aufnahme der 5 Mol. Wasser giebt beim Kupfersulfat 18550° und zwar ist diese für die 5 Mol. Wasser folgendermaassen vertheilt:

$$18550° = 6460° + 2 . 3350° + 2180° + 3410°.$$

Nach dieser Formel wird nämlich die Lösungswärme für die untersuchten Hydrate die folgende:

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechn.	Versuch.	Differenz.
0	15800°	15800°	0
1,030	9243	9229	— 14
2,227	5353	5425	+ 72
3,315	2153	2123	— 30
4,167	92	65	— 27
5,000	— 2750	— 2750	0

Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, und wir erhalten demnach folgende Werthe für eine ganze Anzahl Wassermoleküle.

n	Lösungswärme d. Salzes $CuSO_4 . n H_2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	15800°	—
1	9340	6460°
2	6090	3250
3	2840	3250
4	660	2180
5	− 2750	3410

Bemerkenswerth ist es, dass wir auch bei diesem Salze dieselbe Wärmetönung für die Aufnahme einzelner Wassermoleküle wiederfinden, wie wir sie bei den vorhergehenden Salzen beobachtet haben; z. B. diejenige des 4. und 5. Mol. ist genau dieselbe wie diejenige des 6. und 7. Mol. beim Zinksulfat.

10. Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4 + 5H_2O$.

Auch für das Mangansulfat habe ich die Lösungswärme des wasserfreien, des 1-fach und des 5-fach gewässerten Salzes früher mitgetheilt (Versuch No. 1140 bis 1147). Die Untersuchung wird durch folgende Versuche supplirt.

No.	m	s	a+p	t_1	t_2	r
1858	$MnSO_4 . 1{,}960\ H_2O$	1/12	606	17,945	18,805	6254°
1859				17,926	18,800	6356
1860	$MnSO_4 . 2{,}998\ H_2O$	1/12	606	17,937	18,513	4188
1861				17,935	18,502	4123
1862	$MnSO_4 . 3{,}912\ H_2O$	1/12	606	18,055	18,400	2509
1838				18,040	18,370	2400

In ähnlicher Art, wie vorher besprochen, findet man, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der 5 Wassermoleküle durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$13750° = 5990° + 1600° + 2 . 1980° + 2200°.$$

Wir haben hier ganz dasselbe Phänomen, welches wir beim Magnesiumsulfat beobachteten: das 1. Mol. Wasser

giebt die grösste, das 2. die kleinste Wärmetönung, das 3. und 4. Molekül geben eine gleich grosse und das letzte Molekül die nächstgrösste Wärmetönung.

Die Uebereinstimmung der Formel mit den Versuchen geht aus folgender Tafel hervor:

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechn.	Versuch.	Differenz.
0	13790°	13790°	0
1,050	7720	7726	+ 6
1,960	6264	6305	+ 41
2,998	4224	4156	— 68
3,912	2414	2454	+ 40
5,000	40	40	0

Auf eine ganze Anzahl Wassermoleküle berechnet finden wir dann folgende Werthe:

n	Lösungswärme d. Salzes $MnSO_4 . n H_2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	13790°	—
1	7800	5990°
2	6200	1600
3	4220	1980
4	2240	1980
5	40	2200

Von den untersuchten Sulfaten der Magnesiareihe zeigt nach diesen Daten das Mangansulfat die geringste Affinität zum Wasser.

11. Schwefelsaures Magnesia-Kali, $MgSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$.

Die eigenthümlichen Resultate, welche meine Untersuchung über die Sulfate der Magnesiumreihe gegeben haben, machten es wünschenswerth, die Untersuchung auf die Doppelsalze auszudehnen.

Obgleich das fragliche Salz leicht krystallisirt, ist die Reindarstellung desselben doch mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes in concentrirten Lösungen, indem sich Kaliumsulfat ausscheidet, ist es schwierig, das Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten; am geeignetsten zeigte sich die Darstellung durch Trublirung einer nicht zu concentrirten Lösung des vorher aus reinen Lösungen krystallisirten Salzes.

In der folgenden Tafel habe ich die directen Resultate meiner Untersuchung über die Lösungswärme des Salzes zusammengestellt. Die Wassermenge ist hier 600 Mol. Wasser pro Mol. Salz, und jeder Versuch ist mit $^1/_{18}$ Mol. Salz ausgeführt.

No.	m	e	a+p	t_1	t_2	r
1364	$MgK_2(SO_4)_2$	$^1/_{18}$	606	17,976	18,950	10624°
1365				17,555	18,525	10580
1366	$MgK_2(SO_4)_2 . 0{,}734\,H_2O$	$^1/_{18}$	606	17,565	18,210	7036
1367				17,510	18,150	6981
1368	$MgK_2(SO_4)_2 . 1{,}093\,H_2O$	$^1/_{18}$	606	17,840	18,355	5027
1369				17,855	18,365	5563
1370	$MgK_2(SO_4)_2 . 2{,}057\,H_2O$	$^1/_{18}$	606	18,612	18,680	741
1371				18,608	18,665	622
1372	$MgK_2(SO_4)_2 . 3{,}046\,H_2O$	$^1/_{18}$	606	19,155	18,965	— 2073
1373				18,640	18,430	— 2291
1374	$MgK_2(SO_4)_2 . 4{,}019\,H_2O$	$^1/_{18}$	606	19,200	18,722	— 5218
1375				19,150	18,672	— 5213
1376	$MgK_2(SO_4)_2 . 4{,}632\,H_2O$	$^1/_{18}$	606	19,550	18,920	— 6872
1377				19,485	18,845	— 6981
1378	$MgK_2(SO_4)_2 . 5{,}760\,H_2O$	$^1/_{18}$	606	19,880	18,985	— 9762
1379				19,810	18,925	— 9654
1380	$MgK_2(SO_4)_2 . 6{,}200\,H_2O$	$^1/_{18}$	606	17,900	16,980	—10035
1381				18,573	17,655	—10018

In der folgenden Tafel habe ich nun die Lösungswärme für den untersuchten Wassergehalt, sowie auch diejenige, welche durch Interpolation für eine ganze Anzahl Wassermoleküle erhalten werden, angegeben; ferner

die Wärmetönung, mit welcher die einzelnen Wassermoleküle gebunden werden.

m	Lösungswärme d. Salzes $MgK_2(SO_4)_2 + m H_2O$	n	Lösungswärme d. Salzes $MgK_2(SO_4)_2 + n H_2O$	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	10600°	0	10600°	—
0,734	7009	1	6122	4478°
1,098	5595	2	741	5381
2,057	682	3	— 2038	2779
3,046	— 2182	4	— 5160	3122
4,019	— 5213	5	— 7954	2794
4,632	— 6926	6	— 10024	2070
5,760	— 9708			
6,200	— 10024			

Der erste Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle eine grosse Unregelmässigkeit zeigt; ferner dass das Doppelsalz sich dadurch ganz vom Magnesiumsulfat entfernt, dass bei diesem die Wärmetönung des 1. Mol. sehr gross, diejenige des 2. Mol. sehr gering, während bei dem Doppelsalze sowohl das 1., als das 2. Mol. Wasser mit grosser Wärmeentwicklung aufgenommen werden.

Denken wir uns die Lösung des n-fach gewässerten Doppelsalzes erstens in der Art gebildet, dass Kaliumsulfat und n-fach gewässertes Magnesiumsulfat gleichzeitig in Wasser gelöst werden, zweitens in der Art, dass Kaliumsulfat und n-fach gewässertes Magnesiumsulfat sich erst mit einander verbinden und dann das n-fach gewässerte Doppelsalz in Wasser gelöst wird, so erhalten wir zwei Processe, deren Anfang und Ende dieselben sind, und es wird demnach auch die Wärmetönung dieselbe sein. In Formeln lässt es sich folgendermaassen ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{l}(K^2SO^4, Aq) + (MgSO^4 . n H^2O, Aq)\\ \quad + (K^2SO^4 Aq, MgSO^4 Aq)\end{array}\right\} = (K^2SO^4, MgSO^4 . n H^2O) + (K^2SO^4 . MgSO^4 . n H^2O, Aq).$$

Die beiden ersten Glieder der linken Seite der Gleichung enthalten die Lösungswärme des Kaliumsulfats und des n-fach gewässerten Magnesiumsulfats. Das dritte Glied

ist die Wärmetönung bei der Reaction wässriger Lösungen von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat; diese Reaction ist von so geringer Wärmetönung begleitet, dass sie kaum zu messen ist und deshalb ganz vernachlässigt werden kann. Das zweite Glied der rechten Seite ist ebenfalls bekannt; es ist die Lösungswärme des n-fach gewässerten Kalium-Magnesiumsulfats. Es lässt sich demnach aus den bekannten Daten das erste Glied der rechten Seite der Gleichung berechnen; es ist die Wärmetönung bei der Verbindung des n-fach gewässerten Magnesiumsulfats mit Kaliumsulfat zum n-fach gewässerten Doppelsalz. Erinnert man sich nun, dass die Lösungswärme des Kaliumsulfats nach meinen Untersuchungen — 6380° beträgt, so findet man folgende Werthe für die gesuchte Reaction:

n	$(K^2SO^4, MgSO^4 . n H^2O)$
0	3300°
1	798
2	3929
3	3108
4	3020
5	3584
6	3544

Die Bedeutung dieser Zahlen ist folgende: Wenn wasserfreies Kaliumsulfat sich mit wasserfreiem Magnesiumsulfat verbindet, so beträgt die Wärmetönung 3300°, verbindet es sich dagegen mit 6-fach gewässertem Magnesiumsulfat, so ist die Wärmetönung 3544° u. s. w.

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt nun, dass wenn Kaliumsulfat sich mit 2-, 3-, 4-, 5- und 6-fach gewässertem Magnesiumsulfat verbindet, so ist die der Reaction entsprechende Wärmetönung nicht sehr verschieden, durchschnittlich 3437°, während sie 3300° für die Vereinigung der beiden wasserfreien Salze beträgt. Nur das einfach gewässerte Salz bildet eine Ausnahme; die Wärmetönung bei der hypothetischen Reaction dieses Salzes auf's schwefelsaure Kali beträgt nur 798°.

Bevor wir die Erklärung dieser Uebereinstimmung

versuchen, wollen wir erst das Verhalten der verwandten Doppelsalze näher untersuchen.

12. Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali, $K_2SO_4 . ZnSO_4 + 6\,H_2O$.

Das schwefelsaure Zinkoxydkali habe ich ganz in derselben Art untersucht, wie das entsprechende Magnesiumsalz. Das Detail der Untersuchung ist in der folgenden Tafel zusammengestellt.

No.	m	s	n+p	t_1	t_2	r
1382	$ZnK_2(SO_4)_2$	1/18	606	17,625	18,350	7909c
1383				17,620	18,345	7909
1384	$ZnK_2(SO_4)_2 . 1{,}033\,H_2O$	1/13	606	18,175	18,590	5872
1385				18,213	18,580	4002
1386	$ZnK_2(SO_4)_2 . 1{,}980\,H_2O$	1/16	606	17,320	17,870	545
1387				17,145	17,190	490
1388	$ZnK_2(SO_4)_2 . 3{,}062\,H_2O$	1/19	606	18,135	17,880	— 2781
1389				18,135	17,880	— 2781
1390	$ZnK_2(SO_4)_2 . 4{,}185\,H_2O$	1/19	606	18,245	17,710	— 5885
1391				18,180	17,655	— 5727
1392	$ZnK_2(SO_4)_2 . 4{,}951\,H_2O$	1/19	606	18,245	17,420	— 8999
1393				18,280	17,460	— 8944
1394	$ZnK_2(SO_4)_2 . 6{,}054\,H_2O$	1/18	606	18,272	17,180	—11911
1395				19,115	18,025	—11900

Durch Interpolation wird die Lösungswärme des Kaliumzinksulfats für eine ganze Anzahl Wassermoleküle gefunden; das Resultat enthält die folgende Tafel

m	Lösungswärme d. Salzes $ZnK_2(SO_4)_2 . m\,H_2O$	n	Lösungswärme d. Salzes $ZnK_2(SO_4)_2 . n\,H_2O$	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermole.
0	7909c	0	7909c	—
1,033	3936	1	4055	3854c
1,980	518	2	446	3609
3,062	— 2781	3	— 2634	3080
4,185	— 5781	4	— 5010	2376
4,951	— 8972	5	— 9176	4166
6,054	—11900	6	—11900	2724

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte lässt ein ähnliches Phänomen erkennen, wie dasjenige, welches das entsprechende Magnesiumsalz zeigte, nämlich dass eine grosse Unregelmässigkeit in der Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle stattfindet, und dass nicht das erste Wassermolekül, wie beim Zinksulfat beobachtet, sondern die beiden ersten Wassermoleküle eine grosse Wärmetönung zeigen.

In derselben Art, wie beim Magnesiumsalz, lässt sich die Wärmetönung berechnen, welche der Vereinigung des Kaliumsulfats mit dem n-fach gewässerten Zinksulfat entsprechen würde. Man findet dann:

n	$(K^2SO^4, Zn\,SO^4 . n\,H^2O)$
0	4145°
1	— 485
2	+ 778
3	1512
4	2143
5	4131
6	4677

Die Wärmetönung bei der Vereinigung des Kaliumsulfats mit dem wasserfreien Zinksulfat beträgt demnach 4145°; eine ähnliche Wärmetönung wird beobachtet, wenn Kaliumsulfat sich mit 5- und 6-fach gewässertem Zinksulfat verbindet, sie beträgt durchschnittlich 4404°. Für die anderen Hydrate des Zinksulfats ist die Wärmetönung bedeutend geringer, sie wird sogar negativ (— 485°) für das einfach gewässerte Salz. Ich werde unten auf dieses Phänomen zurückkommen.

13. Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, $K_2SO_4 + CuSO_4 + 6\,H_2O$.

Dieses Doppelsalz wird am leichtesten in der Art dargestellt, dass man warme und concentrirte Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumnitrat zu gleichen Molekülen mit einander vermischt und unter stetem Umrühren der Flüssigkeit durch Abkühlung die Krystallisation hervorbringt.

Die kleinen, schön ausgebildeten Krystalle werden

von der Flüssigkeit getrennt auf dem Saugefilter behandelt, mit einer concentrirten Lösung desselben Salzes ausgewaschen und dann getrocknet. Es bildet alsdann ein feines Krystallpulver mit der bekannten Krystallform des Doppelsalzes und enthält 6 Mol. Wasser. Das Salz im partiell entwässerten und im wasserfreien Zustande wurde wie vorher beschrieben dargestellt, analysirt und der thermischen Untersuchung unterworfen. Die Versuche sind die folgenden.

No.	m	s	a+p	t_1	t_2	r
1396	$K_2Cu(SO_4)_2$	1/18	606	17,237	18,105	9467°
1397				17,300	18,155	9326
1398	$K_2Cu(SO_4)_2 . 1{,}090\,H_2O$	1/18	606	17,645	17,975	3589
1399				17,605	17,940	3653
1400	$K_2Cu(SO_4)_2 . 2{,}163\,H_2O$	1/18	606	17,515	17,955	— 1745
1401				17,552	17,400	— 1658
1402	$K_2Cu(SO_4)_2 . 3{,}160\,H_2O$	1/18	606	18,262	17,830	— 1712
1403				18,800	18,360	— 4799
1404	$K_2Cu(SO_4)_2 . 4{,}169\,H_2O$	1/18	606	17,328	17,120	— 7723
1405				17,480	16,775	— 7690
1406	$K_2Cu(SO_4)_2 . 5{,}056\,H_2O$	1/18	606	17,260	16,280	—10689
1407				18,025	17,055	—10581
1408	$K_2Cu(SO_4)_2 . 6{,}170\,H_2O$	1/18	606	18,062	16,820	—13548
1409				17,933	16,687	—13591

Die directen Resultate, sowie die für eine ganze Anzahl Wassermoleküle durch Interpolation berechneten, und die daraus folgende Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

m	Lösungswärme d. Salzes $K_2Cu(SO_4)_2 . m\,H_2O$.	n	Lösungswärme d. Salzes $K_2Cu(SO_4)_2 . n\,H_2O$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	9396°	0	9396°	—
1,090	8626	1	4102	5294°
2,163	— 1701	2	— 1210	5312
3,160	— 4756	3	— 4295	3085
4,169	— 7707	4	— 7197	2902
5,056	—10635	5	—10460	3263
6,170	—13570	6	—13570	3110

Das Kalium-Kupfersulfat krystallisirt sehr leicht; es ist etwas weniger löslich als das Magnesium- und das Zinksalz und wird weniger leicht durch Wasser zersetzt; es kann deshalb sehr leicht völlig rein dargestellt werden, während dasselbe einige Schwierigkeiten bei den anderen Salzen darbietet, indem bei diesen leicht ein kleiner Ueberschuss des einen Sulfats sich in's Doppelsalz einmischt.

Die Resultate, welche das Kalium-Kupfersalz gegeben hat, verdienen deshalb besondere Beachtung, weil sie die allgemeinen Phänomene dieser Doppelsalze in weit reinerer Form zeigen; auch ist die Affinität zum Wasser in diesem Salze grösser als in den beiden anderen; die 6 Mol. Wasser werden vom wasserfreien Kupfer-Kaliumsulfat mit einer Wärmeentwicklung von 22966^c aufgenommen, während sie bei dem entsprechenden Magnesium- und Zinksalz nur 20624^c und 19809^c beträgt.

Schon beim Magnesium- und dem Zinksalz beobachteten wir, dass die beiden ersten Wassermoleküle mit annähernd gleich grosser Wärmetönung aufgenommen und mit grösserer Wärmetönung als die nächsten 4 Wassermoleküle. Beim Kalium-Kupfersulfat tritt dieses Phänomen nun ganz bestimmt hervor; die Wärmetönung der beiden ersten Moleküle Wasser beträgt 5294 und 5312^c, durchschnittlich 5303^c, und diejenige der 4 nächsten Wassermoleküle 3085, 2962, 3263 und 3110^c, durchschnittlich 3090^c. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Wärmetönung der beiden ersten, wie auch diejenige der 4 letzten Wassermoleküle gleich gross ist; die Annäherung ist so gross, wie die Versuche es überhaupt gestatten.

Für die beiden anderen Doppelsalze ist die Uebereinstimmung nicht so gross, was aus der grösseren Zersetzbarkeit des Salzes beim Entwässern entspringen kann; für Zinksalz ist die mittlere Wärmetönung der beiden ersten Wassermoleküle 3781^c, diejenige der 4 letzteren 3091; für das Magnesiumsalz bezugsweise 4930 und 2691^c. Zu beobachten ist, dass die Wärmetönung der 4 letzten Wasser-

molekule beim Zinksalz genau dieselbe ist wie beim Kupfersalz, nämlich 4.3091° gegen 4.3090°.

Wenn wir die Lösungswärme des Kupfer-Kaliumsalzes mit derjenigen des Kaliumsulfates und des Kupfersulfates vergleichen, wie wir es oben für die entsprechenden Zink- und Magnesiumsalze gethan haben, so stellt sich folgendes Resultat heraus:

n	$(CuSO^4 . n H_2O, K^2SO^4)$
0	+ 24°
1	− 1162
2	+ 910
3	+ 735
4	+ 1415
5	+ 1360

Aus diesen Zahlen lernt man, dass die Constitution der wasserhaltigen Kupfersulfate und der Kalium-Kupfersulfate verschieden ist, ebenso wie wir es für die entsprechenden Zink- und Magnesiumsalze beobachtet haben; ferner, dass wasserfreies Kupfersulfat und Kaliumsulfat sich ohne Wärmetönung mit einander verbinden; denn der Werth 24° ist verschwindend klein; beim Magnesium- und dem Zinksalze fanden wir 3300 und 4145°.

Wird das wasserhaltige Kalium-Kupfersulfat bei einer Temperatur von etwa 200° entwässert, so bildet es ein zartes, hellblaues, schwach in's Grünliche spielendes Pulver. Für diesen Zustand des Salzes wurde die Lösungswärme durch die besprochenen Versuche gemessen. Sie beträgt genau die Summe derjenigen des wasserfreien Kupfersulfates und des Kaliumsulfates. Dass sie kein Gemisch dieser beiden Salze ist, geht aus der blauen Farbe der Verbindung hervor; denn ein Gemisch beider Salze müsste eine weisse Farbe zeigen. Erwärmt man das wasserfreie Doppelsalz vorsichtig, so schmilzt es ohne Gewichtsverlust und bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten eine dunkelgrüne, stark krystallinische Masse bildet, indem sie sich gleichzeitig stark ausdehnt, so dass die geschmolzene Masse die erstarrte obere Rinde durchbricht. Wenn die Abkühlung der krystallisirten Masse auf etwa 50°

herabgegangen ist, so zerfallen die Krystalle, und nach vollständiger Abkühlung ist die Masse zu einem feinen, völlig unkrystallinischen Pulver zerfallen, welches, wie das directe entwässerte Salz, eine hellblaue, schwach grünliche Farbe hat. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigt das Pulver sich homogen, durchsichtig, aus unkrystallisirten Splittern gebildet, ganz wie geborstenes, schwach gefärbtes Glas. Das Salz kann demnach nicht in seine Bestandtheile zerfallen sein; dass aber eine bedeutende moleculare Aenderung in der Constitution stattgefunden hat, ist zweifellos. Eine Messung der Lösungswärme des nicht zerfallenen Salzes möchte über die Natur dieser Aenderung Aufschluss geben, und ich werde möglicher Weise später eine solche versuchen, obgleich sie mit vielen Schwierigkeiten verbunden sein wird.

14. Schwefelsaures Manganoxydul-Kali, $K_2SO_4 . MnSO_4 + 4H_2O$.

Die Angabe Marignac's, dass das Kalium-Mangansulfat nur 4 Mol. Wasser enthält, habe ich völlig bestätigt gefunden; es ist mir nicht geglückt, ein Salz mit höherem Wassergehalt darzustellen. Die Lösungswärme dieses Salzes und der entwässerten Salze wurde wie diejenige der vorhergehenden untersucht; die Resultate sind in der folgenden Tafel enthalten:

No.	m	s	s+p	t_1	t_2	r
1410	$K_2Mn(SO_4)_2$	1/18	606	17,865	18,450	6381
1411				18,860	18,445	6381
1412	$K_2Mn(SO_4)_2 . 0{,}995\ H_2O$	1/18	606	17,727	17,900	1778
1413				17,740	17,905	1799
1414	$K_2Mn(SO_4)_2 . 2{,}051\ H_2O$	1/18	606	17,410	17,185	— 3000
1415				17,555	17,280	— 3000
1416	$K_2Mn(SO_4)_2 . 2{,}908\ H_2O$	1/18	606	17,610	17,200	— 4472
1417				17,405	17,000	— 4418
1418	$K_2Mn(SO_4)_2 . 4{,}155\ H_2O$	1/18	606	17,710	17,125	— 6381
1419				17,645	17,050	— 6489

Die directen Resultate der Versuche, so wie auch die Lösungswärme des Salzes mit einer ganzen Anzahl Wassermoleküle sind aus jenen durch Interpolation berechnet, und die daraus folgende Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle ist in der folgenden Tafel enthalten:

m	Lösungswärme d. Salzes $K_2Mn(SO_4)_2 . m H_2O$.	n	Lösungswärme d. Salzes $K_2Mn(SO_4)_2 . n H_2O$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	6381°	0	6381°	—
0,995	1789	1	1766	4615°
2,051	— 3000	2	— 2914	4680
2,908	— 4445	3	— 4601	1687
4,155	— 6485	4	— 6485	1884

Die letzte Spalte zeigt, dass das Kalium-Mangansulfat sich ganz wie das Kalium-Kupfersulfat verhält; die beiden ersten Wassermoleküle geben eine grosse und zwar gleich grosse Wärmetönung, durchschnittlich 4647°; die beiden nächsten dagegen eine bedeutend geringere, aber doch gleich grosse Wärmetönung, durchschnittlich 1760°. Bei den 4 Doppelsulfaten beobachten wir demnach überall das Auftreten einer paaren Zahl von Wassermolekülen.

Eine Vergleichung der Lösungswärme des Kalium-Mangansulfats mit derjenigen der einzelnen Sulfate zeigt, dass bei der Vereinigung des wasserfreien Mangansulfats mit Kaliumsulfat eine Wärmetönung von 989° stattfinden würde; d. h.

$$(K^2SO^4, MnSO^4) = 989°;$$

die Affinität dieser beiden Salze ist demnach grösser als diejenige des Kupfersulfats, kleiner als die des Zink- und Magnesiumsulfats zum Kaliumsulfat.

Die 4 untersuchten Doppelsulfate sind demnach in ihrer Constitution dadurch wesentlich verschieden von den entsprechenden Sulfaten des Magnesiums, Zinks, Kupfers und Mangans, dass bei jenen die 2 ersten Moleküle Wasser stark gebunden sind und eine grössere Wärmetönung zeigen als die übrigen, während in den einzelnen Sulfaten nur das erste Wassermolekül stark gebunden ist. Bei den

Doppelsulfaten ist die Existenz von Hydraten mit 2, 4 und 6 Mol. Wasser in Bindungswärme der Wassermoleküle ausgedrückt.

15. Chlornatrium-Platinchlorid, $Na_2PtCl_6 + 6H_2O$.

Das 6-fach gewässerte Chlornatrium-Platinchlorid verliert leicht sein Krystallwasser, doch bemerkt man bald, dass die letzten Wassermoleküle schwieriger als die ersten sich entfernen lassen. Es stimmt dieses Verhalten mit den Resultaten der thermischen Analyse der verschiedenen Hydrate, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, überein.

No.	m	s	s+p	t_1	t_2	r
1420	$Na^2PtCl^6+1{,}046\,H_2O$	1/20	606	17,700	18,080	+ 4000°
1421	$Na^2PtCl^6+1{,}179\,H_2O$	1/12	606	17,140	17,610	+ 8418
1422	$Na^2PtCl^6+2{,}089\,H_2O$	1/12	606	18,200	18,140	— 436
1423	$Na^2PtCl^6+2{,}106\,H_2O$	1/20	606	18,120	18,100	— 242
1424				18,300	18,285	— 182
1425	$Na^2PtCl^6+2{,}885\,H_2O$	1/12	606	17,823	17,680	— 1050
1426	$Na^2PtCl^6+3{,}169\,H_2O$	1/12	606	18,160	17,740	— 3052
1427	$Na^2PtCl^6+3{,}907\,H_2O$	1/20	606	18,128	17,725	— 4324
1428				18,350	17,960	— 4727
1429	$Na^2PtCl^6+4{,}062\,H_2O$	1/12	606	17,822	17,070	— 5468
1430	$Na^2PtCl^6+4{,}206\,H_2O$	1/12	606	18,327	17,535	— 5759

Die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes beträgt nach meinen Versuchen No. 894—897, bezugsweise 8540 und —10680°. Aus den Versuchen No. 1422—1424 und 1427—1429 findet man als Mittelwerth für

$Na^2PtCl^6 + 2{,}0975\,H_2O$ die Lösungswärme — 324°
$Na^2PtCl^6 + 3{,}9845\,H_2O$ „ „ —5117

und daraus folgt, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme des 3. und 4. Wassermoleküls 5080° beträgt. Eine graphische Darstellung der Resultate zeigt ferner, dass die Wärmetönung für das 1. und 2., für das 3. und 4., für das 5. und 6. Wassermolekül gleich gross ist, und man

findet dann leicht, dass die Wärmetönung bei der Bindung der 6 Wassermoleküle durch die Formel

$$19170^c = 2.4820^c + 2.2540^c + 2.2725^c$$

ausgedrückt werden kann. Die Uebereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werthe geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

n	Lösungswärme des Salzes $Na^3 Pt Cl^6 + n H_2O$		
	Versuch.	Berechn.	Differenz.
1,048	4000^c	4018^c	— 18^c
1,179	3418	3447	— 29
2,097	— 324	— 348	+ 24
2,365	— 1050	— 1065	+ 15
3,169	— 3052	— 3069	+ 17
3,984	— 5117	— 5141	+ 24
4,206	— 5759	— 5741	— 18

Auf eine ganze Anzahl Wassermoleküle berechnet wird demnach die Lösungs- und die Hydratationswärme:

n	Lösungswärme d. Salzes $Na^3 Pt Cl^6 + n H^2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	8540^c	—
1	4220	4320^c
2	— 100	4320
3	— 2640	2540
4	— 5180	2540
5	— 7905	2725
6	— 10630	2725

Das Salz schliesst sich bezüglich der Bindung der Wassermoleküle ganz dem ebenfalls 6 Mol. Wasser enthaltenden Kalium-Kupfersulfat an; hier wie dort starke Bindung der beiden ersten Moleküle und paarweises Auftreten der Wassermoleküle.

16. Chlorstrontium, $SrCl_2 . 6H_2O$.

Das Chlorstrontium eignet sich besonders für Untersuchungen der vorliegenden Art; denn der Wassergehalt lässt sich leicht mit Sicherheit ermitteln, die entwässerten Salze sind nicht stark hygroskopisch, jedenfalls bedeutend geringer als Calcium- und Magnesiumchlorid, und die Hydrate lösen sich leicht in Wasser. Die Versuche wurden in gewöhnlicher Weise angestellt, jeder Versuch mit $^1/_{12}$ Mol. Salz. Die Untersuchung gab folgende Resultate:

No.	m	s	n+p	t_1	t_2	r
1431	$SrCl_2 . 1{,}007\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	16,955	17,755	5818°
1432				16,940	17,750	5890
1433	$SrCl_2 . 1{,}916\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	17,795	18,120	2363
1434				17,855	18,175	2227
1435	$SrCl_2 . 1{,}994\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	18,320	18,610	2109
1436				18,332	18,620	2094
1437	$SrCl_2 . 2{,}977\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	18,155	18,105	— 364
1438				18,170	18,120	— 364
1439	$SrCl_2 . 3{,}092\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	16,805	16,280	— 545
1440				17,460	17,375	— 618
1441	$SrCl_2 . 4{,}164\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	18,525	18,080	— 3286
1442				18,790	18,350	— 3200
1443	$SrCl_2 . 5{,}011\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	18,125	17,412	— 5185
1444				18,300	18,585	— 5199

Hieran schliessen sich meine schon früher mitgetheilten Versuche über die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes (Versuch No. 952—956). Sämmtliche Resultate, diejenigen für eine ganze Anzahl Wassermoleküle berechneten und die daraus folgende Wärmetönung bei der Bindung der einzelnen Wassermoleküle sind in der folgenden Tafel enthalten:

m	Lösungswärme d. Salzes $Sr Cl_2 . m H_2O$.	n	Lösungswärme d. Salzes $Sr Cl_2 . n H_2O$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolek.
0	11140°	0	11140°	—
1,007	5854	1	5880	5260°
1,916	2350	2	2077	3803
1,994	2100	3	— 387	2464
2,977	— 364	4	— 2836	2449
3,092	— 580	5	— 5164	2328
4,104	— 3218	6	— 7500	2336
5,011	— 5190			
6,000	— 7500			

Die Wärmetönung, mit welcher die 6 Moleküle Wasser gebunden werden, ist demnach ungleich gross, am grössten für das erste, kleiner für das zweite und etwa gleich gross für die 4 letzten Moleküle, doch scheint es, als ob die 4 letzten Moleküle sich als 2 und 2 gruppiren. Die Wärmetönung der 6 Moleküle Wasser lässt sich durch folgende Formel darstellen:

$$18640^c = 5260^c + 3800^c + 2 . 2460^c + 2 . 2330^c.$$

Die beiden ersten Moleküle geben zusammen 9060°, die 4 letzten 9780°.

Da die Wärmetönung des 2. Wassermoleküls ziemlich genau in der Mitte zwischen derjenigen des 1. und des 3. Moleküls liegt, und es demnach möglich wäre, dass die erste Hälfte des zweiten Wassermoleküls mit der Wärmetönung $^1/_2 . 5260^c$ und die zweite Hälfte mit $^1/_2 . 2460^c$ aufgenommen werde, oder, mit anderen Worten, dass ein Salz mit $^3/_2$ Mol. Wasser existire, so untersuchte ich die Lösungswärme eines Salzes mit etwa diesem Wassergehalt, nämlich mit $1{,}475\,H_2O$; das Resultat war folgendes:

No.	m	s	s+p	t_1	t_2	r
1-45	$Sr Cl_2 + 1{,}475\,H_2O$	$^1/_{12}$	606	18,200	18,747	+ 3977°
1446				17,895	18,445	+ 4000

Die Lösungswärme dieses Salzes ist demnach 3989°. Wäre die Wärmetönung bei der Aufnahme der ersten

Hälfte des zweiten Wassermoleküls $^1/_2 . 5260°$, so müsste die Lösungswärme 3382° betragen; ist sie dagegen $^1/_2 . 3803°$, so wird die Lösungswärme 4074°, welche mit dem gefundenen Werthe 3989° sehr nahe übereinstimmt, während der erste Werth sich um 607° entfernen würde. Es folgt daraus, dass keine Verbindung mit $^3/_2$ Mol. Wasser existirt, und dass die Wärmetönung bei der Aufnahme des 2. Wassermoleküls den oben gefundenen Werth habe. Die grössere Wärmetönung der beiden ersten Wassermoleküle stimmt mit der von mir früher (Pogg. Ann. Jubelbd. S. 135) ausgesprochenen und näher begründeten Meinung, dass das normale chlorwasserstoffsaure Salz $SrCl_2 . 2H_2O$ ist, indem die Chlorwasserstoffsäure als ein Anhydrid der Säure $HO . ClH_3$ zu betrachten ist.

17. Chlorcalcium, $CaCl_2 + 6H_2O$.

Das Chlorcalcium ist bedeutend schwieriger zu untersuchen als das Chlorstrontium; es lässt sich schwieriger entwässern, die partiell entwässerten Salze sind sehr hygroskopisch und die Wasserbestimmung kann nicht mit derselben Schärfe, wie beim Chlorstrontium durchgeführt werden. Aus meinen früher mitgetheilten Versuchen No. 942—949 ist die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes bekannt; sie beträgt bezugsweise 17410° und —4340°. Die Versuche mit partiell entwässerten Salzen sind in der folgenden Tafel enthalten:

No.	m	s	a+p	t_1	t_2	r
1447	$CaCl_2 . 1{,}67\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	16,460	17,950	10836°
1448				16,755	18,235	10763
1449	$CaCl_2 . 1{,}98\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	16,755	18,140	10072
1450				16,925	18,300	10000
1451	$CaCl_2 . 2{,}75\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	18,555	19,610	6945
1452				18,550	19,500	6908
1453	$CaCl_2 . 3{,}49\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	15,110	16,627	8759
1454				18,075	18,590	3745
1455	$CaCl_2 . 3{,}76\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	16,810	17,220	2982
1456				16,883	17,240	2960

Eine graphische Darstellung der Resultate zeigt, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der 4 ersten Wassermoleküle annähernd proportional mit der Wassermenge ist, dass aber das 5. und 6. Wassermolekül mit geringerer Wärmetönung aufgenommen werden. Es lässt sich wenigstens annähernd die Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Wassetmoleküle folgendermaassen ausdrücken:

$$21750^{c} = 4 \cdot 3850^{c} + 2 \cdot 3175^{c}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe der Lösungswerthe mit den durch den Versuch gefundenen verglichen, zeigen folgende Differenzen:

n	Lösungswärme des Salzes $CaCl_2 \cdot nH_2O$.		
	Versuch.	Berechn.	Differenz.
1,67	10800°	10979°	— 179°
1)8	10036	9785	+ 251
2,75	6927	6820	+ 107
3,49	3752	3970	— 218
3,76	2970	2900	+ 70

Die Differenzen sind freilich ziemlich gross, aber doch wohl nicht höher, als zu erwarten, wegen der Schwierigkeit, welche dieses Salz der Untersuchung entgegenstellt.

18. Chlorbarium, $BaCl_2 + 2H_2O$.

Das Chlorbarium krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, und es ist demnach nur die Frage zu beantworten, ob beide Moleküle mit gleicher Wärmetönung aufgenommen werden. Das Salz wurde deshalb entwässert, bis es nur etwa 1 Mol. Wasser enthielt, und dann untersucht. Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte Salze gaben folgende Resultate:

No.	m	s	a+p	t_1	t_2	r
1457	$BaCl_2 + 1{,}002\,H_2O$	1/12	606	18,360	18,220	— 1018°
1458				18,330	18,180	— 1091
1459	$BaCl_2 + 0{,}941\,H_2O$	1/12	606	19,010	18,875	— 982
1460				18,985	18,855	— 945

Nach meinen Versuchen No. 959—964 ist die Lösungswärme des wasserfreien und 2-fach gewässerten Salzes bekannt, bezugsweise + 2070° und — 4930°. Aus den Versuchen No. 1452—1460 erhält man die Lösungswärme des Salzes mit 0,9715 Mol. Wasser gleich — 1009° und die Wärmetönung bei der Aufnahme

des 1. Mol. 3170°
„ 2. „ 3830.

Für die beiden untersuchten Wasserverbindungen würde dann die berechnete Lösungswärme — 1106° und — 913° sein, während gefunden — 1055° und — 960°; die Abweichungen betragen nur + 51 und — 47°. Es ist demnach festgestellt, dass die beiden Wassermoleküle des Chlorbariums mit ungleich grosser Wärmetönung gebunden werden, nämlich.

n	Lösungswärme d. Salzes $BaCl^2 + n H^2O$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	+ 2070°	—
1	— 1100	3170°
2	— 4930	3830

Wie beim Chlorstrontium sind auch beim Chlorbarium die beiden ersten Wassermoleküle mit ungleich grosser Wärmetönung gebunden:

	Chlorstrontium.	Chlorbarium.
1. Mol.	5260°	3170°
2. „	3800	3830

und zwar ist die Wärmetönung gleich gross für das zweite Wassermolekül, während das erste beim Chlorstrontium mit bedeutend stärkerer Wärmetönung, als beim Chlorbarium gebunden wird. Auffallend ist es, dass die für das letzte Salz gefundenen Constanten gleich denjenigen sind, welche wir oben für Chlorcalcium fanden.

19. Bromstrontium, $SrBr_2 + 6H_2O$.

Die Untersuchung über dieses Salz ist ganz wie die vorhergehenden ausgeführt, nur fordert die grosse Zer-

fliesslichkeit desselben eine besondere Vorsicht bei der Arbeit. Die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes ist nach meinen Versuchen No. 954—958 bezugsweise 16110° und — 7200°; diejenige der übrigen Hydrate folgt aus nachstehenden Versuchen:

No.	m	s . m	a + p	t_1	t_2	r
1461	$SrBr_2 + 1{,}18\ H_2O$	39,63	606	17,800	20,090	9420°
1462		29,45	606	17,728	19,440	9476
1463	$SrBr_2 + 1{,}87\ H_2O$	26,95	606	17,350	18,405	6694
1464		19,68	606	17,745	18,510	6664
1465	$SrBr_2 + 2{,}69\ H_2O$	28,64	606	17,512	18,140	3967
1466		27,17	606	17,490	18,085	3962
1467	$SrBr_2 + 3{,}87\ H_2O$	27,95	606	18,840	18,900	417
1468		35,95	606	18,800	18,862	341
1469	$SrBr_2 + 5{,}01\ H_2O$	31,74	606	17,540	17,040	— 3267
1470		30,88	606	18,150	17,670	— 3224

Die Spalte s . m enthält das Gewicht des gelösten Salzes in Grammen; die Spalte a + p den Wasserwerth des gefüllten Calorimeters. Die Berechnung der Wärmetönung pro Molekül geschieht dann nach der Formel

$$r = -\frac{m}{m \cdot s}(a + p + q)(t_2 - t_1),$$

indem m das Moleculargewicht des Salzes und q das in der abgewogenen Quantität Salz enthaltene Wasser bezeichnet.

Eine nähere Betrachtung der directen Resultate führt zu folgenden Werthen für die Lösungswärme der Salze mit einer ganzen Anzahl Wassermoleküle.

n	Lösungswärme d. Salzes $SrBr_2 . n\ H_2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.
0	16110°	—
1	9960	6150°
2	6160	3800
3	3060	3100
4	— 40	3100
5	— 3200	3160
6	— 7200	4000

Die Uebereinstimmung der nach diesen Grössen berechneten Lösungswärme mit der direct gefundenen geht aus der folgenden Tafel hervor:

n	Lösungswärme des Salzes $Sr\,Br_2 . n\,H_2O$.		
	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
0	16110^c	16110^c	0
1,13	9448	9466	— 18^c
1,87	6679	6654	+ 25
2,69	3965	4021	— 56
3,87	379	363	+ 16
5,01	— 3245	— 3240	— 5
6,00	— 7200	— 7200	0

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle erinnert an diejenige, welche wir beim Chlorstrontium bemerkt haben, nur dass die Wärmetönung im Ganzen beim Bromstrontium grösser ist. Das erste Molekül giebt 6150 gegen 5260^c beim Chlorstrontium, das zweite genau denselben Werth wie bei diesem und beim Chlorbarium beobachtet, nämlich 3800^c. Das dritte und vierte Mol. geben eine gleich grosse Wärmetönung, 3100^c; dagegen trennt das Bromstrontium sich vom Chlorstrontium dadurch, dass bei diesen das fünfte und sechste Mol. gleiche Wärmetönung geben, während beim Bromstrontium das sechste eine grössere Wärmetönung als das fünfte giebt.

20. Chlormagnesium, $Mg\,Cl_2 + 6\,H_2O$.

Das Chlormagnesium bietet der Untersuchung besondere Schwierigkeiten dar, weil es beim Entwässern leicht zersetzt wird, indem Chlorwasserstoff entweicht. Selbst bei einer Temperatur von nur 120° lässt sich die Entwässerung ohne Verlust an Chlorwasserstoff nur bis auf 3 Mol. fortsetzen. Die Versuche umfassen demnach nur das Intervall von 3 bis 6 Mol. Wasser, und hieran schliessen sich meine früheren Versuche, No. 663—668 und 1001—2, über die Lösungswärme des wasserfreien und des 6-fach gewässerten Salzes.

No.	m	s	a+p	t_1	t_2	r
1471	$MgCl^2 + 3{,}05\ H_2O$	1/12	606	16,650	18,690	14835°
1472				16,670	18,720	14907
1473	$MgCl^2 + 4{,}51\ H_2O$	1/12	606	17,380	18,485	8309
1474				16,200	17,345	8826
1475	$MgCl^2 + 4{,}61\ H_2O$	1/12	606	18,350	19,420	7781
1476	$MgCl^2 + 5{,}05\ H_2O$	1/12	606	16,752	17,602	6181

Eine graphische Untersuchung dieser Resultate zeigt, dass das 5. und 6. Wassermolekül mit fast gleicher Wärmetönung aufgenommen werden, durchschnittlich 3520°. Da die Lösungswärme des 6-fach gewässerten Salzes 2950° beträgt, so muss die Lösungswärme für die untersuchten Hydrate den folgenden Werth erhalten, wenn die Hydratationswärme 3520° beträgt.

u	Lösungswärme des Salzes $MgCl_2 + u\ H_2O$.		
	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
4,61	8360°	8190°	+ 170°
4,61	7781	7838	— 57
5,05	6181	6291	— 110

Die Abweichungen sind freilich nicht geringe, aber bei der Schwierigkeit der Untersuchung ist wohl keine grössere Uebereinstimmung zu erwarten. Für eine ganze Anzahl Wassermoleküle würde man folgende Werthe erhalten:

n	Lösungswärme d. Salzes $MgCl_2 + n\ H_2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des u-ten Wassermoleküls.	
0	35920°	—	
3	15190	1. + 2. + 3.	20730°
4	9990	4.	5200
5	6470	5.	3520
6	2950	6.	3520

Während die Wärmetönung der beiden letzten Wassermoleküle nur 3520° beträgt, ist sie dagegen für das 4. schon

5200° und noch bedeutend höher für die ersten drei Moleküle. Die Aufnahme sämmtlicher 6 Mol. ist von einer Wärmetönung von 32970° oder durchschnittlich für 1 Mol. Wasser 5495°; es ist dieses die grösste Wärmetönung, welche ich bis jetzt für solche Reactionen gefunden habe; der grösste Theil fällt auf die ersten Wassermoleküle, und die Wärmetönung bei der Aufnahme des 1. Wassermoleküls muss deshalb sehr bedeutend sein; approximativ habe ich 10000° gefunden, genau lässt sie sich wegen der Zersetzung des Salzes nicht messen.

B. Zusammensetzung und Discussion der Resultate.

In dem vorhergehenden Abschnitte habe ich die directen Resultate der experimentellen Untersuchung mitgetheilt, und werde jetzt versuchen, einige allgemeine Schlüsse aus den gewonnenen Resultaten zu ziehen.

Die experimentelle Untersuchung ist bedeutend umfangreicher geworden, als ich es anfangs erwartete; denn es zeigte sich bald, dass die Phänomene der Bindung des Hydrat- oder Krystallisationswassers der Salze weit verwickelterer Art sind, als man erwarten sollte.

Zur Lösung der Aufgabe, die Wärmetönung bei der Aufnahme der Wassermoleküle zu bestimmen, war es in der Mehrzahl von Fällen nothwendig, die Wärmetönung für jedes einzelne Wassermolekül zu bestimmen; denn es zeigte sich bald, dass unerwartete Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle hervortraten, und selbst bei Salzen mit geringem Wassergehalt war die Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle weit von der mittleren Wärmetönung sämmtlicher Moleküle entfernt.

Ich habe 40 wasserhaltige Salze untersucht; die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme des Wassers habe ich in der folgenden Tafel zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Formel des fraglichen Salzes, die zweite

die Anzahl Wassermoleküle, welche das krystallisirte Salz enthält, und die dritte Spalte die mittlere Wärmetönung für 1 Mol. Wasser. Wird diese Grösse mit der Anzahl von Wassermolekülen multiplicirt, so erhält man die ganze Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallisationswassers. Die Salze sind nach der Grösse der mittleren Wärmetönung geordnet; die Temperatur ist etwa 18°.

Salz.	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmetönung b. d. Aufnahme eines Wassermoleküls.	Salz.	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmetönung b. d. Aufnahme eines Wassermoleküls.
$MgCl_2$	6	5495°	$PtNa_2Cl_6$	6	3195°
K_2CO_3	3/2	4580	$Na_2S_2O_6$	2	3140
$BaBr_2$	2	4555	$SrCl_2$	6	3107
$CaBr_2$	6	4267	$PtNa_2Br_6$	6	3090
$SrBr_2$	6	3885	$AuCl_3$	2	3070
$CuK_2(SO_4)_2$	6	3828	$CdSO_4$	8/3	3080
$FeCl_3$	4	3788	$SnCl_2$	2	2900
$CuSO_4$	5	3710	CaN_2O_6	4	2800
$CaCl_2$	6	3628	$MnSO_4$	5	2750
$MnCl_2$	4	3618	Li_2SO_4	1	2640
$MgSO_4$	7	3583	NaJ	2	2615
$CoCl_2$	6	3532	JO_3H	1	2550
$BaCl_2$	2	3500	Na_2HPO_4	12	2372
$CuCl_2$	2	3455	$Na_4P_2O_7$	10	2352
$MgK_2(SO_4)_2$	6	3437	$NaBr$	2	2260
$NiCl_2$	6	3388	Na_2CO_3	10	2180
$ZnK_2(SO_4)_2$	6	3302	Na_2SO_4	10	1922
$ZnSO_4$	7	3242	SrN_2O_6	4	1920
$C_2H_2O_4$	2	3210	$CdBr_2$	4	1932
$MnK_2(SO_4)_2$	4	3204	$CdCl_2$	2	1125

Die mittlere Wärmetönung ist demnach sehr verschieden gross; den höchsten Werth zeigt das Chlormagnesium, 5495°, den kleinsten das Chlorcadmium, 1125°. Mit Ausnahme der letzten Grösse ist die Wärmetönung stets grösser als die latente Wärme des Eises.

Von diesen Salzen habe ich 20 Stück näher untersucht, d. h. ausser der mittleren Wärmetönung auch die-

jenige der einzelnen Wassermoleküle gemessen; aber nur bei einem einzigen dieser Salze zeigte die Untersuchung, dass sämmtliche Wassermoleküle denselben Werth haben, d. h. mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden.

Am einfachsten scheinen die Phänomene der Wasserverbindung in den Salzen mit einer geraden Anzahl Wassermolekülen, verwickelter dagegen, wenn die Anzahl eine ungerade ist.

Ich werde nun die untersuchten Salze gruppenweise nach ihrem Wassergehalt näher betrachten.

1. Salze mit 10 oder 12 Molekülen Wasser.

Die Untersuchung umfasst vier Salze dieser Gruppe, nämlich:

$$Na_2HPO_4 + 12H_2O$$
$$Na_4P_2O_7 + 10H_2O$$
$$Na_2SO_4 + 10H_2O$$
$$Na_2CO_3 + 10H_2O.$$

Das pyrophosphorsaure Natron ist das einzige der untersuchten Salze, dessen Wassermoleküle alle mit derselben Wärmetönung gebunden werden; die Wärmetönung für jedes Molekül beträgt 2352°.

Das $^2/_3$-orthophosphorsaure Natron, $Na_2HPO_4 . 12H_2O$, schliesst sich dem vorhergehenden Salze am nächsten an; die mittlere Wärmetönung der Wassermoleküle ist 2372°, also fast dieselbe wie für das pyrophosphorsaure Natron; aber die 12 Mol. Wasser sind nicht alle mit derselben Wärmetönung gebunden, indem die beiden ersten eine grössere Wärmetönung geben als die 10 letzten. Das Salz $Na_2HPO_4 + 2H_2O$, welches durch directe Addition der Bestandtheile der Säuren und der Basis, H_3PO_4 und 2 NaOH, entstehen kann, hält seine 2 Mol. Wasser mit stärkerer Wärmetönung gebunden als diejenige, mit welcher die ferneren Wassermoleküle aufgenommen werden. Dieses Salz scheint sich bei der Concentration des geschmolzenen 12-fach gewässerten Salzes auszuscheiden.

Die Wärmetönung beträgt für diese 2 Mol. 6030°, durchschnittlich für jedes Molekül 3015°, während die 10 nächsten Moleküle nur eine Wärmetönung von 2244° pro Molekül zeigen. Beachtenswerth ist es, dass das 7-fach gewässerte Salz, welches bei Abkühlung des geschmolzenen 12-fach gewässerten Salzes krystallisirt, nicht durch eine besondere Wärmetönung angegeben wird. Es liegt bezüglich seiner Wassermenge und seiner Lösungswärme gerade in der Mitte zwischen dem 2-fach und dem 12-fach gewässerten Salze.

Das 10-fach gewässerte schwefelsaure Natron schliesst sich diesen beiden Salzen an, doch ist die Wärmetönung bei der Aufnahme des Wassers bedeutend geringer, durchschnittlich 1922° pro Molekül Wasser. Bei diesem Salze wird das 1. Molekül mit grösserer Wärmetönung gebunden als die folgenden 9 Moleküle; für das erste beträgt die Wärmetönung 2360°, für jedes der 9 folgenden 1873°. Das 1. Wassermolekül des schwefelsauren Natrons wird demnach mit derselben Wärmetönung gebunden, wie jedes der 10 Moleküle des pyrophosphorsauren Natrons. Das Salz $Na_2SO_4.H_2O$ bildet sich beim Erhitzen einer bei 30° concentrirten Lösung des 10-fach gewässerten Salzes; es ist gewöhnlich als wasserfrei angenommen worden.

Das 10-fach gewässerte kohlensaure Natron bietet eine grössere Verschiedenheit in der Bindung der Wassermoleküle dar, und die Untersuchung wurde auf alle 10 Hydrate ausgedehnt. Die Wärmetönung beträgt

für das	1.	Wassermolekül		3382°
„ „	2.		„	2234
„ „	3. u. 4.		„	2.2129
„ „	5. u. 6.		„	2.2076
„ „	7. u. 8.		„	2.2118
„ „	9. u. 10.		„	2.1764.

Das erste Wassermolekül wird mit starker Wärmetönung. 3382°, aufgenommen, das zweite mit bedeutend

geringerer, 2234°; dann kommen 6 Moleküle, vom 3. bis zum 8., welche mit derselben Wärmetönung aufgenommen werden, durchschnittlich 2109°, und endlich zeigen das 9. und 10. Molekül eine noch geringere Wärmetönung, nämlich 1764°.

Das einfach gewässerte Salz bildet sich beim Verwittern der anderen Salze an trockner Luft; das zweifach gewässerte Salz ist dasjenige Salz, welches sich beim Einsieden einer concentrirten Lösung oder des geschmolzenen 10-fach gewässerten Salzes ausscheidet; gewöhnlich wird es als einfach gewässertes angesehen, die Analyse giebt aber 2 Mol. Wasser. Ein Salz mit 8 Mol. Wasser ist nicht bekannt, wird aber wahrscheinlich sich darstellen lassen, denn vom 3. bis zum 8. Mol. ist die Bindungswärme der Wassermoleküle constant, während sie vom 9. an geringer wird.

Oben habe ich die Wärmetönung für je 2 Moleküle Wasser gegeben; für die einzelnen Wassermoleküle zwischen dem 3. und 8. wurden folgende Werthe gefunden (siehe A, 5):

3.	4.	5.	6.	7.	8. Molekül.
2109	2109	2436	1782	2349	1869
4218		4218		4218	

Die Summe der Wärmetönung ist für je 2 Mol. gleich gross, aber das 5. und 7. geben eine grössere, das 6. und 8. eine geringere Wärmetönung als die durchschnittliche. Die Ursache ist die Existenz der Salze mit 5 und 7 Mol. Wasser, welche Salze sich bilden, sobald der Wassergehalt diesen entspricht.

Die Hydratationswärme der 4 besprochenen Salze lässt sich demnach folgendermaassen zusammenstellen:

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	$Na_2HPO_4.12H_2O$	$Na_4P_2O_7.10H_2O$	$Na_2SO_4.10H_2O$	$Na_2CO_3.10H_2O$	
1	2.3015°		2360°	3382°	
2				2284	
3				2109	4218
4				2109	
5		10.2352°		2436	4218
6			9.1873	1782	
7	10.2244			2349	4218
8				1869	
9				1764	
10				1764	
11		—	—	—	
12		—	—	—	
Sa.	28470°	23520°	19220°	21800°	

Die Lösungswärme der wasserfreien Salze ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$(Na^2HPO^4, Aq) = 2.3015^c + 10.2244^c - 22830^c$
$(Na^4P^2O^7, Aq) = 10.2352 - 11670^c$
$(Na^2SO^4, Aq) = 2360 + 9.1873 - 18760^c$
$(Na^2CO^3, Aq) = 3382 + 2284 + 6.2109 + 2.1764 - 16160^c.$

Das letzte Glied der Gleichungen ist die Lösungswärme des gewässerten Salzes, und die Formeln enthalten demnach alle Daten zur Angabe der Lösungswärme und der Hydratationswärme sämmtlicher Hydrate der Salze.

2. Salze mit 6, 4 und 2 Molekülen Wasser.

Die Untersuchung umfasst 10 Salze dieser Gruppe und zwar die folgenden:

$Na_2PtCl_6 + 6H_2O$
$K_2Mg(SO_4)_2 + 6H_2O$
$K_2Zn(SO_4)_2 + 6H_2O$
$K_2Cu(SO_4)_2 + 6H_2O$
$K_2Mn(SO_4)_2 + 4H_2O$
$SrCl_2 + 6H_2O$
$SrBr_2 + 6H_2O$
$CaCl_2 + 6H_2O$
$MgCl_2 + 6H_2O$
$BaCl_2 + 2H_2O.$

Die 5 ersten Salze, welche ein Alkalimetall enthalten, binden das Wasser in folgender Art: Die beiden ersten Moleküle werden mit starker Wärmetönung gebunden, und zwar ist die Wärmetönung für beide Moleküle gleich gross. Von den nächsten 4 Molekülen geben 2 und 2 gleich grosse Wärmetönung, aber geringer als die der beiden ersten.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	Na_2PtCl_6	$K_2Mg(SO_4)_2$	$K_2Zn(SO_4)_2$	$K_2Cu(SO_4)_2$	$K_2Mn(SO_4)_2$
1	2.4320°	2.4930°	2.3731°	2.5303°	2.4647°
2					
3	2.2540	2.2950	2.2728	2.2993	2.1760
4					
5	2.2725	2.2480	2.3445	2.3184	—
6					
Sa.	19170°	20620°	19808°	22970°	12820°

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der beiden ersten Moleküle ist demnach bedeutend grösser als diejenige, welche wir in der vorhergehenden Gruppe beobachteten, diejenige der übrigen Moleküle nähert sich dagegen diesen Werthen.

Die gleich grosse Wärmetönung zweier nach einander folgender Wassermoleküle zeigt, dass in diesen Salzen die Wassermoleküle paarweise auftreten, und dass der Bau der Moleküle diesen Salzen symmetrisch ist.

Es stimmt dieses auch mit der Erfahrung, dass wenigstens die Salze $K_2R(SO_4)_2$ mit 2, 4 und 6 Molekülen Wasser auftreten. Beim Mangan bildet sich das 4-fach gewässerte Salz bei gewöhnlicher Temperatur; beim Magnesium, Zink und Kupfer ist das 6-fach gewässerte das normale Salz, während die Salze mit geringerer Wassermenge sich erst bei höherer Temperatur bilden.

Die Lösungswärme dieser 5 Salze ist in der folgenden Tafel enthalten.

n	Lösungswärme der Salze				
	$Na_2 Pt Cl_6 + n H_2O$	$K_2 Mg (SO_4)_2 + n H_2O$	$K_2 Zn (SO_4)_2 + n H_2O$	$K_2 Cu (SO_4)_2 + n H_2O$	$K_2 Mn (SO_4)_2 + n H_2O$
0	8540°	10600°	7910°	9400°	6380°
2	— 100	740	446	— 1210	— 2910
4	— 5180	— 5160	— 5016	— 7200	— 6440
6	—10680	—10024	—11900	—13570	—

Die Wärmetönung bei der Verbindung des wasserfreien Magnesium-, resp. Zink-, Kupfer- oder Mangansulfats mit wasserfreiem Kaliumsulfat lässt sich in bekannter Art aus diesen Werthen und der Lösungswärme der Sulfate berechnen; man findet folgende Werthe:

$(Mg SO_4, K_2 SO_4) = 3300°$
$(Zn SO_4, K_2 SO_4) = 4145$
$(Cu SO_4, K_2 SO_4) = 24$
$(Mn SO_4, K_2 SO_4) = 990.$

Merkwürdig ist es, dass das Kalium-Kupfersulfat, dessen Bestandtheile sich mit der schwächsten Wärmetönung verbinden, doch dasjenige Salz ist, welches das Wasser mit der grössten Wärmetönung bindet und auch die grösste Beständigkeit zeigt.

Die Salze der zweiten Gruppe, die Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle, welche ebenfalls 6 und 2 Mol. Wasser enthalten, unterscheiden sich von den oben besprochenen dadurch, dass die beiden ersten Wassermoleküle nicht mit derselben Wärmetönung gebunden sind; d. h. die beiden ersten Wassermoleküle sind unsymmetrisch geordnet im Molekül zugegen. Der Unterschied in der Wärmetönung kann ziemlich bedeutend sein, z. B.:

	$Ba Cl_2$	$Sr Cl_2$	$Sr Br_2$
1. Molekül	3170°	5260°	6150°
2. „	3830	3800	3800

Während die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Moleküls bei diesen drei Salzen von 3170 bis 6150° variirt, ist die Wärmetönung für das zweite Wasser-

molekül constant, 3800°. Dadurch wird die Wärmetönung des 2. Moleküls grösser als diejenige des 1. beim Chlorbarium, aber geringer bei den beiden anderen Salzen. Es war mir auffallend, dass die beiden Wassermoleküle des Chlorbariums — und mehr als 2 Mol. werden bekanntlich nicht aufgenommen — nicht denselben Werth haben; durch meine Versuche ist es aber völlig bewiesen, dass ein bedeutender Unterschied existirt.

In einer besonderen Abhandlung: „Ueber die Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsauren Salze“ (Pogg. Ann. Jubelbd. S. 135) habe ich zu beweisen versucht, dass die wasserhaltigen chlorwasserstoffsauren Salze sich als Salze einer Säure, $ClH + H_2O$ oder $HO\text{-}ClH_2$, herausstellen. Das eigenthümliche Verhalten der ersten Wassermoleküle möchte auch eine Stütze für diese Hypothese sein.

Die letzten 4 Wassermoleküle dieser Haloidverbindungen gruppiren sich 2 und 2 mit gleicher Wärmetönung; nur das 5. und 6. Mol. des Strontiumbromids scheint eine Ausnahme zu bilden. In der folgenden Tafel ist die Hydratationswärme dieser Verbindungen zusammengestellt.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	$SrCl_2 . 6H_2O$	$SrBr_2 . 6H_2O$	$CaCl_2 . 6H_2O$	$BaCl_2 . 2H_2O$	$MgCl_2 . 6H_2O$
1	5260°	6150°		3170°	
2	3800	3800	4. 3850°	3830	30780°
3	2. 2460	2. 3100		—	
4				—	5200
5	2. 2330	3160	2. 3175	—	2. 3520
6		4000		—	
Sa.	18640°	23310°	21450°	7000°	32970°

Bei dem Chlorstrontium ist demnach die Wärmetönung fast gleich gross für die 4 letzten Wassermoleküle; bei dem Bromstrontium scheint das 6. Mol. eine abweichende Wärmetönung zu geben; bei dem Chlorcalcium geben die

4 ersten Mol. annähernd dieselbe Wärmetönung und zwar diejenige, welche ich für die anderen Salze beim 2. Mol. beobachtet habe; beim Chlormagnesium geben die beiden letzten Moleküle gleich grosse Wärmetönung; wegen der Zersetzung beim Entwässern des Salzes konnte die Vertheilung der 20780° der ersten 3 Mol. Wasser auf die einzelnen Moleküle nicht genau gemessen werden.

3. Salze mit 7 und 5 Wassermolekülen.

Die bis jetzt besprochenen Salze haben eine gerade Anzahl Wassermoleküle, die folgenden dagegen eine ungerade. Es scheint, dass bei den letzten eine geringere Regelmässigkeit zugezogen ist. Die untersuchten Salze sind:

$$MgSO_4 . 7H_2O$$
$$ZnSO_4 . 7H_2O$$
$$CuSO_4 . 5H_2O$$
$$MnSO_4 . 5H_2O.$$

Die Untersuchung wurde mit aller Schärfe durchgeführt, um die grösstmöglichste Sicherheit der Resultate zu erlangen. In der folgenden Tafel ist die Lösungswärme der einzelnen Hydrate zusammengestellt.

n	Lösungswärme der Salze			
	$MgSO_4 . nH_2O$	$ZnSO_4 . nH_2O$	$CuSO_4 . nH_2O$	$MnSO_4 . nH_2O$
0	20280°	18430°	15900°	18790°
1	13800	9950	9840	7800
2	11000	7600	6090	6200
3	7600	5260	2840	4220
4	4200	3510	660	2240
5	2080	1380	— 2750	40
6	— 140	— 840	—	—
7	— 3800	— 4260	—	—

Aus diesen Grössen berechnet man die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle. Die Werthe sind in der folgenden Tafel enthalten.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
1	6980°	5990°	8480°	6460°
2	2300	1600	} 2.2346	2.3250
3	} 2.3400	} 2.1980		
4			1745	2180
5	} 2.2170	2200	} 2.2178	3410
6		—		—
7	3660	—	8417	—
Sa.	24080°	13750°	22690°	18550°

Nach älteren Versuchen von Favre war es bekannt, dass das erste Wassermolekül eine starke Wärmetönung giebt; der absolute Werth ist aber für die 3 Salze zu hoch geschätzt, nämlich bezugsweise 9310, 5740, 9960 und 6830°; für das Magnesiumsalz, wo die Abweichung 2330° beträgt, liegt die Ursache in einer unrichtigen Bestimmung der Lösungswärme des einfach gewässerten Salzes (siehe oben).

Die in der Tafel enthaltenen Werthe lassen sich in Worten folgendermaassen ausdrücken:

a) Die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermoleküls ist für die Sulfate der Magnesiareihe sehr bedeutend und grösser als diejenige der anderen Moleküle; am grössten ist sie für das Zinksulfat, 8480°.

b) Die Wärmetönung bei der Aufnahme des letzten, resp. 7. oder 5. Moleküls ist die nächstgrösste, welche bei dem fraglichen Salze beobachtet wird.

c) Die übrigen Wassermoleküle gruppiren sich 2 und 2 mit gleicher Wärmetönung, und es enthalten demnach die 7-fach gewässerten Salze 2 solche Paare, die 5-fach gewässerten dagegen nur 1 Paar.

d) Das Mangansalz schliesst sich am nächsten dem Magnesiumsalz, das Kupfersalz dagegen dem Zinksalz an, wenn man die Lage der paaren Wassermoleküle berücksichtigt. Der Unterschied zwischen dem Magnesium- und

dem Zinksalze scheint wesentlich nur bei dem 3. und 4. Wassermolekül hervorzutreten, denn das 2., 5., 6. und 7. Molekül giebt bei den Salzen die gleiche Wärmetönung.

e) Die Constitution der Sulfate der Magnesiumgruppe ist ganz von derjenigen der entsprechenden Doppelsulfate verschieden; es geht dieses schon daraus hervor, dass bei jenen nur das erste, bei diesen aber die beiden ersten Wassermoleküle eine grosse, und zwar gleich grosse Wärmetönung geben.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die absolute Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle bei verschiedenen Salzen oft dieselbe Grösse hat. In der oben stehenden Tafel tritt dieses deutlich hervor; man findet:

für $MgSO_4$	2.3400° / 3600	2300°	2.2170°
„ $ZnSO_4$	3417	2.2346	2.2178
„ $CaSO_4$	3400 / 2.3250	„	2180
„ $MnSO_4$	„	„	2200
Durchschnittl.	3393°	2331°	2179°

Auch bei anderen Salzen trifft man dieselben Werthe; z. B. 3382° für das 1. Wassermolekül des kohlensauren Natrons; 2352° für sämmtliche Moleküle des pyrophosphorsauren Natrons; 2330° für das 5. und 6. Mol. des Chlorstrontiums u. s. w.

4. Schwefelsaures Cadmiumoxyd und kohlensaures Kali.

Die Wassermenge des ersten Salzes beträgt $^8/_3$, diejenige des letzteren $^3/_2$ Moleküle, oder richtiger: 3 Mol. des Cadmiumsulfats und 2 Mol. des Kaliumcarbonats verbinden sich bezugsweise mit 8 und 3 Mol. Wasser.

Für das Cadmiumsalz habe ich die Lösungswärme des wasserfreien Salzes und der Salze mit 1 und $^8/_3$ Mol. Wasser gemessen.

	Lösungswärme.
$CdSO_4$	+ 10740^c
$CdSO_4 . H_2O$	6050
$CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$	2660

Das erste Molekül Wasser wird demnach mit einer Wärmetönung von 4690^c gebunden; die übrigen $^5/_8$ Mol. dagegen nur mit 2034^c pro Molekül. Es schliesst sich das Cadmiumsulfat demnach anscheinend den oben besprochenen Sulfaten an, indem das erste Wassermolekül stärker gebunden ist als die übrigen. Möglicherweise ist die Sachlage aber eine andere; denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass die 8 Moleküle des Cadmiumsulfats sich in anderer Art gruppiren, nämlich 2 und 2; die Sache verdient eine specielle Untersuchung.

Das kohlensaure Kali verhält sich anders; die 3 Mol. Wasser des Salzes $2K_2CO_3 + 3H_2O$ scheinen mit derselben Wärmetönung gebunden zu sein; denn die Lösungswärme ist:

	Lösungswärme.	Differenz.
für $2K_2CO_3 + 3H_2O$	— 760^c	9320^c
„ $2K_2CO_3 + H_2O$	+ 8560	4420
„ $2K_2CO_3$	+12980	

Die Wärmetönung des ersten Moleküls ist demnach 4420^c, diejenige der beiden nächsten 2.4660^c. Es ist merkwürdig, dass das Kalisalz keine grössere Wassermenge als $^3/_2$ Mol. zu binden vermag, da die Wärmetönung bei der Aufnahme des letzten Wassermoleküls doch auf eine grosse Affinität zum Wasser deutet.

Schliesslich werde ich die Wärmephänomene bei der Lösung der Salze in Wasser in Formeln zusammenstellen, aus welchen sowohl die Lösungswärme der wasserfreien, als gewässerten Salze, so wie auch die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle hervorgeht. Ein Beispiel wird die Art der Benutzung dieser Hydratationsformeln erklären; z. B.

$(Na^2\,Pt\,Cl^6, Aq) = 2.4320 + 2.2540 + 2.2725 - 10630^c.$

Die Formel giebt die Lösungswärme des wasserfreien Natriumplatinchlorids, indem sie erstens die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle enthält; die 6 Mol. Wasser geben demnach 2 und 2 gleich grosse Wärmetönung, nämlich das 1. und 2. 4320°, das 3. und 4. 2540°, das 5. und 6. 2725°. Die totale Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Mol. Wasser ist demnach:

$$2.4320 + 2.2540 + 2.2725 = 19170^c.$$

Zweitens enthält die Formel die Lösungswärme des Salzes mit Maximum an Wassergehalt, hier 6 Moleküle; dieser Werth bildet das letzte Glied der Formel, d. h. — 10630°.

Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist die Summe sämmtlicher Glieder der Formel, d. h.

$$19170 - 10630 = 8540^c.$$

Die Lösungswärme der theilweise entwässerten Salze ist demnach die Summe der entsprechenden Glieder, z. B.

$(Na^2\,Pt\,Cl^6 . 2\,H^2O, Aq) = 2.2540 + 2.2725 - 10630^c$
$(Na^2\,Pt\,Cl^6 . 4\,H^2O, Aq) = 2.2725 - 10630.$

In dieser Weise werden die vielen speciellen Werthe in einer kurzen Formel zusammengedrängt. Die folgende Tafel enthält nun die Wärmetönung derjenigen Salze, für welche ich die Bindungswärme der einzelnen Wassermoleküle gemessen habe.

Hydratationsformeln der näher untersuchten Salze.

$(Na^4\,P^2O^7, Aq) = 10.2352 - 11670^c$
$(Na^2HPO^4, Aq) = 2.3015 + 10.2244 - 22880^c$
$(Na^2SO^4, Aq) = 1.2360 + 9.1878 - 18760^c$
$(Na^2CO^3, Aq) = 1.3382 + 1.2234 + 6.2109 + 2.1764 - 16160^c$
$(MgSO^4, Aq) = 1.6980 + 1.2250 + 2.3405 + 2.2170 + 1.3700 - 3800^c$
$(MnSO^4, Aq) = 1.5990 + 1.1600 + 2.1980 + 1.2200 + 40^c$
$(ZnSO^4, Aq) = 1.8484 + 2.2346 + 1.1745 + 2.2178 + 1.3417 - 4260^c$

$(Cu SO^4, Aq)$	$= 1^n.6460 + 2.3250 + 1.2180 + 1.8410 - 2750^c$
$(Cd SO^4, Aq)$	$= 1.4690 + {}^5/_3.2084 + 2660^c$
$(K^2 Mg S^2 O^8, Aq)$	$= 2.4980 + 2.2950 + 2.2430 - 10020^c$
$(K^2 Zn S^2 O^8, Aq)$	$= 2.3731 + 2.2728 + 2.3445 - 11900^c$
$(K^2 Co S^2 O^8, Aq)$	$= 2.5303 + 2.2998 + 2.3186 - 18570^c$
$(K^2 Mn S^2 O^8, Aq)$	$= 2.4647 + 2.1760 - 6435^c$
$(Na^2 Pt Cl^6, Aq)$	$= 2.4320 + 2.2540 + 2.2725 - 10630^c$
$(Sr Cl^2, Aq)$	$= 1.5260 + 1.3800 + 2.2460 + 2.2380 - 7500^c$
$(Sr Br^2, Aq)$	$= 1.6150 + 1.3800 + 3.3120 + 1.4000 - 7200^c$
$(Ba Cl^2, Aq)$	$= 1.3170 + 1.3880 - 4930^c$
$(Ca Cl^2, Aq)$	$= 4.3850 + 2.3175 - 4340^c$
$(Mg Cl^2, Aq)$	$= 20730^1) + 1.5200 + 2.3520 + 2950^c$
$(K^2 CO^3, Aq)$	$= {}^1/_2.4420 + 1.4680 - 380^c$.

Ausser diesen Salzen habe ich etwa 20 andere wasserhaltige Salze untersucht, aber für diese nur die totale Hydratationswärme gemessen, nicht diejenige der einzelnen Wassermoleküle; die Resultate habe ich schon oben mitgetheilt.

Ein Blick auf die letzte Tafel zeigt, dass die Wassermoleküle sehr oft paarweise mit derselben Wärmetönung auftreten; es deutet dieses Verhalten darauf hin, dass diese Wassermoleküle symmetrisch im Molekül des Salzes gelagert werden, oder, und vielleicht wahrscheinlicher, dass das Molekulargewicht des Wassers doppelt so hoch ist, wie dasjenige des Wasserdampfes.

Letztere Annahme würde zu einer höheren Valenz des Sauerstoffs als 2 führen, und in der That lässt die Existenz vieler wasserhaltiger Salze sich nicht mit der normalen Valenz des Sauerstoffs und anderer Körper vereinigen.

Aehnliche Betrachtungen wie diejenigen, welche vor Jahren zur Verdoppelung des Atomgewichts des Sauerstoffs führten, nämlich die paare Anzahl der Sauerstoffatome in den Molekularformeln, werden wahrscheinlich auch zu einer Verdoppelung des Wassermoleküls führen, denn in der grossen Mehrzahl der wasserhaltigen Salze ist die Anzahl der Moleküle des Krystallisationswassers eine gerade, z. B. 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18 und 24, während

---

1) Für die 3 ersten Wassermoleküle.

3, 5 und 7 Moleküle nur selten auftreten. Auch die hohe Condensationswärme des Wasserdampfes deutet auf eine Condension der Moleküle des Wasserdampfes beim Uebergang zum flüssigen Zustande.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1878.

Ueber Methyltaurin und die Bildung von Methyltaurocyamin und Taurocyamin;

von

Dr. Eugen Dittrich.

Im Jahre 1862 hat Kolbe[1]) das Taurin künstlich erzeugt und dadurch dessen Constitution als Amidoäthylschwefelsäure unzweifelhaft festgestellt. Er ging bei der Darstellung von der Chloräthylschwefelsäure aus, deren Silber- resp. Ammoniaksalz er mit gesättigter wässriger Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 100° erhitzte. Der Process verläuft hierbei nach folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}SO_2OAg}_{\text{Chloräthylschwefelsaures Silber}} + NH_3 = AgCl + \underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}SO_2OH}_{\text{Taurin}}$$

und

$$\underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}SO_2ONH_4}_{\text{Chloräthylschwefelsaures Ammoniak.}} + NH_3 = NH_4Cl + \underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}SO_2OH.}_{\text{Taurin.}}$$

Die Chloräthylschwefelsäure verhält sich also analog der Monochloressigsäure, welche, mit Ammoniak behandelt, Amidoessigsäure (Glycocoll) liefert.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 120, 33.

Nachdem Volhard[1]) durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure die Methylamidoessigsäure (Sarkosin) erhalten hat, ist es später Lindenberg[2]) gelungen, durch Behandlung von Monochlorpropionsäure mit Methylamin die Methylamidopropionsäure darzustellen.

Diese Thatsachen berechtigen zu der Annahme, dass auch die Chloräthylschwefelsäure sich in gleicher Weise gegen Methylamin verhalten werde, wie die Monochloressig- und Monochlorpropionsäure, d. h. dass sich durch Einwirkung von Methylamin auf Chloräthylschwefelsäure die Methylamidoäthylschwefelsäure, d. i. Methyltaurin bilden werde, Aethylschwefelsäure, welche statt des einen Radikalwasserstoffatomes Methylamid $\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}N\right)$ enthält. Der Process würde in diesem Falle analog der Bildung des Taurins durch folgende Gleichung symbolisch ausgedrückt werden:

$$\underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}SO_3OH}_{\text{Chloräthylschwefelsäure.}} + \begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\Big\}N = \underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\CH_3\\H\end{matrix}\Big\}N\,SO_3OH}_{\text{Methyltaurin.}} + HCl.$$

Ist es schon an und für sich lohnend, die Kenntniss der Abkömmlinge der Aethylschwefelsäure zu vervollständigen, so interessirte es mich besonders, weiter zu versuchen, ob sich das Methyltaurin mit Cyanamid zu einem, dem Kreatin analog zusammengesetzten Körper vereinige.

Erlenmayer[3]) fasst das Kreatin, gestützt auf die verschiedenen Zersetzungsweisen[4]) und auf die Volhard'sche Synthese desselben aus Cyanamid und Sarkosin, als Methyluramidessigsäure auf, als Essigsäure also, deren

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 123, 261.

[2]) Dies. Journ. [2] 12, 244.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 146, 258.

[4]) Bekanntlich spaltet sich das Kreatin beim Kochen mit Barytwasser in Sarkosin, Kohlensäure und Ammoniak, und bei Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Methylguanidin, Kohlensäure und Wasser.

eines Radikalwasserstoffatom durch das einwerthige Radikal des Methyluramin (Methylguanidin): $C_2H_7N_3 - H = C_2H_6N_3$ vertreten ist. Nach ihm wird also die Constitution des Kreatin durch die Formel $C\begin{matrix}H_2\\(C_2H_6N_3)\end{matrix}COOH$ veranschaulicht.

Volhard[1]) erhielt Kreatin dadurch, dass er ganz concentrirte alkoholische Lösungen von Sarkosin und Cyanamid längere Zeit im Wasserbade erhitzte. Die Bildung verläuft nach Erlenmeyer's Hypothese im Sinne der Gleichung:

$$\underbrace{C\begin{matrix}H_2\\CH_3\\H\end{matrix}\Big\}N\,COOH}_{\text{Sarkosin.}} + \underbrace{CN\,NH_2}_{\text{Cyanamid.}} = \underbrace{C\begin{matrix}H_2\\(C_2H_6N_3)\end{matrix}COOH.}_{\text{Kreatin.}}$$

Findet nun Einwirkung von Cyanamid auf Methyltaurin in diesem Sinne statt, so wird die Methylguanidin-Aethylschwefelsäure entstehen, eine Aethylschwefelsäure, deren eines Radikalwasserstoffatom durch das einwerthige Methylguanidinradikal ($C_2H_7N_3 - H = C_2H_6N_3$) substituirt ist. Der Process wird sich durch folgende Gleichung symbolisch darstellen lassen:

$$\underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\CH_3\\H\end{matrix}\Big\}N\,SO_3OH}_{\text{Methyltaurin.}} + \underbrace{CN\,NH_2}_{\text{Cyanamid.}} = \underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\(C_2H_6N_3)\end{matrix}SO_3OH.}_{\text{Methylguanidin-Aethylschwefelsäure.}}$$

Ad. Strecker[2]) hat die durch Vereinigung von Glycocoll und Cyanamid erhaltene Verbindung Glycocyamin genannt. Nach ihm wird also das Kreatin Methylglycocyamin und die durch Vereinigung von Methyltaurin und Cyanamid entstehende Methylguanidin-Aethylschwefelsäure Methyltaurocyamin genannt werden können.

Die vollkommene Unlöslichkeit des Taurins in Alkohol lässt erwarten, dass sich auch das homologe Methyltaurin

[1]) Zeitschrift Chem. 1869, S. 318.
[2]) Chem. Jahresber. 1861, S. 530.

in Alkohol nicht löse. Konnte demnach zur Darstellung des Methyltaurocyamins Volhard's Methode nicht angewendet werden, so blieb noch immer das von Strecker[1]) zur Darstellung des Glycocyamins gebrauchte Verfahren übrig, welches auch Lindenberg[2]) später zur Darstellung des Homokreatins mit gutem Erfolge in Anwendung gebracht hat.

Dieses Verfahren besteht darin, dass man concentrirte wässrige Lösungen äquivalenter Mengen von Glycocoll und Cyanamid, resp. von Methylamidopropionsäure und Cyanamid unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit sich selbst überlässt.

Sollte auch dieses Verfahren erfolglos sein, so war noch zu versuchen, ob eine Vereinigung beider Körper unter Druck und höherer Temperatur eintritt.

Lässt sich das Methyltaurocyamin auf die eine oder andere Weise gewinnen, so ist mit einiger Sicherheit anzunehmen, dass auch Taurin und Cyanamid auf einander einwirken, und eine dem Glycocyamin analoge Verbindung, das Taurocyamin (Guanidin-Aethylschwefelsäure), liefern werden nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}SO_3OH}_{\text{Taurin.}} + \underbrace{CNNH_2}_{\text{Cyanamid.}} = \underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\(CH_4N_2)\end{matrix}SO_3OH.}_{\text{Taurocyamin.}}$$

Darstellung des chloräthylschwefelsauren Methylamins.

Zur Darstellung grösserer Mengen Methyltaurin verwendete ich das Methylaminsalz der Chloräthylschwefelsäure. Je reiner dieses ist, desto einfacher wird das weitere Arbeiten damit, desto grösser wird auch die Ausbeute an Methyltaurin.

Um das Salz chemisch rein zu gewinnen, erhitzt man

---

[1]) Chem. Jahresber. 1861, S. 530.

[2]) Dies. Journ. [2] 12, 244.

das nach Kolbe[1]) dargestellte Chloräthylschwefelsäurechlorid über freiem Feuer in einer Schale mit Wasser so lange, bis alles Chlorid gelöst und in Chloräthylschwefelsäure übergeführt ist. Das verdampfende Wasser wird hierbei immer erneuert. Dieses Verfahren ist dem langwierigen Erhitzen des Chlorids mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° vorzuziehen.

Aus der so gewonnenen rohen Säure stellt man nach Kolbe's[2]) Angaben das Silbersalz dar, zersetzt dieses durch Schwefelwasserstoff und neutralisirt die reine Säure, welche sich im Augenblicke der Neutralisation tief dunkelroth färbt, mit Methylamin. Das durch Abdampfen auf dem Wasserbade erhaltene dunkle Produkt löst man in wenig heissem Alkohol, woraus beim Erkalten das Methylaminsalz in prachtvollen, gelben Krystallblättchen ausfällt, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz weiss werden.

Noch vortheilhafter neutralisirt man die rohe Säure mit kohlensaurem Blei, da das Bleisalz, welches ich nie in guten Krystallen, sondern nur in warzenförmigen Anhäufungen erhielt, weit beständiger ist, als das Silbersalz, welches sich bekanntlich schon durch Licht und Wärme in der wässrigen Lösung zersetzt.

Ein chemisch reines Methylaminsalz in luftbeständigen Krystallen durch Neutralisiren der durch Zersetzung des Chlorids mit Wasser erhaltenen rohen Chloräthylschwefelsäure mit Methylamin zu gewinnen, gelang mir nur dann, wenn ich das Chlorid mehrmals rectificirt hatte. Da dies aber nicht ohne bedeutenden Verlust an Chlorid wegen dessen leichter Zersetzlichkeit bei der hohen Siedetemperatur geschehen kann, so ist diese Methode mit Vortheil nicht anzuwenden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 120, 93.
[2]) Daselbst.

Einwirkung von Methylamin auf Chloräthylschwefelsäure.

Zehn Gramm chloräthylschwefelsaures Silber wurden mit 30 Gramm einer bei 0° gesättigten wässrigen Lösung von Methylamin, worin sich das Silbersalz klar löst, in eine Glasröhre eingeschmolzen und 5—6 Stunden lang auf 110—120° erhitzt. Dass eine Einwirkung beider Körper auf einander stattgefunden hatte, war an dem nach dieser Zeit in der gelb gefärbten Flüssigkeit ausgeschiedenen Chlorsilber zu erkennen.

Der Röhreninhalt wurde vom Chlorsilber abfiltrirt und auf dem Wasserbade unter beständiger Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange erhitzt, bis alles freie Methylamin entfernt war. Der nun vollends zur Trockne gebrachte Rückstand, welcher noch viel Chlorsilber enthielt, wurde mit Wasser ausgezogen.

Eine Probe der Flüssigkeit, mit Natronlauge versetzt, liess sofort deutlich den Geruch nach Methylamin erkennen, während eine andere Probe mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber gab. Es hatte sich also ausser Chlorsilber auch salzsaures Methylamin gebildet.

Um das etwa entstandene Methyltaurin davon zu trennen, wurde die Flüssigkeit unter Erneuerung des verdampfenden Wassers mit Barythydrat so lange gekocht, bis auf neuen Zusatz davon kein Methylamingeruch mehr zu bemerken war. Durch genaues Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure wurde hierauf aller Baryt aus dem Filtrate entfernt, abermals filtrirt, das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation hingestellt.

Da Krystalle so nicht zu erhalten waren, so wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die erhaltene harzige, dunkelgelb bis braun gefärbte Masse mit absolutem Alkohol erhitzt, welcher sich dunkel färbte, während das Harz hellere Farbe annahm. Der Alkohol wurde abgegossen und die Operation so oft wiederholt, bis frischer Alkohol farblos blieb. Die auf dem Boden des Kochgefässes zurückbleibende, schmutzig weisse, körnige Masse

wurde in Wasser gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schieden sich lange Prismen aus der nur noch schwach gelb gefärbten Flüssigkeit aus, in ihrer Form denen des Taurins ähnlich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren sind sie vollkommen farblos und glasglänzend.

Salpetersaures Silber brachte in der wässrigen Lösung der Krystalle keinen Niederschlag hervor. Es hatte sich also nicht die salzsaure Verbindung des Methyltaurins gebildet.

Die Mutterlauge wurde mit absolutem Alkohol versetzt, um die letzten Reste des Methyltaurins auszufällen, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser gleichfalls chemisch rein wurden.

Die Ausbeute an Methyltaurin ist übrigens in Folge der entstehenden harzigen Zersetzungsprodukte eine sehr schlechte. Aus 20 Gramm chloräthylschwefelsaurem Silber wurden etwa 8 Gramm chemisch reiner Substanz erhalten, während die berechnete Ausbeute über 11 Gramm beträgt.

Bei dieser Darstellung des Methyltaurin ist ebenso, wie bei der aus dem Methylaminsalze, die ich weiter unten beschreiben werde, Ueberschuss an Methylamin ein unbedingtes Erforderniss. Denn bei Anwendung äquivalenter Mengen von Methylamin und chloräthylschwefelsaurem Silber erhielt ich nie Methyltaurin, sondern isäthionsaures Methylamin.

Die Analysen der auf die angeführte Weise dargestellten und bei 110° getrockneten Substanz gaben folgende Resultate:

I. 0,5525 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,5258 Grm. Kohlensäure und 0,3205 Grm. Wasser.

II. 0,2775 Grm., auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,2645 Grm. Kohlensäure und 0,1639 Grm. Wasser.

III. 0,2988 Grm., mit Kalisalpeter verpufft, gaben 0,495 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,2912 Grm., auf gleiche Weise behandelt, lieferten 0,492 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,2057 Grm., mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome verbrannt, lieferten 21,5 Cc. Stickstoff bei einer Temperatur von 23° und 661 Mm. Barometerstand.

Die Formel des Methyltaurins $C_2 \begin{matrix} H_4 \\ CH_3 \\ H \end{matrix} \Big\} N \; SO_3OH$ $= C_3H_9SO_3N$ verlangt:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.
C_3	= 36	25,89 %	25,95	25,99	—	—	—
H_9	= 9	6,47 „	6,44	6,56	—	—	—
S	= 32	23,02 „	—	—	23,13	23,20	—
O_3	= 48	34,50 „	—	—	—	—	—
N	= 14	10,07 „	—	—	—	—	10,14

Diese Zahlen stimmen mit den berechneten recht gut überein.

Zur späteren Darstellung von Methyltaurin verwendete ich das Methylaminsalz der Chloräthylschwefelsäure. Von demselben wurden 20 Grm. mit 30 Grm. einer bei 0° gesättigten wässrigen Methylaminlösung in einer zugeschmolzenen Röhre gleichfalls 5 bis 6 Stunden auf 110—120° erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dieser Zeit gelb gefärbt, die Röhre zeigte beim Oeffnen keinen Druck.

Die auf dem Wasserbade zur Verjagung alles freien Methylamins erhitzte Flüssigkeit liess beim Versetzen einer Probe derselben mit Natronlauge deutlich den Geruch nach Methylamin erkennen, während in einer anderen Probe salpetersaures Silber sofort einen Niederschlag von Chlorsilber gab. Es hatte sich also, wie erwartet, salzsaures Methylamin neben Methyltaurin gebildet nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_2 \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} SO_2OH \,.\, N \Big\{ \begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix} \Big\} N}_{\text{Chloräthylschwefelsaures Methylamin.}} = \underbrace{C_2 \begin{matrix} H_4 \\ CH_3 \\ H \end{matrix} \Big\} N \; SO_2OH}_{\text{Methyltaurin.}}$$

$$+ \begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix} \Big\} N \,.\, HCl.$$

Die Flüssigkeit wurde, wie früher zur Zerstörung des salzsauren Methylamins mit Barythydrat gekocht und in

gleicher Weise behandelt, wie bei der Darstellung des Methyltaurin aus dem Silbersalze ausführlich beschrieben worden. Die Ausbeute an Methyltaurin ist in diesem Falle besser: Aus 20 Gramm des Methylaminsalzes wurden gegen 9 Gramm chemisch reiner Substanz gewonnen. 15 Gramm ist die berechnete Ausbeute.

Zur Darstellung von Methyltaurin gleich das rohe Methylaminsalz zu verwenden, welches man erhält, wenn man die durch Zersetzung des Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser erhaltene rohe Chloräthylschwefelsäure, nachdem sie von der beigemengten Salzsäure befreit ist, mit Methylamin neutralisirt und zur Trockne verdampft, ist unvortheilhaft. Die Reinigung des Methyltaurins ist schwierig, die Ausbeute sehr gering.

Das Methyltaurin krystallisirt ohne Krystallwasser in grossen, harten, glasglänzenden Prismen des triklinen Systems. Ausser den vier Pinakoidflächen treten noch die Viertelpyramiden $'P$, P, und P', $,P$ auf.

Die Krystalle sind in kaltem und heissem Wasser leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether und Alkohol, weshalb absoluter Alkohol aus der wässrigen concentrirten Lösung alles Methyltaurin ausfällt. In Wasser von 0° ist es sieben und ein halb Mal leichter löslich als Taurin.

Der Schmelzpunkt des Methyltaurin liegt constant zwischen 241—242°. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten wieder vollkommen krystallinisch und wasserhell. Erst weit über die Schmelztemperatur hinaus erhitzt, bräunt und zersetzt sich die Substanz.

Auf dem Platinbleche erhitzt, schmelzen die Krystalle und verbrennen dann unter Verbreitung des für die isäthionsauren Salze charakteristischen Geruches. Kalihydrat macht erst beim Schmelzen unter völliger Zersetzung Methylamin daraus frei, während bei auch noch so lange andauerndem Kochen damit kein Methylamin nachgewiesen werden kann. Ebenso findet Entwicklung von Methylamin beim Erhitzen mit Natronkalk statt.

Bei Behandlung mit salpetriger Säure geht das Me-

thyltaurin unter reger Stickstoffentwicklung, gleich dem Taurin in Isäthionsäure über.

Seine wässrige Lösung reagirt sehr deutlich sauer. Trotzdem ist aber der Körper noch weit weniger mit sauren Eigenschaften begabt, als das Taurin. Das letztere wird bekanntlich in alkalischer Lösung durch Alkohol nicht gefällt, woraus man schliesst, dass sich ein in Alkohol lösliches Salz desselben bildet. Nicht allzu verdünnte alkalische Lösung von Methyltaurin dagegen trübt sich auf Alkoholzusatz sofort unter Ausscheidung unveränderten Methyltaurins.

In starken Säuren, Salzsäure und Salpetersäure, ist es leicht löslich, krystallisirt jedoch aus der eingeengten Flüssigkeit wieder unverändert aus. Alle Versuche, durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz des salzsauren Methyltaurins zu erhalten, blieben erfolglos.

Einwirkung von Cyanamid auf Methyltaurin.

Das Methyltaurin lässt sich zwar ganz analog dem Sarkosin und der Methylamidopropionsäure gewinnen, weicht jedoch in seinem Verhalten gegen Säuren und Basen von beiden stark ab. Denn während die genannten Körper mit stark basischen Eigenschaften begabt sind, und sich auch mit Basen zu krystallisirbaren Salzen vereinigen, ist das Methyltaurin indifferent sowohl gegen Säuren, als gegen Basen.

Gaben mir diese Thatsachen auch nur wenig Hoffnung, dass sich dasselbe mit Cyanamid verbinden werde, so stellte ich gleichwohl Versuche in dieser Richtung an, die unerwartet zu den günstigsten Resultaten führten.

In dem einen Falle schloss ich 2 Grm. Methyltaurin mit 0,7 Grm. Cyanamid — äquivalente Mengen — mit soviel Wasser, dass beide Körper vollkommen gelöst wurden, in eine Röhre ein, und erhitzte dieselbe 4 bis 5 Stunden auf 110—120°. Nach dieser Zeit hatten sich Krystalle in der Röhre ausgeschieden, welche in ihrer Form sowohl

von denen des Methyltaurins, als auch des Dicyandiamids abwichen. Es hatte sich ein neuer, in Wasser weit schwerer löslicher Körper als das Methyltaurin gebildet.

In der Mutterlauge liessen sich, da etwas Cyanamid im Ueberschuss angewendet worden, ausser Cyanamid und Dicyandiamid — letzteres entstanden durch Erhitzen des Cyanamids mit Wasser — keine weiteren Stoffe nachweisen: Salpetersaures Silber gab sofort einen Niederschlag von gelbem Cyanamidsilber, während sich über demselben nach kurzer Zeit lange, weisse Nadeln von salpetersaurem Dicyandiamidsilber ausschieden. Der Process war also glatt nach der Gleichung verlaufen:

$$\underbrace{C_2\,CH_3\,H_4\,N\,SO_3OH}_{\text{Methyltaurin.}} + \underbrace{CN\,NH_2}_{\text{Cyanamid.}} = \underbrace{C_2\,H_4\,(C_2H_6N_3)\,SO_3OH}_{\text{Methyltaurocyamin.}}$$

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit absolutem Alkohol abgewaschen, bei 100° getrocknet, gepulvert und in Drechsel's Extractionsapparat mehrere Stunden lang mit absolutem Alkohol behandelt, um alles noch eingeschlossene Cyanamid und Dicyandiamid zu beseitigen. Das so behandelte Produkt wurde nochmals aus Wasser umkrystallisirt und, bei 115° getrocknet, der Analyse unterworfen:

I. 0,297 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,2909 Grm. Kohlensäure und 0,167 Grm. Wasser.

II. 0,0945 Grm., mit Kalisalpeter verpufft, lieferten 0,121 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,458 Grm., in gleicher Weise behandelt, gaben 0,589 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,266 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome verbrannt, lieferten 55 Cc. Stickstoff bei einer Temperatur von 24° und einem Barometerstand von 769 Mm.

Die Formel des Methyltaurocyamins $C_2\,H_4\,C_2H_6N_3\,SO_2OH = C_4H_{11}N_3SO_3$ verlangt:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_4	= 48	26,52 %	26,66	—	—	—
H_{11}	= 11	6,08 „	6,22	—	—	—
N_2	= 42	23,20 „	—	—	—	23,41
S	= 32	17,67 „	—	17,57	17,85	—
O_3	= 48	26,51 „	—	—	—	—

Danach steht es ausser Zweifel, dass das Methyltaurin sich mit Cyanamid ganz in derselben Weise vereinigt, wie das Glycocoll, das Sarkosin und die Methylamidopropionsäure.

Bei einem weiteren Versuche wurden nach Strecker's Verfahren 2 Grm. Methyltaurin und 0,7 Grm. Cyanamid in concentrirter wässriger Lösung, jedoch ohne Zusatz von Ammoniak, zur Krystallisation sich selbst überlassen. Nach ungefähr 10 Tagen hatten sich in der Flüssigkeit ganz gleiche Krystalle ausgeschieden, wie ich sie unter Druck und höherer Temperatur erhalten und als Methyltaurocyamin bereits festgestellt hatte. Die Krystalle wurden wie früher behandelt und der Analyse unterworfen:

0,235 Grm. Substanz, mit Natronkalk verbrannt, lieferten 0,3838 Grm. metallisches Platin, entsprechend 23,14 % Stickstoff statt 23,20 %

Die Identität des Körpers mit dem unter Druck erhaltenen ist hiernach wohl kaum mehr zu bezweifeln.

Die Ausbeute an Methyltaurocyamin war in beiden Fällen die gleiche: 2 Grm. Methyltaurin lieferten etwas mehr als 2 Grm. chemisch reiner Substanz.

Aus der Mutterlauge gewinnt man das Methyltaurocyamin, indem man dieselbe auf dem Wasserbade zur Trockne bringt und das Produkt in gleicher Weise behandelt, wie die ausgeschiedenen Krystalle.

Ein ungünstiges Resultat gab der zweite Versuch, als ich der concentrirten Lösung von 5,8 Grm. Methyltaurin und 2 Grm. Cyanamid einige Tropfen Ammoniak zusetzte. Selbst nach 18 Tagen begann in der Flüssigkeit noch keine Krystallbildung. Nachdem ich das Gefäss unter den Exsiccator über concentrirte Schwefelsäure gesetzt, schie[illegible]

sich Krystalle von Methyltaurin aus, wie ihre Form und Analyse ergab:

0,5015 Grm., im Kohlensäurestrome verbrannt, gaben 48 Cc. Stickstoff bei 7,25° und 747 Mm. Barometerstand, entsprechend 10,20 % Stickstoff statt 10,07 %.

Der Zusatz von Ammoniak scheint also auf die Bildung von Methyltaurocyamin störend zu wirken. Leider standen mir nicht mehr genügende Mengen Methyltaurin zur Verfügung, um diese Thatsache durch wiederholte Versuche unzweifelhaft zu erhärten.

Das Methyltaurocyamin krystallisirt in grossen, glasglänzenden Prismen des monoklinen Systems mit einem Molekül Krystallwasser, welches es bei 110° verliert. Im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, verlieren die Krystalle ihren Glasglanz und ihre Durchsichtigkeit. In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Alkohol und Aether lösen sie absolut nicht. Alkohol fällt daher das Methyltaurocyamin aus concentrirten Lösungen vollständig aus.

Die Krystalle bräunen sich bei ungefähr 285°, ohne vorher zu schmelzen, und verbreiten, auf dem Platinbleche verbrannt, denselben Geruch wie das Methyltaurin.

Bekanntlich bildet das Kreatin mit den Mineralsäuren sauer reagirende Salze, deren Lösung sich nur bei gewöhnlicher Temperatur unverändert zur Krystallisation bringen lässt, beim Erhitzen aber unter Verlust eines Moleküls Wasser in das neutral reagirende Kreatininsalz übergeht. Die salzsaure Verbindung des Kreatinins zeichnet sich besonders durch ihr prachtvolles Platindoppelsalz aus.

Das Methyltaurocyamin löst sich zwar auch in starken Säuren, scheint jedoch durch dieselben ebenso wenig afficirt zu werden, wie Taurin und Methyltaurin. Wiederholte Bemühungen, durch Abdampfen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz zu erhalten, waren vergeblich. Alkohol fällte aus der Lösung stets wieder einen weissen, krystallinischen Körper, welcher dem gefällten Methyltaurocyamin ganz gleich war. Es bleibt jedoch durch weitere Versuche zu erhärten, ob diese Sub-

stanz unverändertes Methyltaurocyamin oder die dem Kreatinin entsprechende Verbindung, Methyltaurocyamidin, ist. Mir fehlte hierzu das nöthige Material. Aus demselben Grunde konnte ich auch das Verhalten gegen Chlorzink nicht studiren. Sollte sich unter Wasserabspaltung wirklich Methyltaurocyamidin bilden, so ist durch die Nichtbildung des Platindoppelsalzes wenigstens vorläufig festgestellt, dass dasselbe den indifferenten Charakter des Methyltaurins bewahrt hat.

Einwirkung von Cyanamid auf Taurin.

Die leichte Bildung des Methyltaurocyamins liess erwarten, dass auch das Taurin sich mit Cyanamid vereinigen und das Taurocyamin (Guanidin-Aethylschwefelsäure) bilden werde nach der bereits Eingangs erwähnten Gleichung:

$$\underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}SO_3OH}_{\text{Taurin.}} + \underbrace{CNNH_2}_{\text{Cyanamid.}} = \underbrace{C_2\begin{matrix}H_4\\(CH_4N_2)\end{matrix}SO_3OH.}_{\text{Taurocyamin.}}$$

Zur Darstellung des Taurocyamins erhitzte ich äquivalente Mengen, 1,578 Grm. Taurin und 0,850 Grm. Cyanamid, mit einer zur Lösung beider Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht genügenden Menge Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 4—5 Stunden auf 110—120°. In der Flüssigkeit war nach dieser Zeit keine Krystallausscheidung mehr wahrzunehmen. Das vorher ungelöste, schwer lösliche Taurin war verschwunden und ein leichter löslicher Körper entstanden.

Die wiederholt auf dem Wasserbade eingeengte Flüssigkeit erstarrte erst, als sie syrupartig geworden war, nach längerer Zeit strahlenförmig krystallinisch. Sie wurde vollkommen zur Trockne gebracht und, gepulvert, in gleicher Weise behandelt, wie das Methyltaurocyamin. Die Lösung in wenig heissem Wasser schied beim Erkalten prachtvolle weisse, kleine Prismen, haufenweise gruppirt, aus, welche bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen folgende Resultate gaben:

I. 0,245 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,191 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

II. 0,1614 Grm., mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,2335 Grm. metallisches Platin.

III. 0,320 Grm., mit Kalisalpeter verpufft, lieferten 0,449 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel des Taurocyamins $C_2 \overset{H_4}{(CH_4N_2)} SO_2OH = C_3H_9N_3O_3S$ verlangt:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_3	= 36	21,55 %	21,80	—	—
H_9	= 9	5,38 „	5,48	—	—
N_3	= 42	25,14 „	—	24,90	—
S	= 32	19,15 „	—	—	19,20
O_3	= 48	28,74 „	—	—	—

Diese Zahlen stimmen mit den berechneten ziemlich überein.

Die Ausbeute an Taurocyamin ist gleichfalls eine sehr gute: 1,578 Grm. Taurin lieferten 1,6 Grm. Substanz.

Das Taurocyamin krystallisirt in kleinen, harten Prismen des hexagonalen Systems, die sich in kaltem und heissem Wasser leicht lösen, in Alkohol und Aether aber vollkommen unlöslich sind. Sie können weit über 200° erhitzt werden, ehe sie sich zersetzen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 224—226°.

Eigenthümlich und deshalb besonders bemerkenswerth sind die Schmelzpunkte der Körper: Taurin, Methyltaurin, Taurocyamin und Methyltaurocyamin. Der des Taurins liegt so hoch, dass er sich mit dem Quecksilberthermometer nicht bestimmen lässt; der des Methyltaurins dagegen bei 241—242°. Dem analog sollte man erwarten, dass das Taurocyamin nicht, das Methyltaurocyamin dagegen leicht schmelzbar sei. In Wirklichkeit findet aber das Gegentheil statt.

Aehnlich verhält es sich auch mit der Löslichkeit dieser Körper in kaltem Wasser. Das Taurin ist schwer, das Methyltaurin dagegen leicht löslich; umgekehrt löst sich das Taurocyamin leicht, das Methyltaurocyamin schwer.

In starken Säuren ist das Taurocyamin gleichfalls löslich, doch gelang es mir auch hier nicht, ein Platindoppelsalz zu erhalten.

Ich hoffe, mir grössere Mengen Taurocyamin und Methyltaurocyamin darstellen und über ihr Verhalten gegen Barythydrat, gegen Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, ferner gegen Mineralsäuren, sowie über die Natur der etwa sich bildenden Körper Taurocyamidin und Methyltaurocyamidin später Näheres berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber das Kaliumpermanganat und dessen Zersetzungsprodukte bei Oxydationen;

von

Th. Morawski und **Joh. Stingl**,
Professoren an der k. k. Staatsgewerbeschule in Czernowitz.

In diesem Journal (Jahrgang 1877, S. 239), bei Gelegenheit der Untersuchung der Braunsteine der Bukowina, behielten wir uns vor, über die Manganverbindungen zu berichten, welche entstehen, wenn man verschiedene Körper mit Kaliumpermanganat unter Ausschluss einer freien Mineralsäure oxydirt.

Wir haben nun unter diesen Verhältnissen die Reactionen zwischen Kaliumpermanganat und Rhodankalium, Aethylalkohol, Glycerin, Oxalsäure, Manganchlorür, unter verschiedenen Umständen experimentell verfolgt, wobei wir die Mengenverhältnisse, die gegenseitig in Reaction treten, festsetzten, die entstehenden gelösten Produkte und den hierbei immer erhaltenen Niederschlag genauen quantitativen Untersuchungen unterzogen, um zum Schlusse die vollständigen Reactionsgleichungen aufstellen zu können, und nicht, wie bisher, nur die Sauerstoffquantitäten in denselben zu berücksichtigen. Durch deren Kenntniss allein ist

es unmöglich, einen klaren Einblick in die stattfindenden Reactionen zu bekommen. Dieser Gebrauch wurde in den meisten Fällen deshalb geübt, weil unter der falschen Annahme, es entständen bei den Oxydationen mit übermangansaurem Kali in neutralen oder alkalischen Lösungen Manganhydroxyde, die Processe geradezu unerklärlich waren.

Durch genaue Untersuchung der Niederschläge ist es uns aber gelungen, zu zeigen, dass ganz bestimmte, einfachen Verhältnissen entsprechende Gleichungen aufstellbar sind, und dass die hierbei entstehenden Niederschläge nicht Manganhydroxyde, sondern kaliumhaltige Mangan-Wasserstoff-Sauerstoffverbindungen von constanter Zusammensetzung sind, wodurch die Processe glatt und einfach werden.

In Folgendem wollen wir die Untersuchungsresultate in der Reihenfolge, wie wir sie durch die gegenseitige Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die früher erwähnten Verbindungen erhielten, wenn keine freie Mineralsäure zugegen war, mittheilen.

I. Kaliumpermanganat und Rhodankalium.

Hadow[1]) und Erlenmeyer[2]) haben gezeigt, dass in saurer Lösung der Schwefel des Cyankaliums durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats vollständig in Schwefelsäure übergeführt wird. Erlenmeyer zeigte auch, dass gleichzeitig Cyanwasserstoff entsteht.

Pean de St. Gilles[3]) studirte diese Einwirkung in alkalischer Lösung und fand, dass hierbei aller Schwefel ebenfalls zu Schwefelsäure oxydirt wird, hingegen keine Blausäure, sondern Cyansäure entsteht, die sich als Kaliumsalz in der Flüssigkeit befindet. Der braune Niederschlag, der hierbei sich bildet, wurde nicht untersucht. Pean de St. Gilles stellte folgende Reactionsgleichung auf:

---

[1]) Liebig's Handwörterbuch.
[2]) Verhandlungen d. naturw.-medic. Vereins zu Heidelberg, I, 169.
[3]) Ann. ch. phys. 55, 374.

$$2KCNS + 2K_2O + 8O = 2CNKO + 2K_2SO_4.$$

Wir beobachteten aber, dass eine Lösung von Kaliumpermanganat durch Rhodankalium sehr leicht unter Abscheidung eines braunen Niederschlages entfärbt wird, ohne Hinzugabe einer Säure oder eines Alkali — also in neutraler Lösung. Wir constatirten hierbei, dass aller Schwefel quantitativ in Schwefelsäure überführt wird, während das Cyan als cyansaures Kalium am Ende der Reaction in Lösung ist, ohne dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Erst nach längerem Stehen tritt eine schwach alkalische Reaction auf, herrührend von der freiwilligen Zerlegung des cyansauren Kaliums. Beide Umwandlungen erfolgen ganz glatt, abgesehen von einer Spur Blausäure, die im Anfange der Reaction auftritt.

1) 0,583 Grm. K.CyS gaben 1,3822 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1897 Grm. S; berechnet 0,1921 Grm. S.

2) 1,651 Grm. K.CyS gaben 3,9574 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,5431 Grm. S; berechnet 0,5477 Grm. S.

Die gebildete Cyansäure wurde als Silbersalz gefällt, in Chlorsilber verwandelt und gewogen; aus der gefundenen Menge Chlorsilber wurde die ursprünglich verwendete Rhodankaliummenge berechnet. Folgendes sind die Resultate:

1) 0,6662 Grm. K.CyS wurden mit $AgNO_3$ gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und mit NHO_3 digerirt. Nur ein geringer Theil des Niederschlages blieb als Cyansilber am Filter zurück — der grösste Theil ging in Lösung und wurde als Chlorsilber gefällt. In Summa wurden 0,9801 Grm. AgCl gefunden, entsprechend 26,67 % Cyan; berechnet 26,61 %.

2) 1,651 Grm. K.CyS gaben 2,7190 Grm. AgCl, entsprechend 0,7382 Grm. Cy oder 26,60 %. Die theoretisch berechnete Menge Cy ist = 26,61 %.

Der braune Niederschlag, der bei dieser Reaction entsteht, wurde mit heissem Wasser decantirt, hierauf auf dem Filter mit kochend heissem Wasser vollkommen ausgewaschen, bis zur Gewichtsconstanz bei 100° getrocknet und hierauf der quantitativen Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
Mn =	52,54	52,02	51,92	51,71	51,56	51,95 %
K =	9,41	9,68	9,26	9,64	9,81	9,55 „
H =	0,73	0,70	0,80	0,83	0,84	0,78 „

Hieraus berechnet sich für diesen Körper die Formel $Mn_4KH_3O_{10}$, welche Formel erfordert:

		Gefunden im Mittel.
Mn =	52,12	51,95 %
K =	9,26	9,55 „
H =	0,71	0,78 „

Der Wasserstoff der Verbindung wurde, sowie bei allen folgenden Manganverbindungen, durch direkte Wasserbestimmung in der bei 100° getrockneten Substanz ermittelt, wobei aller Wasserstoff als Wasser ausgeschieden wird, wovon wir uns dadurch überzeugten, dass wir das Wasser unter Zuhilfenahme von dichromsaurem Kalium bestimmten, und hierbei dieselben Resultate, wie beim blossen Glühen erhielten.

Um eine endgiltige vollständige Reactionsgleichung aufstellen zu können, ermittelten wir weiter die relativen Mengen beider Verbindungen, welche gegenseitig auf einander einwirken.

3,976 Grm. Kaliumpermanganat wurden in 200 Cc. Wasser gelöst und mit einer Lösung von Rhodankalium von bekanntem Gehalte so lange versetzt, bis die Lösung entfärbt wurde und ein Tropfen Kaliumpermanganat im Ueberschusse eine anhaltende Rothfärbung bewirkte. Man verbrauchte auf obige Menge Chamäleon 0,916 Grm. KCyS.

Nach einem 2. Versuche setzten sich 0,4758 Grm. Kaliumpermanganat mit 0,1013 Grm. KCyS vollständig um. Der Versuch wurde in der Art angestellt, dass ein Ueberschuss von Kaliumpermanganat verwendet und dieser dann mit Eisendoppelsalz zurücktitrirt wurde.

Hieraus berechnet sich das Verhältniss zwischen Kaliumpermanganat und Rhodankalium wie 4 : 3, d. h. 4 Moleküle Kaliumpermanganat werden durch 3 Moleküle Rhodankalium in neutraler Lösung vollkommen zersetzt unter Abscheidung einer unlöslichen Verbindung von der Formel $Mn_4KH_3O_{10}$ und unter Bildung von K_2SO_4 und KCyO, wobei Wasser mit in Action tritt.

Es lässt sich auf Grund dieser Daten folgende Reactionsgleichung aufstellen:

$$3\,KCyS + 4\,K_2Mn_2O_8 + 3\,H_2O = 2\,Mn_4KH_3O_{10} + 3\,KCyO + 3\,K_2SO_4.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde durch mehrere Versuche kontrollirt und bestätigt gefunden.

II. Aethylalkohol und Kaliumpermanganat.

Alkohol und Kaliumpermanganat zersetzen sich in neutraler Lösung vollkommen, selbst bei einer Verdünnung des Alkohols bis auf 0,1 %. In der Wärme — mit Rückflusskühler — erfolgt diese Reaction sehr rasch, in der Kälte erst nach längerer Zeit. Der Alkohol wird hiebei vollständig in Essigsäure verwandelt, welche an Kalium gebunden in Lösung bleibt, während sich ein flockiger brauner Niederschlag abscheidet. Dieser Niederschlag auf die früher beschriebene Art analysirt, ergab:

	1.	2.	3.	Mittel.
Mn =	51,32	51,80	52,33	51,78
K =	9,55	9,80	9,17	9,50
H =	0,76	0,80	0,69	0,75

Hieraus berechnet sich wieder die Formel $Mn_4KH_3O_{10}$, welche erfordert:

		Gefunden im Mittel.
Mn =	52,12	51,78
K =	9,26	9,50
H =	0,71	0,75

Um die Molekularverhältnisse zu bestimmen, nach welchen die beiden Substanzen auf einander einwirken, wurden mehrere Versuche unter verschiedenen Modificationen ausgeführt.

100 Cc. verdünnter Alkohol, worin 0,7525 Grm. absoluter Alkohol enthalten waren, wurden mit 175 Cc. Chamäleon — entsprechend 3,448 Grm. $Mn_2K_2O_8$ — gemischt, hierauf im Wasserbade mit Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit entfärbte sich vollständig. Auf weiteren Zusatz von 2 Cc. Chamäleon und anhaltendes Kochen entfärbte sich die Flüssigkeit nicht mehr.

Nach einem 2. Versuch wurden 100 Cc. verdünnter

Alkohol — 7,525 Grm. absoluten Alkohol enthaltend — allmählich mit 34,531 Grm. Chamäleon in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Anfangs erfolgte die Reaction rasch, je weiter aber die Verdünnung der Flüssigkeit in Folge der Zugabe von Chamäleonlösung vorschritt, desto langsamer ging die Oxydation des Alkohols von Statten. Die Beendigung dieses Versuches erfolgte erst nach mehreren Wochen. Endlich trat ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit nach Zugabe von 5 Cc. Chamäleonlösung mehrere Wochen lang unverändert blieb. In dieser Lösung war kein Alkohol vorhanden, wie eine Alkoholbestimmung nach der Destillationsmethode bewies; aller Alkohol war in Essigsäure verwandelt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgende richtige Gleichung für die Oxydation des Alkohols mit Chamäleon im neutraler Lösung:

$$2\,K_2Mn_2O_8 + 3\,C_2H_6O = Mn_4KH_3O_{10} + 3\,K.C_2H_3O_2.$$

Diese Reaction verläuft ganz glatt. Die Essigsäure, im Rückflusskühler mit Chamäleon gekocht, verändert die Chamäleonlösung nicht mehr.

III. Oxalsäure und Kaliumpermanganat.

A. Fleischer[1]) hat die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Oxalsäure in neutraler Lösung studirt und gefunden, dass bis zu dem Momente, wo ein Niederschlag entsteht, folgender Process stattfindet:

$$8\,H_2C_2O_4 + K_2Mn_2O_8 = 2\,MnC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Wir können die Richtigkeit dieser Angabe bestätigen. Wenn man aber mit dem Zusatz von $K_2Mn_2O_8$ fortfährt, bis das Chamäleon nicht mehr entfärbt wird, so treten andere Reactionsverhältnisse auf. Es findet eine vollständige Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser statt, wobei abermals ein brauner Niederschlag von der Zusammensetzung $Mn_4KH_3O_{10}$ entsteht, wie folgende analytische Belege zeigen:

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 353.

	1.	2.	Mittel.	Theoretisch.
Mn =	52,82	51,97	52,39	52,12
K =	10,01	10,03	10,03	9,26
H =	0,74	0,70	0,72	0,71

Um das Reactionsverhältniss zu bestimmen, wurden folgende Daten ermittelt:

Wenn man 100 Cc. Normaloxalsäure (6,3 Grm. $H_2C_2O_4 + 2H_2O$) verdünnt und mit Chamäleonlösung (5,211 Grm. $K_2Mn_2O_8$) bei der Kochhitze versetzt, so findet Entfärbung statt und alle Oxalsäure ist zersetzt. In der Lösung sind 1,703 Grm. K_2CO_3 enthalten, während freie CO_2 stürmisch entweicht. Wir sehen hieraus, dass 3 Moleküle $H_2C_2O_4 + 2H_2O$ und 1 Molekül $K_2Mn_2O_4$ auf einander wirken und dass $^3/_4$ des Kaliums als Carbonat vorhanden sind, während der Rest des Kaliums ($^1/_4$) in der Manganverbindung sitzt.

Bei einem zweiten Versuche verwendeten wir 30 Cc. Normaloxalsäure (1,89 Grm.) und benöthigten 78,8 Cc. Kaliumpermanganatlösung (1,545 Grm. $K_2Mn_2O_8$). In der Lösung waren 0,510 Grm. K_2CO_3 enthalten.

Auch dieser Versuch zeigt, dass auf je 3 Moleküle Oxalsäure 1 Molekül Kaliumpermanganat einwirkt, wobei $^3/_4$ Theile des Kaliums als Kaliumcarbonat in Lösung sind, während der Rest in der erwähnten Manganverbindung enthalten ist, trotzdem freie Kohlensäure vorhanden ist, ein Beweis, dass unsere neue Manganverbindung eine fixe ist und von Kohlensäure nicht zersetzt wird.

Aus diesen Daten lässt sich nun die vollständige Reactionsgleichung wie folgt aufstellen:

$$12H_2C_2O_4 + 4K_2Mn_2O_8 = 2Mn_4KH_3O_{10} + 3K_2CO_3 + 21CO_2 + 9H_2O.$$

IV. Glycerin und Kaliumpermanganat.

Die oxydirende Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Glycerin, unter Ausschluss einer freien Mineralsäure, erfolgt sowohl in concentrirter als verdünnter Lösung sehr energisch, wenn die Lösungen erwärmt werden, während in der Kälte die Reaction langsamer verläuft. In der Kälte tritt unter den Oxydationsprodukten Ameisensäure

auf, welche auch bei Einwirkung anderer oxydirender Materien schon beobachtet wurde. Nun zeigte aber Pean de St. Gilles, dass die Ameisensäure unter dem Einfluss von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von freiem Alkali vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Die vollständige Oxydation des Glycerins erfolgt nach unseren Beobachtungen, wenn Glycerin und Kaliumpermanganat in neutraler Lösung unter Erwärmen auf einander einwirken. Hiebei wird offenbar das Zwischenprodukt Ameisensäure gleich bei seinem Entstehen höher oxydirt.

Unter allen Umständen scheidet sich in neutraler Lösung ein brauner flockiger Niederschlag aus, von folgender Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	Mittel.
Mn =	52,30	51,98	51,93	52,07
K =	10,45	9,88	9,76	10,03
H =	0,74	0,83	0,74	0,77

Wir sehen aus diesen Daten, dass der Körper dieselbe Zusammensetzung $Mn_4 KH_3 O_{10}$ hat, wie die bei den früher beschriebenen Oxydationen.

Um nun die Mengenverhältnisse zu ermitteln, welche in Wechselwirkung treten, wurden folgende Versuche angestellt:

1) 0,4856 Grm. Glycerin, gelöst auf 15 Cc., brauchten 3,8249 Grm. Kaliumpermanganat, gelöst in 195 Cc., um vollständig unter Erwärmen oxydirt zu werden.

2) 0,5823 Grm. Glycerin, gelöst auf 50 Cc., brauchen unter den früher angegebenen Bedingungen 267,8 Cc. Chamäleon (enthaltend 4,7416 Grm. $K_2 Mn_2 O_8$).

Diese Daten führen zum Reactionsverhältnisse:

$$3\,C_3 H_5 (OH)_3 : 7\,K_2 Mn_2 O_8.$$

Die vollständige Reactionsgleichung müsste folgendermassen lauten:

$$12\,C_3 H_8 O_3 + 28\,K_2 Mn_2 O_8 = 14\,Mn_4 KH_3 O_{10} + 21\,K_2 CO_3 + 15\,CO_2 + 27\,H_2 O.$$

Diese Gleichung verlangt, dass aus 0,4856 Grm.

Glycerin 1,2766 Grm. K_2CO_3 entstehen. Direct gefunden wurden 1,2693 Grm. K_2CO_3.

Fassen wir die Resultate, die wir bisher aufzählten, zusammen, so ist dadurch bewiesen, dass bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf verschiedene Substanzen unter Ausschluss einer freien Mineralsäure die constant zusammengesetzte Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ entsteht und dass folgende Reactionsgleichungen hiebei giltig sind:

1) $3KCyS + 4K_2Mn_2O_8 = 2Mn_4KH_3O_{10} + KCyO + 3K_2SO_4$.
2) $3C_2H_6O + 2K_2Mn_2O_8 = Mn_4KH_3O_{10} + 3C_2H_3KO_2$.
3) $12H_2C_2O_4 + 4K_2Mn_2O_8 = 2Mn_4KH_3O_{10} + 3K_2CO_3 + 21CO_2 + 9H_2O$.
4) $12C_3H_8O_3 + 28K_2Mn_2O_8 = 14Mn_4KH_3O_{10} + 21K_2CO_3 + 15CO_2 + 27H_2O$.

Diese Reactionsgleichungen sind durch analytische Belege und Versuche thatsächlich bewiesen und nicht blosse Annahmen, wie es so häufig geschieht.[1]) Betrachten wir in diesen Gleichungen die Sauerstoffmenge des Kaliumpermanganates einerseits und die unserer Verbindung andererseits, so finden wir:

	$K_2Mn_2O_8$	$KH_3Mn_2O_{10}$
In 1)	32 O	20 O
„ 2)	16 „	10 „
„ 3)	32 „	20 „
„ 4)	224 „	140 „

woraus sich das einfache Verhältniss

8 : 5

ableitet, d. h. das Kaliumpermanganat gibt 3 Atome Sauerstoff an oxydirbare Körper leicht ab, wenn keine freie Mineralsäure vorhanden ist, und es entsteht hiebei nicht Mangansuperoxydhydrat, sondern $Mn_4KH_3O_{10}$.

Da wir diese Verbindung bei dem Studium der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf mehrere andere Körper, z. B. Aceton, Weinsäure, saures weinsaures Ka-

[1]) F. Jones, Chem. N. 37, 36, und E. Schobig, dies. Journ. [2] 14, 289.

lium, citraconsaures Kalium, mesaconsaures Kalium, u. s. w. ebenfalls erhielten, so unterliegt es keinem Zweifel, dass obige Sauerstoffmenge immer oxydirend auftritt, wenn unter Ausschluss freier Mineralsäuren gearbeitet wird.

Wenn wir uns nun fragen, auf welche Art und Weise entsteht unsere Manganverbindung aus dem Kaliumpermanganate, so müsste man annehmen, dass aus je 2 Molekülen $K_2Mn_2O_8$ 1 Molekül $KH_3Mn_4O_{10}$ entsteht. Hiernach wäre schwer erklärlich, warum gerade im 1. Molekül $K_2Mn_2O_8$ alle 2 K durch 2 H vertreten würden, während im 2. Moleküle nur 1 K durch 1 H ersetzt würde.

Leichter erklärlich wird der Vorgang, wenn wir dem Kaliumpermanganat die Formel $K_4Mn_4O_{16}$ geben und sagen: aus einem Moleküle $K_4Mn_4O_{16}$ treten leicht 3 Moleküle Sauerstoff ($3O_2$) aus, so dass wir annehmen können, diese 6 Sauerstoffatome seien nicht so fest gebunden, wie die übrigen 10. Wir könnten daher ohne jede weitere Hypothese das Kaliumpermanganat geschrieben denken: $K_4Mn_4O_{10}.O_6$.

Unter dieser Annahme lässt sich nun unsere Manganverbindung als aus dem Reste $K_4Mn_4O_{10}$ dadurch entstanden denken, dass 3 K durch 3 H vertreten wurden. Man kann daher diese Verbindung als das Salz einer tetramanganigen Säure betrachten.

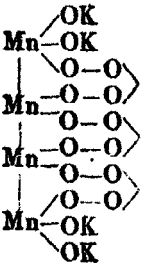
Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit unserer Betrachtungsweise ist die Thatsache, dass nach den Untersuchungen Rammelsberg's[1]) durch Glühen des Kaliumpermanganates die Verbindung $K_2Mn_2O_5$ entsteht, oder wenn mann nach unserer Annahme die Formel des Kaliumpermanganates verdoppelt, ($K_4Mn_4O_{16}$), $K_4Mn_4O_{10}$. Wir wiederholten diese Versuche und fanden dieselben bestätigt, d. h. der Gewichtsverlust betrug beim Glühen wie nach Rammelsberg: 15%, was 3 Molekülen Sauerstoff entspricht, welche hiebei entweichen.

Wir sehen daher, dass das Kaliumpermanganat sowohl beim Glühen für sich als auch in Lösung bei Anwesenheit

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 262.

von oxydirbaren Körpern unter Ausschluss einer freien Mineralsäure leicht 3 Moleküle Sauerstoff abgibt und Körper hinterlässt, die als die Salze einer tetramangänigen Säure ($H_4Mn_4O_{10}$) aufgestellt werden können.

Diesen Betrachtungen zufolge denken wir uns die Formel des Kaliumpermanganats folgendermassen geschrieben:

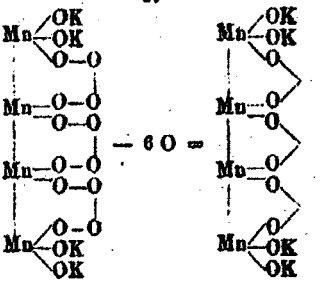


Diese Formel acceptirten wir deshalb, weil sie uns für die Reactionen, wobei Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel auftritt, als die zweckmässigste erscheint.

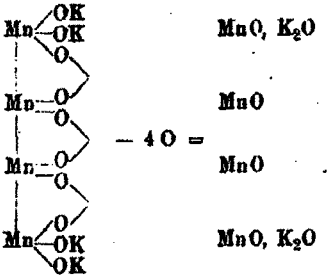
Sie veranschaulicht vor Allem, dass 6 Atome Sauerstoff beim Glühen des Kaliumpermanganats und bei den Oxydationsprocessen, ohne Mitwirkung einer freien Mineralsäure, leicht austreten können. Es sind dies jene 6 Sauerstoffatome, deren Affinitäten nur wieder durch Sauerstoffatome gebunden, oder abgesättigt werden, also gewissermassen in einer ozonartigen Bindung vorhanden sind. — Geht hingegen die Oxydation eines Körpers durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart einer Mineralsäure, z. B. H_2SO_4 vor sich, so treten ausser den 6 Sauerstoffatomen noch weitere 4 Sauerstoffatome aus, die von den Affinitäten des Mangans gebunden waren, und der ganze Atomcomplex zerfällt hiedurch in Manganoxydule und Kaliumoxyde.

Man kann diese Vorgänge folgendermassen an dem früher gegebenen Formen-Schema des Kaliumpermanganates versinnlichen:

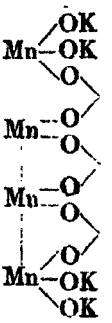
1.



2.



Der Körper



ist offenbar die Verbindung, welche Rammelsberg durch Glühen des Kaliumpermanganates erhielt.

Der Zusammenhang dieses Körpers mit dem von uns auf nassem Wege bei Oxydationen aus Kaliumpermanganat unter Ausschluss einer freien Mineralsäure erhaltenen Verbindung $Mn_4 H_3 K O_{10}$ geht aus folgender Gleichung hervor:

$$Mn_4K_4O_{10} + 3H_2O = 3KHO + Mn_4KH_2O_{10}.$$

Die von uns aufgestellte Formel des Kaliumpermanganates gestattet auch, den Vorgang zu erklären, der stattfindet, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Chamäleon einwirken lässt und hierauf langsam Wasser zusetzt.[1]) Rammelsberg erhielt hiebei die Verbindung $3MnO_2 + 2H_2O = Mn_3H_4O_8$. Dieselbe Verbindung erhielten wir bei der Einwirkung von Manganchlorür auf Kaliumpermanganat, wenn der hiebei entstehende Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet wurde.[2])

Beide Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

1) $K_4Mn_4O_{16} + 3H_2SO_4 = O_6 + H_2O + MnSO_4 + 2K_2SO_4 + Mn_3H_4O_8$.

2) $3K_4Mn_4O_{16} + 18MnCl_2 + 32H_2O = 12KCl + 24HCl + Mn_3H_4O_8$.

Die Analyse des bei der Einwirkung von Manganchlorür auf Kaliumpermanganat entstehenden Niederschlages über Schwefelsäure bis zur Gewichts-Constanz getrocknet ergab:

			Mittel.	Der Formel $Mn_3H_4O_8$ entsprechend.
Mn =	56,03	55,98	56,00	55,55
H =	1,39	1,28	1,33	1,35

Wird aber der über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag bei 100° getroknet, so tritt Wasser aus und es bleibt der Körper $Mn_3H_2O_9$ zurück:

$$4Mn_3H_4O_9 = 3Mn_4H_2O_9 + 5H_2O.$$

Die Formel $Mn_4H_2O_9$ erfordert 60,1 % Mn.

Gefunden wurden:

	1.	2.	3.
Mn =	59,5	59,84	59,94

100 Theile des über Schwefelsäure getrockneten Körpers sollen beim Trocknen bei 100° nach obiger Formel 7,5 % Wasser verlieren.

---

[1]) Siehe Rammelsberg, Ber. Berl. chem. Ges. 8, 233.

[2]) Auch Rammelsberg musste, um zu der von ihm angegebenen Formel zu gelangen, den Niederschlag über Schwefelsäure trocknen, was in der citirten Quelle nicht angegeben wird.

Directe Versuche ergaben im Mittel 6,95% Wasser. Dieser bei 100° getrocknete Körper zieht begierig Wasser an und verliert dasselbe beim Trocknen sehr langsam, so dass die Wasserbestimmung viel Vorsicht erfordert. Die Entstehung des Körpers $Mn_4H_2O_9$ mit 4 Mn spricht ebenfalls für die Annahme unserer erwähnten Formel für das Kaliumpermanganat. Wir erinnern bei dieser Gelegenheit daran, dass Berthier durch die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf niedere Oxydationsstufen des Mangans gleichfalls ein Hydrat des Manganhyperoxydes von der Formel $Mn_4H_2O_9$ erhielt.[1])

Das Reactionsverhältniss, welches zwischen verdünnten Lösungen von Kaliumpermanganat und Manganchlorür besteht, wurde durch mehrfache Versuche genau ermittelt, und entspricht vollständig der früher unter 2 angegebenen Gleichung.[2]) Es wirken nämlich constant 1 Molekül Kaliumpermanganat ($Mn_4K_4O_{16}$) auf 6 Moleküle Manganchlorür.

Der hiebei entstehende Niederschlag von der Zusammensetzung $Mn_3H_4O_8$ ist für uns auch darum von Wichtigkeit, weil aus ihm die von uns beschriebene Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ dadurch erhalten werden kann, dass man denselben längere Zeit mit Wasser und Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in der Kochhitze behandelt.

Wird der Versuch in der beschriebenen Art durchgeführt und der Niederschlag vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, so ergibt die Analyse:

	1.	2.	Mittel.	Theoretisch.
Mn =	51,26	51,87	51,56	52,12
K =	9,54	9,37	9,45	9,26
H =	0,81	0,79	0,80	0,71

welche Zahlen ziemlich genau der Formel $Mn_4KH_3O_{10}$ entsprechen. Wir behalten uns vor, die Einwirkung ver-

[1]) Gmelin 2, 627.

[2]) Diese Reaction verläuft so glatt und constant, dass wir dieselbe benutzten, um eine maassanalytische Bestimmungsmethode des Mangans darauf zu gründen. Siehe die folgende Abhandlung.

schiedener anderer Hydroxyde auf $Mn_3H_4O_8$ unter höherem Drucke zu studiren. Vielleicht gelingt es uns hiedurch auch, den Körper $Mn_4K_4O_{10}$ auf nassem Wege zu erhalten. Eine weitere Bestätigung für die Entstehung der Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ aus $Mn_3H_4O_8$ wurde in folgender Weise erreicht:

Eine genau bekannte Menge von $Mn_3H_4O_8$ wurde mit einer gewogenen Menge von chemisch reinem Kaliumcarbonat zusammengebracht und gekocht, abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, und im Filtrate das unveränderte K_2CO_3 titrirt. Es wurde hiebei gefunden, dass nach zwei Versuchen 9,23 und 9,17% Kalium in obige Verbindung ($Mn_3H_4O_8$) aufgenommen werden mussten, wenn man die Kaliummenge, welche in die Verbindung eintrat, auf den theoretischen Mangangehalt der Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ bezieht. Wir sehen hieraus, dass diese Verbindung thatsächlich nach Art eines Salzes erzeugt werden kann.

In der Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ kann das Kalium durch andere Metalle vertreten werden. Wenn man diesen Körper in Wasser vertheilt mit einer Lösung von Chlorbarium anhaltend kocht, hierauf abfiltrirt und mit heissem Wasser auswäscht, so hat der zurückbleibende Niederschlag bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung:

				Theoretisch für Mn_4Ba [1]) H_3O_{10}.
Mn	= 46,95	47,91	47,98	48,70
Ba	= 17,04	17,20	16,05	15,17
H	= 0,71	0,74	0,70	0,66

Dieselbe Operation wurde mit dem Niederschlage und Silbernitrat durchgeführt. Die so erhaltene Substanz war, wie die oben beschriebene Bariumverbindung, kaliumfrei und hatte folgende Zusammensetzung:

			Theoretisch für $Mn_4AgH_3O_{10}$.
Mn	= 44,03	44,15	44,80
Ag	= 23,43	22,64	21,99
H	= 0,63	0,71	0,61

[1]) Ba = 68,5 (d. Red.).

Wir sehen, dass die beiden untersuchten Verbindungen auf die Art entstanden sind, dass das Kalium durch Barium respective Silber ersetzt wurde, wenn auch die analytischen Resultate nicht genau auf die theoretischen Formeln passen. Es erklärt sich dies dadurch, dass die Kaliumverbindung, wie wir schon erwähnten, hartnäckig kleine Mengen von Kalium dann zurückhält, wenn unter den Oxydationsprodukten K_2CO_3 vorhanden ist. Natürlich musste in Folge dessen der Gehalt an Barium und Silber — das sind Körper mit hohem Atomgewichte — relativ höher ausfallen, als der Theorie entspricht und demgemäss der Mangangehalt zurückgehen. Soviel beweisen diese Daten, dass unsere Verbindung ein chemisches Individuum von ganz bestimmter Zusammensetzung ist, deren Formel sich der verallgemeinerten Formel für Psilomelane anschliesst, welche von Laspeyres aufgestellt wurde. Wenn wir in der Formel $Mn_4H_4O_{10}$ die vier Wasserstoffe durch zwei Manganatome ersetzt denken, so erhalten wir Mn_6O_{10}, was dem Sauerstoffverhältniss der Laspeyres'schen Formel für Psilomelane R_3O_5 entspricht.

Auch der Körper, den Rammelsberg dadurch erhielt, dass er Kaliumpermanganat glühte und den Glührückstand mit Wasser zersetzte,[1]) wobei er nach der Gleichung

$$5\,K_2Mn_2O_5 = 2\,K_3Mn_5O_{11} + 3\,K_2O$$

den Vorgang erklärte, erwies sich nach unseren eingehenden Versuchen als die Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$.

Wird nach den Angaben Rammelsberg's das Kaliumpermanganat vorsichtig in einem geräumigen Platintiegel geglüht, so verliert dasselbe, wie wir schon früher angaben, 15,2 % Sauerstoff. Wird die geglühte Masse mit H_2O behandelt, so bleibt ein unlöslicher braunschwarzer Niederschlag, der nach Rammelsberg die Zusammensetzung $Mn_5K_2O_{11}$ haben soll.

Diese Formel erforderte:

Mn = 52,00 %
K = 14,74 „

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 232.

Wir haben nun diesen Niederschlag mit heissem Wasser anhaltend digerirt und ausgewaschen. Man muss das Auswaschen sehr lange fortsetzen, da der Niederschlag energisch geringe Mengen Kaliumhydroxyd zurückhält. Der ausgewaschene Niederschlag wurde hierauf bei 100° bis zur Gewichts-Constanz getrocknet und der Analyse unterworfen.

Das Wasser wurde direct bestimmt und das Kalium als Platindoppelsalz gefällt.

100 Theile des bei 100—110° getrockneten Körpers enthielten:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Mn =	52,51	53,14	52,86	53,06	52,89
K =	10,70	11,13	10,07	10,12	10,50
H =	0,70	0,64	0,71	0,66	0,69

Die einzelnen Analysenproben stammten von verschiedenen Operationen her. Wir beobachteten hiebei, dass bei dem Behandeln des Glührückstandes mit Wasser manchmal mangansaures Kalium in Lösung geht.

Wir sehen aus obigen Daten der Analysen, dass dieselben der Formel $Mn_4 KH_3 O_{10}$ jedenfalls mehr entsprechen, als der von Rammelsberg aufgestellten, der die Formel $Mn_5 K_2 O_{11}$ auf die Bestimmung des Kaliums, welches beim Behandeln des Glührückstandes mit Wasser in Lösung blieb, und auf die jodometrische Ermittlung der Sauerstoffmenge gründete.

Man kann sich aber leicht durch den Versuch überzeugen, dass die Verbindung $Mn_4 H_3 K O_{10}$ sehr energisch KHO zurückhält, wenn man sie mit Kaliumhydroxyd digerirt. Daher fällt der Kaliumgehalt jener Niederschläge, die bei Gegenwart von KHO oder $K_2 CO_3$ entstehen, stets etwas zu hoch aus. Wir überzeugten uns durch directe Versuche, dass dieser Fehler bis zu 1% steigen kann.

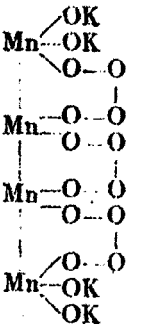
Fassen wir nun die Resultate unserer Arbeit kurz zusammen, so haben wir gezeigt:

1) Das Kaliumpermanganat gibt leicht 6 Atome Sauerstoff ab, wenn es entweder geglüht oder in wässeriger Lösung mit oxydirbaren Körpern zusammenkommt.

2) Der Niederschlag, der in letzterem Falle entsteht, ist eine kalium- und wasserstoffhaltige Mangansauerstoffverbindung von der constanten Zusammensetzung $Mn_4H_3KO_{10}$.

3) Diese Verbindung entsteht ausserdem noch auf verschiedenen andern Wegen. Sie kann direkt dargestellt werden, wenn man die Verbindung $Mn_2H_4O_8$, welche bei der gegenseitigen Einwirkung von $MnCl_2$ auf Kaliumpermanganat entsteht, mit KHO digerirt.

4) Wir denken uns auf Grund unserer Arbeiten die Formel des Kaliumpermanganates folgendermassen ausgedrückt:



weil diese Formel uns am besten die gefundenen Thatsachen erklärlich macht.

5) Wir zeigten endlich, dass die Verbindung, welche Rammelsberg bei der Behandlung des Glührückstandes von Kaliumpermanganat mit Wasser erhielt, ebenfalls die Zusammensetzung $Mn_4H_3KO_{10}$ besitzt.

Laboratorium der k. k. höheren Staatsgewerbeschule in Czernowitz.

Ueber eine maassanalytische Bestimmung des Mangans;

von

denselben.

Wir zeigten oben S. 91, dass Manganchlorür und Kaliumpermanganat nach constanten Verhältnissen auf einander einwirken, und zwar oxydirt ein Molekül Kaliumpermanganat ($K_4Mn_4O_{10}$) 6 Moleküle Manganchlorür zu Manganhyperoxyd, welches im wasserhaltigen Zustande in der Flüssigkeit sich ausscheidet. Es ist nun ganz leicht, dieses Reactionsverhältniss auf volumetrischem Wege zu ermitteln und sind zahlreiche Versuche Beleg für die Richtigkeit unserer Angabe.

Alles hängt aber davon ab, dass die Salzsäure, welche bei dieser Reaction auftritt, so verdünnt sei, dass sie auf das Manganhyperoxydhydrat nicht einzuwirken vermag.

Um die Verhältnisse, unter welchen gearbeitet wurde, thunlichst zu variiren, wurden in verschiedenen Lösungen von Manganchlorür auf gewichtsanalytischem Wege die Mangangehalte genau bestimmt und ebenso mehrere Chamäleonlösungen von verschiedener Concentration bereitet, deren Wirkungswerth mit den Manganlösungen und auch mit Mohr'schem Doppelsalz ermittelt wurde. Mit diesen Flüssigkeiten wurde nun derart operirt, dass man in eine gemessene Menge von Manganchlorürlösung so lange Chamäleonlösung einträufeln liess, bis am Rande der Flüssigkeit eine schwach rosenrothe Färbung sich dauernd erhielt. Am besten ist es, diese Versuche in Porzellanschalen auszuführen, in welchen das Ende der Reaction sich leicht und mit Sicherheit erkennen lässt. Das Erhitzen der Manganlösung bis nahe zum Kochen ist auf die Reaction selbst ohne Einfluss, für die Beobachtung des Abschlusses derselben aber günstig, weil sich die Flüssigkeit leichter und rascher klärt. Aus diesem

Grunde wurde die Manganlösung in der Porzellanschale stets erhitzt vor Beginn der Titrirung.

Nachstehende Versuche sind einer grösseren Reihe ähnlicher entnommen.

I. Eine Lösung von $MnCl_2$ mit 1,7806 Grm. Mn erforderte 3,4522 Grm. $K_4Mn_4O_{16}$. Dies Verhältniss, auf ein Molekül $K_4Mn_4O_{16}$ (632,4) umgerechnet, führt zur Zahl 326, während 6 Atome Mangan = 330 zu setzen sind.

II. Eine Manganchlorürlösung mit 0,2314 Grm. Mn reducirte 0,4511 Grm. Kaliumpermanganat. So wie oben umgerechnet gelangt man zur Zahl 324.

III In einer Lösung, welche 0,4628 Grm. Mn als Chlorür enthielt, wurden 0,8826 Grm. Kaliumpermanganat verbraucht. Dies führt zum Verhältnisse 632,4 : 331,6.

Es mögen diese drei Versuche genügen, die Richtigkeit der früher aufgestellten Gleichung zu zeigen, wofür übrigens noch ein anderer Beweis vorliegt. Von dem Chlor des Manganchlorürs sollen zwei Drittel in Form von Salzsäure frei werden; diese Salzsäure lässt sich im Filtrat vom abgeschiedenen Manganhyperoxydhydrate leicht durch Titriren bestimmen. Die Salzsäure wurde stets nahezu richtig in dieser Menge gefunden. Nur um ein Geringes fielen die gefundenen Salzsäuremengen zu hoch aus und wurde von gleichzeitig gebildetem Chlorkalium entsprechend etwas weniger gefunden, so dass es scheint, dass der Manganniederschlag hartnäckig kleine Mengen von Kalium zurückhalte.

Das oben (Seite 90) gegebene Reactionsschema zeigt, dass ein Molekül Kaliumpermanganat ($K_4Mn_4O_{16}$) 6 Atomen Mangan entspricht. Da nun dieselbe Menge Kaliumpermanganat 20 Atomen Eisen als Oxydul entspricht, so kann man aus der Titrirung des Chamäleons mit Eisen den Wirkungswerth des Chamäleons für Mangan ableiten. 10 Atome Eisen entsprechen 3 Atomen Mangan.

Folgender Fall zeigt, dass diess in der That zulässig ist, und dass sich somit die Bestimmung des Titres für Mangan äusserst einfach gestaltet.

Mit einer Manganlösung, welche in 100 Co. 0,7058 Grm. Mn enthielt, wurde eine Chamäleonlösung titrirt:

I.	50 Cc.	Manganlösung	(ohne Erwärmen)	brauchten	64,1 Cc.	Chamäleon
II.	50 „	„	(heiss)	„	64,2 „	„
III.	50 „	„	„	„	64,1 „	„
IV.	100 „	„	„	„	128,2 „	„

darnach entspricht 1 Cc. Chamäleon 0,0055 Grm. Mangan.

Dieses selbe Chamäleon wurde nun mit Eisendoppelsalz titrirt und brauchten 1,6855 Grm. dieses Salzes zur vollständigen Oxydation 13,1 Cc. Chamäleon.

1 Cc. Chamäleon enstpricht somit 0,01838 Grm. Eisen oder $0{,}01838 . \frac{165}{560} = 0{,}0054$ Grm. Mangan.

Das von uns untersuchte Verhalten des Manganchlorürs gegen Kaliumpermanganat erscheint sonach geeignet, zu einer maassanalytischen Bestimmung des Mangans als Grundlage zu dienen. Wir versuchten deshalb eine darauf beruhende Methode zur Bestimmung des Mangans im Roheisen, in Ferromanganen etc. zu finden und erzielten in der That brauchbare Resultate.

Bei hohen Mangangehalten fallen die Resultate in der Regel etwa um 1% zu hoch aus, bei 20%igen Ferromanganen erzielt man jedoch Bestimmungen, welche mit den gewichtsanalytisch gefundenen Mangangehalten gut übereinstimmen.

Ein directes Titriren der das Eisen als Chlorid enthaltenden Lösung des manganhaltigen Eisens ist jedoch nicht ausführbar, da bei Gegenwart überschüssigen Eisenchlorids die Flüssigkeit wohl dunkelbraunroth wird, aber kein Manganhyperoxydhydrat ausscheidet. Es ist deshalb nothwendig, das Eisenchlorid zu beseitigen, was am einfachsten und raschesten geschieht, indem man kohlensauren Baryt anwendet, wobei aber nicht erforderlich ist, mehrere Stunden zu warten, bis die Abscheidung des Eisens quantitativ erfolgt ist; man kann im Gegentheile sofort nach dem Zusatze des kohlensauren Bariums die manganhaltige Flüssigkeit abfiltriren. Wir überzeugten uns übrigens auch, dass man direct mit dem Chamäleon titriren kann, ohne zu filtriren, jedoch erfordert die Erkennung der Endreaction grössere Aufmerksamkeit. In letzterem Falle darf

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES ORSAY

natürlich nicht erwärmt werden, ein Ueberschuss von $BaCO_3$ begünstigt ohnedies, vermöge des hohen specifischen Gewichts, das raschere Absetzen des Niederschlages.

Die meisten von uns ausgeführten Bestimmungen wurden mit dem Filtrate vom Niederschlage mit $BaCO_3$ in heisser Flüssigkeit bewerkstelligt, was wir als das Zweckmässigste erkannten.

Zum Beweise der Anwendbarkeit unserer Methode mögen folgende analytische Belege dienen.

Die Chamäleonflüssigkeiten wurden in drei verschiedenen Concentrationen angewendet; bezeichnen wir die drei Flüssigkeiten mit M_1, M_2, M_3, so entsprach:

1 Cc. von M_1	0,00550 Grm. Mn
1 „ „ M_2	0,00346 „ „
1 „ „ M_3	0,00168 „ „

I. Eine Probe von Spiegeleisen von Pozoritta ergab gewichtsanalytisch 6,55 % Mn.

Je 0,29755 Grm. dieses Eisens brauchten:

	I.	II.	III.	IV.
	11,8 Cc. M_2	11,6 Cc. M_2	3,5 Cc. M_1	5,7 Cc. M_2
entsprechend:	6,66 % Mn	6,55 % Mn	6,64 % Mn	6,64 % Mn

II. Ein Spiegeleisen von Kladno, mit 8,45 % gewichtsanalytisch gefundenem Mangan, gab in 4 Versuchen mit je 100 Cc. einer Lösung, entsprechend 0,3214 Grm. gelöster Substanz:

1) Mit $BaCO_3$ versetzt und sammt dem Niederschlage titrirt: 7,9 Cc. M_2 verbraucht, woraus sich 8,52 % berechnen.
2) Abfiltrirt vom Niederschlage mit $BaCO_3$: 7,5 Cc. M_2 giebt 8,09 % Mn.
3) Desgleichen, 4,8 Cc. M_1 verbraucht, entspricht 8,48 % Mn.
4) Endlich wurden unter gleichen Umständen 15,5 Cc. M_3 erfordert, entsprechend 8,11 % Mn.

III. Eine Spiegeleisensorte von Pozoritta enthielt nach der Gewichtsanalyse 10,46 % Mn.

1) 0,9285 Grm. brauchten 18 Cc. M_1, entsprechend 10,70 % Mn.
2) 0,7705 „ „ 15 Cc. M_1, „ 10,80 % Mn.

IV. Ein Ferromangan von Pozoritta mit 19,70 % Mn gewichtsanalytisch ermittelt gab Folgendes:

0,2694 Grm. brauchten in zwei Versuchen je 31,1 und 31,5 Cc. M_3; das giebt 19,42 und 19,66 % Mn.

V. Ferromangan desselben Ortes, mit 21,48 % Mn, gab:

1) 0,1723 Grm. brauchten 22,2 Cc. M_5, entsprechend 21,69 % Mn.
2) 0,4807 „ „ 54,65 „ „ „ 21,29 „ „

Bei einem Manganerze aus der Bukowina, welches 41,11% Mangan enthielt, wurden nach unserer Methode 42,09 % gefunden.

Aus den angeführten Daten ist somit ersichtlich, dass insbesondere für kleinere Mangangehalte die Titrirung mit Chamäleon gute Resultate liefert, und die Ursache mag wohl vor Allem darin liegen, dass bei grösseren Mengen von Mangan die reichlichere Bildung von Niederschlägen in der Flüssigkeit die Erkennung der Endreaction erschwert.

Was nun die Art der Ausführung von Manganbestimmungen mittelst dieser volumetrischen Methode betrifft, so wird am zweckmässigsten folgendermaassen vorgegangen.

In einer Porcellanschale, welche mit einem umgekehrten Trichter bedeckt wird, löst man etwa 1,5 Grm. in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ein und glüht, so lange sich noch nitrose Dämpfe entwickeln. Hierauf löst man rasch in Salzsäure, wobei der Trichter auf der Schale bleibt, dampft den Ueberschuss der Salzsäure ab und verdünnt die Lösung des Eisens. Nun neutralisirt man vorsichtig mit Na_2CO_3 und fällt mit $BaCO_3$, filtrirt sofort ab und ergänzt das Filtrat auf 1 Liter. Man titrirt nun je 200 Cc. und lässt auf eine vorläufige approximativ richtige Probe, die sehr schnell ausgeführt ist, eine genaue mit der grössten Vorsicht ausgeführte Titrirung folgen, die wenig Zeit in Anspruch nimmt. Man wird sich leicht die Ueberzeugung verschaffen, dass wiederholte Proben sehr gut übereinstimmen.

Die Concentration der Chamäleonflüssigkeit ist derart zu reguliren, dass 1 Cc. etwa 2—3 Mgrm. Mangan entspricht.

In Bezug auf die Beobachtung der Endreaction ist es nothwendig, die Erscheinungen genau zu kennen, welche während des Titrirens eintreten. In der ersten Zeit scheidet sich der Niederschlag sehr voluminös aus und ist es kaum möglich, die Farbe der Flüssigkeit zu unter-

scheiden. Bei weiterem Zusatze von Kaliumpermanganat wird aber der Niederschlag immer dichter, und ist hierbei das Umrühren mit einem Glasstabe sehr förderlich. Die Färbung der Flüssigkeit ist zuerst gelbbraun, sowie man aber dem Ende der Reaction naht, wird die Flüssigkeit mit dem Niederschlage deutlich braunroth, und wenn man jetzt das Chamäleon tropfenweise hineinlässt, so sieht man, dass sich die Tropfen nur langsam entfärben; rührt man nun tüchtig um, lässt ganz kurze Zeit absitzen und wiederholt dies nach tropfenweiser Zugabe von Chamäleon, so erreicht man genau den Punkt, wo die Flüssigkeit eine rein rosenrothe Färbung annimmt, die sich nun auch erhält. Entschieden erfordert die Anwendung der Methode grosse Aufmerksamkeit und Uebung, bereitet aber dann keine Schwierigkeiten. Man darf sich nur nicht durch die ungünstigen Erscheinungen beim Beginn der Reaction abschrecken lassen.

Wenn es sich um eine rasche Ermittelung des Mangangehaltes in Spatheisensteinen handeln sollte, dürfte die Anwendung unserer Methode besonders empfehlenswerth sein.

Zur Bunsen'schen Braunsteinbestimmungsmethode;

von

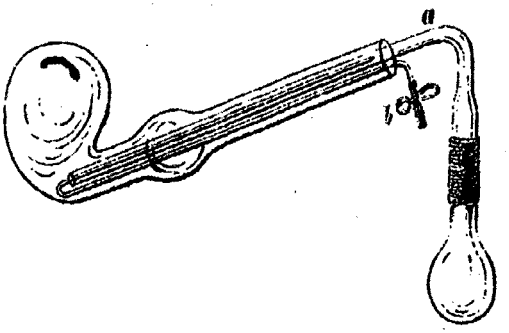
denselben.

Bei der Untersuchung zahlreicher Braunsteine und anderer manganhyperoxyd-haltiger Produkte bedienten wir uns stets der Bunsen'schen jodometrischen Methode.

Eine kleine Modification des hierzu häufig verwendeten Apparates mit dem Kugelventil, die sich als recht zweckmässig erwies und die wir deshalb empfehlen können, besteht in Folgendem.

Das an einem kleinen Glasröhrchen aufgeblasene Kügelchen schliesst oft nicht vollkommen und steigt in Folge

dessen die Jodkaliumlösung in das Chlorentwicklungskölbchen zurück. Wir beseitigten die Gefahr des Zurücksteigens in der Art, dass wir statt des Kügelchens ein



umgebogenes Glasröhrchen anwendeten, welches, wie in oben stehender Figur angedeutet ist, in das Rohr *a* gesteckt wird, durch welches das Chlor in die Jodkaliumlösung eintritt, während der zweite Schenkel aus der Chlorabsorptionsretorte herausragt und bei *b* mit Kautschuckschlauch und einem kleinen Quetschhahn geschlossen wird. In dem Augenblicke nun, wo alles Chlor absorbirt ist und die Flüssigkeit zurückzusteigen droht, wird dies durch Oeffnen des Quetschhahns bequem und sicher gehindert. Das Auseinandernehmen des Apparates und Abspülen der Flüssigkeit von den einzelnen Theilen geht sehr einfach und rasch vor sich.

Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Czernowitz.

Ueber die Eiweisssubstanz der Kürbissamen;

von

J. Barbieri.

Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der in den Samen enthaltenen Eiweiss-

stoffe verdanken wir bekanntlich vorzugsweise den umfangreichen Untersuchungen Ritthausen's, welche derselbe in seinem Werk über die Eiweisskörper[1]) veröffentlicht hat. Er fand in den Samen der Leguminosen und Cerealien, sowie in den Oelsamen als wesentlichste stickstoffhaltige Bestandtheile Eiweissubstanzen vor, welche nach Liebig's Eintheilung zu den Pflanzencaseinen zu rechnen sind, und welche er mit den Namen Gluten-Casein, Legumin, Conglutin etc. belegt hat. Im Weizen- und Roggenkleber fanden sich neben Gluten-Casein in ziemlich ansehnlicher Menge noch andere Eiweisskörper (Glutenfibrin, Mucedin, Gliadin) vor, welche sich von den Pflanzencaseinen durch ihre Löslichkeit in Weingeist unterscheiden; eine in Weingeist lösliche, dem Glutenfibrin ähnliche Eiweissubstanz bildet ferner nach Ritthausen's Angaben den hauptsächlichsten stickstoffhaltigen Bestandtheil der Maiskörner.

Die Methode, welche Ritthausen zur Abscheidung der „Pflanzencaseine" verwendete, ist einfach. Die gepulverten Samen werden in der Kälte (bei 4—8°) mit einer höchst verdünnten Kalilösung (1 Grm. Kalihydrat im Litre) behandelt.[2]) Die so gewonnenen Extracte lässt man bei der angegebenen niedrigen Temperatur stehen, bis die suspendirten unlöslichen Bestandtheile (Stärkemehl, Zellfasern etc.) sich so vollständig als möglich abgesetzt haben[3]), und trennt sie darauf durch Decantiren oder Abhebern vom Bodensatze. Dann fällt man die in Lösung gegangenen Eiweissubstanzen mit verdünnter Essigsäure, welche man in kleinen Antheilen so lange zu-

[1]) Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen, Bonn 1872. Zum Theile sind die betreffenden Untersuchungen auch in den früheren Jahrgängen dieser Zeitschrift veröffentlicht worden.

[2]) Die Bohnen- und Erbsen-Samen geben schon an reines Wasser beträchtliche Mengen von Legumin ab (dessen Auflösung vermuthlich durch Alkaliphosphate vermittelt wird); doch ist die Ausbeute eine grössere, wenn man mit kalihaltigem Wasser extrahirt.

[3]) Auch nach sehr langem Stehen erscheinen die Extracte von suspendirtem Fett noch schwach getrübt.

setzt, bis ein flockiger, rasch zu Boden sinkender Niederschlag entstanden ist. Nachdem derselbe sich abgesetzt hat, wird die über ihm stehende klare Mutterlauge abgehebert, der Niederschlag einige Male durch Aufrühren in Wasser und Decantiren ausgewaschen, dann auf ein Filter gebracht.

Da alle diese Operationen bei niedriger Temperatur vorgenommen werden, und da die Eiweissubstanzen während derselben nur mit höchst verdünnter Kalilauge und höchst verdünnter Essigsäure in Berührung kommen, so glaubt Ritthausen annehmen zu dürfen, dass dabei eine Zersetzung der genannten Substanzen nicht stattfinden kann.

Der auf das Filter gebrachte Eiweissniederschlag wird nach dem Ablaufen der Mutterlauge zuerst mit grössern Mengen von schwachem Weingeist (von 50—60° Tr.), dann mit stärkerem, zuletzt mit solchem von 90° ausgewaschen. Der Niederschlag schrumpft in Berührung mit dem Spiritus zusammen und lässt sich dann leicht vom Filter ablösen. Man bringt ihn in eine Kochflasche und extrahirt ihn so bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit Aether, als noch Fett in Lösung geht. Dann behandelt man ihn mit absolutem Alkohol und trocknet ihn hierauf über Schwefelsäure (am besten im Vacuum).

Bei der Behandlung mit Weingeist wird dem Eiweissniederschlag neben andren Stoffen[1]) auch das Wasser grösstentheils entzogen; er bleibt jedoch locker, so dass durch die darauf folgende Behandlung mit Aether das Fett vollständig entfernt werden kann. Die Behandlung mit absolutem Alkohol dient endlich dazu, das Wasser noch vollständiger zu entziehen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet die so gewonnene Substanz eine leicht zerreibbare Masse von mattem erdigem Ansehen und weisser oder weissgrauer Farbe, welche sich in Alkalien

---

[1]) Wenn man z. B. Weizen- oder Roggen-Kleber in der beschriebenen Weise behandelt, so werden durch den Weingeist Glutenfibrin, Mucedin und Gliadin gelöst, während Glutencaseïn zurückbleibt.

leicht und vollständig auflöst. Trocknet man dagegen den wasserhaltigen Niederschlag über Schwefelsäure oder in der Wärme, so erhält man eine graue, hornartige, sehr dichte Masse, aus welcher Ritthausen auch nach dem Pulvern das Fett nicht vollständig durch Aether ausziehen konnte; beim Trocknen in der Wärme geht überdies die Löslichkeit in verdünnten Alkalien verloren.

Neuere Untersuchungen über die in den Samen vorkommenden Eiweissstoffe sind auf Veranlassung Hoppe-Seyler's von Th. Weyl ausgeführt worden. In seinen Abhandlungen[1]) unterwirft Weyl die Arbeiten Ritthausen's einer scharfen Kritik. Er meint, dass die von letzterem untersuchten Substanzen nicht die unveränderten Eiweisskörper der Samen, sondern vielmehr Zersetzungsprodukte derselben gewesen seien; auch habe Ritthausen dieselben nur unvollständig oder gar nicht von dem in den Samen sehr verbreiteten Lecithin gereinigt.[2])

Nach Weyl gehören die eiweissartigen Samenbestandtheile, welche die von Ritthausen als Legumin, Conglutin, Glutencaseïn, etc. bezeichneten Substanzen lieferten, zu den Globulinen (nach der von Hoppe-Seyler gegebenen Eintheilung der Eiweissstoffe). Die Globuline sind unlöslich in Wasser; dagegen lösen sie sich in verdünnter (10-procentiger) Kochsalzsolution; aus dieser Auflösung werden sie durch viel Wasser gefällt. In Berührung mit Alkalien und Säuren werden sie, je nach der Concentration dieser Agentien, rascher oder langsamer in Alkalialbuminate, resp. in Acidalbumine verwandelt. Auch bei längerer Berührung mit Wasser gehen sie in Albuminate über; sie lösen sich dann nicht mehr in Kochsalzlösung.

Je nach dem Verhalten der verschiedenen pflanzlichen

---

[1]) Pflüger's Archiv, Bd. XII. — Zeitschr. f. physiolog. Chemie Bd. 1, S. 72.

[2]) Dieser Vorwurf kann aber wohl nicht für die von Ritthausen untersuchten „Pflanzencaseïne" gelten, da dieselben mit Alkohol und Aether behandelt wurden und dabei doch vermuthlich das Lecithin in Lösung gegangen ist.

Globuline gegen concentrirte Kochsalzlösung unterscheidet Weyl Pflanzen-Myosin und Pflanzen-Vitellin. Ersteres wird aus der mit 10-procentiger Kochsalzsolution hergestellten Auflösung ausgefällt, wenn man dieselbe neutralisirt und dann Steinsalzstücke bis zur Sättigung einträgt, während das Vitellin gelöst bleibt. Letzteres stimmt nach Weyl's Angaben in seinen Reactionen vollständig mit dem aus Eidotter dargestellten Vitellin, das Pflanzen-Myosin dagegen mit dem Myosin aus Muskelfleisch überein.

Aus den im Vorigen mitgetheilten Angaben Weyl's ergiebt sich der Weg, welchen man zur Abscheidung der in den Samen enthaltenen Globuline und zur Trennung derselben einzuschlagen hat. Man extrahirt die zerkleinerten Samen mit 10-procentiger Kochsalzlösung. Die Extracte werden vom unlöslichen Rückstand durch Decantiren oder durch Filtration getrennt. Das in denselben enthaltene Myosin fällt man durch Eintragen von Steinsalzstücken aus. Im Filtrat bleibt das Vitellin, welches durch Ausfällen mit viel Wasser (am besten mit CO_2-haltigem Wasser) zur Abscheidung gebracht werden kann. Jede der so gewonnenen Substanzen wird gereinigt, indem man sie noch einmal mit verdünnter Na Cl-Lösung auflöst und wieder mit CO_2-haltigem Wasser ausfällt.

Das den Eiweissstoffen häufig beigemengte Lecithin scheint sich nach Weyl's Versuchen durch wiederholtes Lösen jener Stoffe in Na Cl und Fällen mit Wasser entfernen zu lassen; auch kann man dasselbe durch Behandlung mit Alkohol in Lösung bringen.

Da die von Weyl zur Isolirung der eiweissartigen Samenbestandtheile vorgeschlagenen Methoden sehr bedeutend von denjenigen abweichen, welche Ritthausen benutzt hat, und da Weyl behauptet, dass die von Ritthausen analysirten Eiweisspräparate schon Zersetzungsprodukte gewesen seien, so war es von Interesse, aus dem gleichen Material eine Eiweisssubstanz sowohl nach dem von Weyl, wie nach dem von Ritthausen empfohlenen Verfahren darzustellen und die Elementarzusammensetzung

der so gewonnenen Präparate zu vergleichen. Auf Veranlassung von Prof. E. Schulze habe ich eine solche Untersuchung ausgeführt und als Material für dieselbe die Kürbissamen gewählt, aus denen sich sehr leicht grössere Eiweissmengen gewinnen lassen.

Für die Zusammensetzung der von den Schalen befreiten Kürbissamen haben Peters[1]) und Laskovsky[2]) folgende Zahlen gefunden:

	nach Peters.	nach Laskovsky.
Fettes Oel	49,51 %	54,56 %
Eiweissubstanzen	39,88 „	36,35 „
Dextrin	— „	1,02 „
Cellulose	3,02 „	0,86 „
Unbestimmbare organ. Stoffe	2,49 „	4,29 „
Asche	5,10 „	3,02 „
	100,00 %	100,00 %

Eine von mir untersuchte Sorte enthielt:

fettes Oel	51,89 %
Eiweissubstanzen	33,00 „

Eiweissstoffe und fettes Oel sind also die Hauptbestandtheile der von den Schalen befreiten Samen. Entfernt man das fette Oel durch Extraction mit Aether, so bleibt ein Rückstand, welcher ausserordentlich reich an Eiweiss ist.

Die Eiweissstoffe finden sich in den Zellen der Kürbiskörner hauptsächlich in Form von s. g. Proteïnkörnern vor. Wenn man die in Scheiben zerschnittenen oder grob zerstossenen Samen mit Aether behandelt und dadurch das Fett extrahirt, so fallen die Proteïnkörner zum Theil aus den Zellen heraus und sammeln sich am Boden des Extractionsgefässes als weisse, feinpulvrige Schicht an. Man kann sie ziemlich vollständig isoliren, indem man sie in der ätherischen Fettlösung aufschlämmt, mit der letzteren vom Rückstande (den zerkleinerten Samen) abgiesst, auf einem Filter sammelt und dann durch Auswaschen mit Aether vom Fett befreit.

---

[1]) Landw. Versuchsstationen Bd. 8, S. 1.

[2]) Ebendaselbst Bd. 17, S. 289.

Mit der so erhaltenen Substanz[1]) habe ich zunächst einige Versuche ausgeführt. Die Substanz löste sich in kalihaltigem Wasser unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes von Zellfasern u. dgl.; die Lösung gab auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure einen weissen, flockigen Niederschlag. Sie löste sich ferner auch zum allergrössten Theile in 10-procentiger Na Cl-Lösung. Wenn in die Lösung Steinsalzstücke bis zur Sättigung eingetragen wurden, so schied sich eine geringe Menge einer Eiweisssubstanz aus; das Filtrat von derselben gab auf Zusatz von viel Wasser einen reichlichen, weissen, flockigen Niederschlag, welcher sich leicht zu Boden setzte und sich gut abfiltriren liess. In der Na Cl-Lösung löste sich derselbe wieder auf; er gab die Eiweissreactionen.

Aus diesen Versuchen ist zu schliessen, dass hier ein Gemenge von Pflanzen-Vitellin und Pflanzen-Myosin (nach Weyl's Bezeichnung) vorhanden war, in welchem jedoch das letztere der Quantität nach gegen das erstere sehr zurücktrat.

Um über das Mengenverhältniss näheren Aufschluss zu gewinnen, wurden noch einige quantitative Bestimmungen ausgeführt. Die durch Abschlämmen erhaltene proteïnkörnerhaltige Masse hinterliess bei der Extraction mit 10-procentiger Na Cl-Lösung 24 % Rückstand (auf die Trockensubstanz berechnet); 76 % waren also in Lösung gegangen. Der aus dieser Lösung nach dem Eintragen von Steinsalzstücken ausgeschiedene Niederschlag von Pflanzenmyosin wurde auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, mit gesättigter Na Cl-Lösung ausgewaschen, getrocknet und gewogen; derselbe betrug (nach Abzug der Asche, welcher jedenfalls noch Na Cl beigemengt war) 6 % der angewendeten Substanz. Aus dem Filtrat vom Pflanzenmyosin wurde das Pflanzenvitellin durch Wasser

[1]) Bei Darstellung der für die beschriebenen Versuche benutzten Substanz wurde jedoch statt des gewöhnlichen Aethers der von Schmiedeberg (Zeitschr. f. physiolog. Chemie Bd. 1, S. 205) empfohlene Petroleumäther benutzt.

(welchem einige Tropfen verdünnter Essigsäure zugesetzt waren) gefällt, getrocknet und gewogen. Dasselbe betrug 54 % der angewendeten Substanz (oder c. 70 % des durch Na Cl Gelösten.)

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass der nach Weyl's Eintheilung als Vitellin zu bezeichnende Eiweisskörper die Hauptmasse der Proteïnkörner ausmachte,[1]) während Myosin daneben nur in geringer Menge vorhanden war. Ich habe mich daher darauf beschränkt, nur den erstern genauer zu untersuchen. Die für die Analyse benutzten Präparate wurden in folgender Weise dargestellt: Die von den Schalen befreiten Kürbissamen wurden grob zerstossen und mit Petroleum-Aether übergossen. Der ätherische Extract wurde nach einiger Zeit abgegossen, der Rückstand im Porcellanmörser weiter zerkleinert,[2]) wieder mit Petroleumäther behandelt, schliesslich sammt den mit der Fettlösung abgegossenen feinen Theilchen auf einem Filter gesammelt und durch Auswaschen mit gewöhnlichem Aether fast vollständig entfettet. Die so erhaltene Masse wurde im Mörser mit 10-procentiger Na Cl-Lösung verrieben, die Mischung (nachdem sie einige Zeit bei niedriger Temperatur gestanden hatte) auf ein Filter gebracht, der Filterrückstand später noch einmal mit 10-procentiger Na Cl-Lösung behandelt und der bei dieser Extraction gewonnene Auszug nach der Filtration mit dem ersten Filtrat vereinigt. In dieses Filtrat wurden dann Steinsalzstücke bis zur Sättigung eingetragen, nachdem es zuvor neutralisirt war.[3]) Der durch das Steinsalz ausgefällte Niederschlag (Myosin) wurde abfiltrirt und aus dem klaren

---

[1]) In einer Entgegnung auf Weyl's Abhandlung spricht Ritthausen (Pflüger's Archiv, Bd. 15, S. 269) die Vermuthung aus, dass die in Na Cl löslichen Eiweisskörper nur einen geringen Bruchtheil vom Eiweiss der Samen ausmachen. Diese Annahme ist wenigstens für die Kürbissamen nicht zutreffend, wie die obigen Zahlen beweisen.

[2]) Wegen des hohen Gehaltes an fettem Oel lassen sich die nicht entfetteten Kürbissamen nicht fein zerreiben.

[3]) Der Extract besass in ursprünglichem Zustande nur sehr schwach saure Reaction.

Filtrat durch CO_2-haltiges Wasser das Vitellin ausgefällt. Dasselbe wurde auf ein Filter gebracht, zuerst mit Wasser und mit verdünntem Weingeist, dann mit starkem Weingeist gewaschen. Hierauf wurde es vom Filter abgelöst, in eine Kochflasche gebracht und mit Aether extrahirt. Sodann übergoss ich es mit absolutem Alkohol, liess es mehrere Tage unter demselben stehen, brachte es dann wieder auf ein Filter, wusch mit absolutem Alkohol und trocknete im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure. Das so gewonnene Präparat (im Folgenden mit A bezeichnet) bildete eine weisse, lockere, leicht zerreibliche Masse.

Bei Darstellung eines zweiten, im Folgenden mit B bezeichneten Präparats (aus einer andern Sorte von Kürbissamen)[1]) verfuhr ich anfangs in der gleichen Weise,[2]) löste aber das aus der Na Cl-Lösung durch CO_2-haltiges Wasser gefällte Vitellin zur weiteren Reinigung noch einmal in 10-procentiger Na Cl-Lösung und fällte wieder mit CO_2-haltigem Wasser. Der so erhaltene Niederschlag wurde dann in der oben beschriebenen Weise successive mit verdünntem Weingeist, starkem Weingeist, Aether und absolutem Alkohol behandelt. Beim Trocknen im luftverdünnten Raum wurde dieses Präparat hornartig, obwohl es zuvor mehrere Tage unter absolutem Alkohol gestanden hatte.

Zur Darstellung eines Präparates nach Ritthausen's Methode wurde diejenige Sorte von Kürbissamen benutzt, welche auch zur Darstellung des Präparates A diente. Die zerriebenen und in der früher beschriebenen Weise fast vollständig entfetteten Samen wurde mit kalihaltigem Wasser (1 Grm. KHO im Litre) übergossen, das Gemisch mehrmals kräftig durchgerührt, dann bei niedriger Temperatur der Ruhe überlassen, bis die ungelösten Stoffe sich möglichst vollständig abgesetzt hatten. Die nur noch

---

[1]) Leider reichte der zur Gewinnung von A benutzte Vorrath von Kürbissamen nicht für eine weitere Darstellung.

[2]) Doch filtrirte der mit Na Cl-Lösung dargestellte Auszug in diesem Falle sehr schlecht und wurde daher durch Abhebern vom Ungelösten getrennt.

schwach getrübte Lösung wurde abgehebert und nach und nach mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis ein grossflockiger, rasch zu Boden sinkender Niederschlag entstanden war. Die Mutterlauge wurde abgehebert, der Niederschlag wieder in kalihaltigem Wasser gelöst, die Lösung einige Stunden der Ruhe überlassen, damit ungelöste Theilchen sich absetzen konnten, dann abgehebert und wieder mit verdünnter Essigsäure gefällt. Der nun erhaltene Niederschlag wurde zuerst durch Aufrühren in Wasser und Decantiren gewaschen, dann auf ein Filter gebracht und ganz ebenso wie das nach Weyl's Methode dargestellte Vitellin successive mit Wasser, verdünntem Weingeist, starkem Weingeist, Aether und absolutem Alkohol behandelt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure in luftverdünntem Raum bildete er eine rein weisse, lockere, leicht zerreibliche Masse.

Wenn man an den von Ritthausen gewählten Bezeichnungen festhält, so würde diese Substanz als ein Pflanzencaseïn zu bezeichnen sein.

Bei der Elementaranalyse dieser Präparate befolgte ich im Wesentlichen die von Ritthausen[1]) gegebenen Vorschriften. Die Substanzen kamen in lufttrocknem Zustande in Anwendung; die bei den Analysen erhaltenen Resultate wurden auf Grund sorgfältig ausgeführter Feuchtigkeitsbestimmungen auf die Trockensubstanz umgerechnet. Ueber die Ausführung der einzelnen Bestimmungen ist noch Folgendes zu sagen:

1) Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit: die Substanz wurde bis zur Constanz des Gewichts bei 110° getrocknet.

2) Die Bestimmung der Asche wurde genau nach der von Ritthausen[2]) gegebenen Vorschrift ausgeführt.

3) Bestimmung des Schwefels: 1 Grm. Substanz wurde mit 10 Grm. reinem Kalihydrat und 5 Grm. Salpeter

---

[1]) In seinem früher citirten Werke: „Die Eiweisskörper u. s. w." S. 238—245.

[2]) A. o. a. O. S. 239.

im Silbertiegel geschmolzen, bis die Masse ganz weiss geworden war. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert und mit $BaCl_2$ gefällt, der $BaSO_4$-Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, mit dem Filter verbrannt, sodann zur Reinigung noch mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze wieder gelöst, angesäuert und wieder mit $BaCl_2$ gefällt.

4) Bestimmung des Stickstoffs: Dieselbe wurde nach der Dumas'schen volumetrischen Methode ausgeführt. Zur Verdrängung der Luft wurde das Verbrennungsrohr vermittelst der Luftpumpe evacuirt, dann ein CO_2-Strom hindurchgeleitet (welcher aus Magnesitstücken, die sich im hinteren Theile der Verbrennungsröhre befanden, entwickelt wurde).

5) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung: Die Substanz wurde in der von Ritthausen[1]) angegebenen Weise im Platinschiffchen mit frisch ausgeglühtem phosphorsaurem Calcium gemischt. Die Verbrennung wurde mit gekörntem Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer ausgeführt und im Sauerstoffstrome vollendet.

Analytische Belege.

I. Pflanzencaseïn, nach Ritthausen's Methode dargestellt:

1) Bestimmung der Feuchtigkeit:

a) 1,7850 Grm. Substanz gaben 0,1260 Grm. H_2O.
b) 2,4805 „ „ „ 0,1745 „ „

2) Bestimmung der Asche:

0,9366 Grm. Substanz = 0,8703 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0104 Grm. Asche.

3) Bestimmung des Schwefels:

a) 0,5000 Grm. Substanz = 0,4646 Grm. Trockensubst. gaben 0,01842 Grm. $BaSO_4$.
b) 0,5000 Grm. Substanz = 0,4646 Grm. Trockensubst. gaben 0,01863 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) A. a. O. S. 243.

4) Bestimmung des Stickstoffs:

a) 0,2117 Grm. Substanz = 0,1968 Grm. Trockensubst. gaben 31,5 Cc. N bei 16° und 731 Mm. Bar.

b) 0,2185 Grm. Substanz = 0,2031 Grm. Trockensubst. gaben 33 Cc. N bei 16° und 720,5 Mm. Bar.

5) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

a) 0,1875 Grm. Substanz = 0,1731 Grm. Trockensubst. gaben 0,1171 Grm. H_2O [1]) und 0,3230 Grm. CO_2.

b) 0,1955 Grm. Substanz = 0,1805 Grm. Trockensubst. gaben 0,1185 Grm. H_2O und 0,3345 Grm. CO_2.

II. Vitellin, nach Weyl's Methode dargestellt, A. einmal gefällte Substanz.

1) Bestimmung der Feuchtigkeit:

a) 1,5440 Grm. Substanz gaben 0,1055 Grm. H_2O.

b) 1,1485 „ „ „ 0,0860 „ „

2) Bestimmung der Asche:

1,1985 Grm. Substanz = 1,1167 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0125 Grm. Asche.

3) Bestimmung des Schwefels:

0,5460 Grm. Substanz = 0,5088 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0199 Grm. $BaSO_4$.

4) Bestimmung des Stickstoffs:

a) 0,2255 Grm. Substanz = 0,2087 Grm. Trockensubst. gaben 33,5 Cc. N bei 16° und 726,5 Mm. Bar.

b) 0,2307 Grm. Substanz = 0,2135 Grm. Trockensubst. gaben 33,5 Cc. N bei 15,75° und 725,5 Mm. Bar.

5) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

a) 0,1902 Grm. Substanz = 0,1760 Grm. Trockensubst. gaben 0,1211 Grm. H_2O und 0,3285 Grm. CO_2.

b) 0,1766 Grm. Substanz = 0,1634 Grm. Trockensubst. gaben 0,1081 Grm. H_2O und 0,3038 Grm. CO_2.

---

[1]) Von der bei der Verbrennung im Ganzen erhaltenen Wassermenge ist hier, wie bei allen folgenden Angaben, schon das hygroskopische Wasser abgezogen, welches die Substanz enthielt (berechnet aus dem Ergebniss der Trockengehaltsbestimmung), sowie auch die minimale Feuchtigkeitsmenge, welche die Substanz aufnahm, während sie mit dem phosphorsauren Calcium gemischt wurde (welche aus der Gewichtszunahme zu bestimmen war).

III. Vitellin, nach Weyl's Methode dargestellt, B. zweimal gefällte Substanz.

1) Bestimmung der Feuchtigkeit:

1,5280 Grm. Substanz gaben 0,1365 Grm. H_2O.

2) Bestimmung der Asche:

1,378 Grm. Substanz = 1,255 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0140 Grm. Asche.

3) Bestimmung des Schwefels:

0,471 Grm. Substanz = 0,429 Grm. Trockensubstanz gaben 0,01872 Grm. $BaSO_4$.

4) Bestimmung des Stickstoffs:

0,2743 Grm. Substanz = 0,2499 Grm. Trockensubstanz gaben 40 Cc. N bei 15,5° und 727,5 Mm. Bar.

5) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1785 Grm. Substanz = 0,1708 Grm. Trockensubstanz gaben 0,1143 Grm. H_2O und 0,3215 Grm. CO_2.

Aus vorstehenden Analysen ergeben sich für die Zusammensetzung der bezüglichen Präparate folgende Procentzahlen (berechnet auf aschefreie Substanz):

	Pflanzencaseïn nach Ritthausen's Methode dargestellt.			Pflanzenvitellin, nach Weyl's Methode dargestellt.			
				A.			B.
	1.	2.	Mittel.	1.	2.	Mittel.	
C	51,48	51,13	51,31	51,45	51,26	51,36	51,88
H	7,60	7,38	7,49	7,72	7,43	7,58	7,51
N	18,14	18,15	18,15	18,06	17,65	17,86	18,08
S	0,54	0,55	0,55	0,54	—	0,54	0,60
O	—	—	22,50	—	—	22,66	21,93
			100,00			100,00	100,00
Asche			1,20			1,12	1,11

Ein Blick auf die vorstehenden Zahlen zeigt, dass die nach Weyl's Methode gewonnenen Präparate in ihrer Elementarzusammensetzung fast vollständig mit der nach Ritthausen's Verfahren dargestellten Substanz überein-

stimmen. Die Differenzen sind sowohl beim Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie beim Gehalt an Schwefel und an Asche so gering, dass sie in die Fehlergrenze hineinfallen.

Diese Uebereinstimmung macht es unwahrscheinlich, dass die nach Ritthausen's Methode gewonnene Substanz während der Darstellung eine beträchtliche Zersetzung erlitten hatte. Gegen eine solche Annahme spricht auch der Umstand, dass diese Substanz in frisch gefülltem Zustande fast vollständig in 10-procentiger NaCl-Lösung löslich war. Der betreffende Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Eine Portion der zerriebenen und entfetteten Kürbissamen wurde mit kalihaltigem Wasser (von der früher angegebenen Concentration) angerührt, der (noch etwas trübe) Extract nach mehrstündigem Stehen bei niedriger Temperatur vom Bodensatze abgehebert und mit verdünnter Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wurde nach Entfernung der Mutterlauge durch Aufrühren in Wasser und Decantiren ausgewaschen, dann mit 10-procentiger Kochsalzlösung übergossen. Er löste sich zum allergrössten Theile auf. Die Lösung wurde mit CO_2-haltigem Wasser gefällt. Der so erhaltene Niederschlag, wieder in kalihaltigem Wasser gelöst und wieder mit verdünnter Essigsäure gefällt, löste sich bei darauf folgender Behandlung mit 10-procentiger NaCl-Lösung fast vollständig auf.

Es scheint demnach, dass die von Weyl beobachtete Umwandlung des pflanzlichen Globulins in ein Albuminat nur sehr langsam erfolgt, wenn das erstere nur mit höchst verdünnter Kalilösung in Berührung und wenn die Temperatur der Flüssigkeit eine niedrige ist. Unter solchen Bedingungen wird man bei raschem Arbeiten auch nach Ritthausen's Methode wohl Eiweisspräparate erhalten, welche noch keine merkliche Zersetzung erlitten haben.

Einen bedeutenden Vorzug scheint jedoch die Weyl'sche Methode dadurch zu besitzen, dass man vermittelst derselben die verschiedenen pflanzlichen Globuline (Pflanzenvitellin und Pflanzenmyosin nach Weyl's Bezeichnung) von

einander zu trennen vermag. Im vorliegenden Falle war, wie früher gezeigt worden ist, das Myosin im Vergleich zu dem Vitellin nur in höchst geringer Menge vorhanden, und daraus erklärt es sich denn auch, dass die nach Rittthausen's Methode gewonnene Substanz (welche vermuthlich beide Körper einschloss) in ihrer Zusammensetzung mit dem nach Weyl's Methode dargestellten Pflanzenvitellin fast vollständig übereinstimmte.

Für Pflanzenvitellin aus Para-Nüssen fand Weyl[1]) folgende Zusammensetzung:

C	=	52,43 %
H	=	7,12 „
N	=	18,10 „
S	=	0,55 „
O	=	21,80 „
		100,00 %

Diese Zahlen weichen nur unbedeutend von denen ab, welche für die Zusammensetzung des Vitellins aus Kürbissamen von mir gefunden worden sind.

Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.

Ueber einige Derivate des Anthrachinons;

von

Dr. Hugo Ritter von Perger,
Professor der höheren k. k. Staatsgewerbeschule zu Brünn.

Unter dem Namen „Paranaphtalose" und später „Anthracenuse" erwähnt Laurent[2]) in seinen Abhandlungen über das von ihm und Dumas[3]) entdeckte „Paranaphtalin" (unreines Anthracen) eines Körpers, welcher aus dem ge-

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie Bd. **1**, S. 72.
[2]) Ann. ph. ch. [3] **60**, 220; **66**, 148; **72**, 415.
[3]) Daselbst **50**, 187.

nannten Kohlenwasserstoffe durch Oxydation erhalten wurde.

Diese, in technischer Beziehung heute so wichtige chemische Verbindung — von Anderson[1]) Oxanthracen genannt — erhielt durch C. Gräbe und C. Liebermann, den Entdeckern der Synthese des Alizarins, den Namen Anthrachinon.

Die beiden genannten Forscher haben in ihrer klassischen Arbeit: „über das Anthracen und das Alizarin“[2]) die Darstellung und Eigenschaften dieses Oxydationsproduktes beschrieben, seine Constitution erklärt, und eine Reihe von Derivaten desselben bekannt gegeben.[3])

Durch die fabrikmässige Gewinnung der „Krappfarbstoffe“ aus dem Anthracen wurden das Anthrachinon und seine Derivate Gegenstand zahlreicher und eingehender Untersuchungen; ich erinnere hier beispielsweise an die schönen Arbeiten von C. Gräbe und C. Liebermann, A. Baeyer und H. Caro, R. Böttger und Th. Petersen, Perkin, Schützenberger und Schiffert, Boley, Schunk, Schunk und Roemer, C. Liebermann, Plath, de Lalande, Rosenstiel, Claus, F. Schwarzer, F. Diehl, G. Auerbach u. v. A.

Das Studium der Hydroxyl-Derivate des Anthrachinons, bedingt durch Fortschritte auf technischem Gebiete, hat eine grosse Zahl isomerer Verbindungen geschaffen[1]), die, wenn sie auch nur theilweise für die Technik Bedeutung haben, in wissenschaftlicher Beziehung Interesse erwecken, deren Ueberführung in einander in einzelnen Fällen schon gelungen[4]), deren Constitution durch die Synthese der Anthrachinonderivate aus Phtalsäure-Anhydrid und Phe-

---

[1]) Trans. of the Royal Society of Edinburgh 1862, S. 681, und Ann. Chem. Pharm. **122**, 294.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 3. Heft.

[3]) Daselbst, und Ann. Chem. Pharm. **160**, 2. Heft. C. Liebermann: „Studien in der Anthrachinongruppe“, Ann. Chem. Pharm. **183**, 145 etc.

[4]) C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 149.

nolen (A. Baeyer und H. Caro[1]), aus Oxybenzoësäure (Barth und Senhofer[2]) näher erkannt worden ist.

Da das Anthrachinon ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Erzeugung des „Alizarins" und der „Purpurine" aus Rohanthracen bildet, seine Ueberführung in die genannten Krappfarbstoffe heute fast ausschliesslich durch Darstellung der Anthrachinonsulphonsäuren, durch das Schmelzen der Alkalisalze derselben mit Aetzalkalien im Fabrikbetriebe geschieht, so haben die beiden letztgenannten chemischen Processe: die Anthrachinonsulphonsäurebildung und die Ueberführung der Sulphonsäuren in Hydroxylderivate, durch Schmelzen mit Alkalien, besondere Bedeutung gewonnen.

Speciell die letztgenannte Reaction verdient Beachtung, da sich bei derselben auch wissenschaftlich interessante Momente geltend machen.

Wirkt schmelzendes Aetzkali auf chemisch reines Anthrachinon, so färbt sich die Schmelze violett; bei Verdünnen mit Wasser verschwindet aber wieder die Farbe; erst bei längerem Erhitzen (bei 250°) zersetzt sich das Anthrachinon, und es entsteht reichlich Benzoësäure.[3])

Demzufolge wird das Anthrachinon durch schmelzende Alkalien (unter den gewöhnlichen Verhältnissen[4]) zwar verändert, aber es bildet sich dabei kein Hydroxylderivat des Anthrachinons.[5])

Wird jedoch an Stelle eines oder zweier Wasserstoffatome im Anthrachinonmoleküle ein Halogen, oder das Radical SO_2OH eingeführt, so kann aus dem derart er-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 968.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **170**, 100.

[3]) C. Gräbe und C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1871, **160**, 129.

[4]) Wartha (Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 545) gelang es, in absolut alkoholischer Lösung das Anthrachinon spurenweise durch schmelzende Alkalien in Alizarin überzuführen; bei Gegenwart von Wasser gelingt das nicht.

[5]) C. Gräbe und C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1871 **160**, 129, und Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 286.

haltenen Substitutionsprodukte durch schmelzende Alkalien leicht ein Hydroxylderivat gewonnen werden.[1])

Aus Monobromanthrachinon und Anthrachinonmonosulphonsäure entsteht Alizarin[2]); aus diesen beiden Substitutionsprodukten kann aber auch durch vorsichtiges Schmelzen mit Alkalien das von C. Gräbe und C. Liebermann[3]) beschriebene, von H. Caro und Glaser entdeckte Monoxyanthrachinon dargestellt werden.

Es wird demnach entweder, wie im letztgenannten Falle, das substituirende Radical einfach gegen Hydroxyl[4]) ausgetauscht, $C_{14}H_7O_2.OH$ gebildet, oder es wird — wie zuerst angeführt wurde — neben dem Austausch des substituirenden Radicals gegen Hydroxyl auch ein Wasserstoff des Anthrachinonmoleküls durch Hydroxyl ersetzt; es entsteht ein Bioxyanthrachinon: $C_{14}H_6O_2.(OH)_2$. Aus Monooxyanthrachinon bildet sich Alizarin.[5])

Das von A. Baeyer und H. Caro entdeckte Erythrooxyanthrachinon, welches neben dem Monoxyanthrachinon durch Erhitzen von Phenol mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht[6]), giebt bei dem Schmelzen mit Aetzkali gleichfalls Alizarin.[7])

Die von H. Caro studirten Anthrachinondisulphonsäuren[8]), sowie überhaupt alle Disubstitutionsprodukte des Anthrachinons, welche Cl, Br oder SO_2OH enthalten, können zwei, und manche sogar drei verschiedene Körper bei dem Schmelzprocesse erzeugen.

Aus der α-Anthrachinondisulphonsäure H. Caro's bildet sich die Anthraflavinsäure Perkin's, aus dieser

---

[1]) C. Gräbe und C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1871, **160**, 129, und Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 284.

[2]) Daselbst S. 290.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 141.

[4]) Der Ersatz findet in der Schmelze selbstverständlich durch KO statt. Der Kürze wegen wird stets nur das Radical OH genannt.

[5]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 141.

[6]) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 968.

[7]) Daselbst.

[8]) Daselbst 1876, S. 379.

Flavopurpurin, wie E. Schunk und H. Roemer erwiesen haben.[1])

Ausserdem wird als intermediäres Produkt die „Oxyanthrachinonsulphonsäure" gebildet, welche von C. Gräbe und C. Liebermann beschrieben worden ist[2]), welche, nach später anzuführenden Versuchen, beim Schmelzprocesse nicht, wie ihre Entdecker angaben, Alizarin[2]), sondern ein „Trioxyanthrachinon" giebt.

Aus H. Caro's β-Anthrachinondisulphonsäure bildet sich Isoanthraflavinsäure (E. Schunk und H. Roemer) und das Isopurpurin.[3])

Das von C. Liebermann und F. Giesel[4]) aus der Chrysaminsäure erzeugte Chrysazin — mit Alizarin isomer — verwandelt sich unter dem Einflusse von Alkalien gleichfalls in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_6O_2(OH)_3$, in das Oxychrysazin.

Die vorstehenden Thatsachen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1) Aus Monosubstitutionsprodukten des Anthrachinons bildet sich durch den Schmelzprocess ein intermediäres Hydroxylderivat, das keine färbenden Eigenschaften zeigt (Monoxyanthrachinon), aber durch Oxydation in alkalischer Schmelze in ein Bioxyanthrachinon (Alizarin) übergehen kann, welch letzteres färbende Kraft besitzt.

Das entstandene Alizarin lässt sich nach dem Verfahren von de Lalande[5]) in ein Trioxyanthrachinon (Purpurin) umwandeln, es ist aber nicht fähig, in alkalischer Schmelze sich höher zu oxydiren. Derart verhält sich auch das von Grimm und A. Baeyer entdeckte und beschrie-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 379.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 139.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 379, und 1877, S. 1821.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 1876, **183**, 184, und Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 970.

[5]) Compt. rend. **79**, 669. — Monit. scient. [3] **4**, 1149. — Bullet. soc. chim. **22**, 425.

bene Chinizarin[1]), welches nur schwach färbende Eigenschaften besitzt.

2) Aus den Bisubstitutionsprodukten des Anthrachinons entstehen durch den Schmelzprocess intermediäre Bioxyanthrachinone, die nicht färben, eine intermediäre Oxysulphonsäure von geringem Färbevermögen, und endlich Farbstoffe.

So wenig wie Monoxyanthrachinon, mit Arsensäure und Schwefelsäure erhitzt, sich höher oxydirt, eben so wenig gelingt dies mit Anthraflavinsäure.[2])

Das von Schützenberger und Schiffert entdeckte Purpuroxanthin[3]), welches von C. Liebermann und O. Fischer[4]), später von Plath[5]) eingehender untersucht worden ist, geht, wie A. Rosenstiel angiebt, durch Erhitzen mit Alkalien leicht in Purpurin über, kann aber auch durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in das Trioxyderivat umgewandelt werden; es besitzt keine färbenden Eigenschaften.[6]) Da die Synthese des Purpuroxanthins aus Anthrachinon noch ganz unklar ist, bezüglich seiner directen Entstehung aus einer Anthrachinonsulphonsäure bisher nichts bekannt wurde, so entzieht es sich gegenwärtig noch jeder Vergleichung.

C. Gräbe und C. Liebermann haben den Process, nach welchem aus Monobromanthrachinon Alizarin entsteht, mit der Umwandlung des Trichlorchinons in Chloranilsäure verglichen.[7]) Die angeführte Analogie begründet die Richtigkeit der Auffassung des chemischen Vorganges, allein die Frage: warum nur ein Wasserstoff des Anthra-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 508.

[2]) Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, gaben kein positives Resultat.

[3]) Bullet. soc. chim. 1864, **70**, und Ann. Chem. Pharm. **133**, 145.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 213.

[5]) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1204.

[6]) Wie 2.

[7]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 290.

chinonmoleküls durch Hydroxyl in der alkalischen Schmelze direct ausgetauscht wird, bleibt unbeantwortet.

Ist auch die Kenntniss des Anthrachinons und seiner Derivate seit jener Zeit bedeutend vorgeschritten, so fehlen doch auch heute noch die Anhaltspunkte zur Lösung jener Frage. Die oben skizzirten Thatsachen lassen aber eine Vermuthung zu, sie führen zur Ansicht, dass das durch „directen Austausch" einführbare Hydroxyl die Färbekraft bedinge.

Derart wird erklärlich, dass von den bekannten Bioxyanthrachinonen nur das Alizarin stark färbende Eigenschaften besitzt[1]), dass aus den Anthrachinonbisulphonsäuren durch Ersatz der beiden Sulphonsäure-Radicale durch Hydroxyle stets ein nicht färbendes Bioxyanthrachinon entsteht.

Aus den oben angedeuteten Thatsachen, dass das Anthrachinon, mit Alkalien geschmolzen, kein Hydroxylderivat zu bilden im Stande ist, dass aber, sobald in den Monosubstitutionsprodukten des Anthrachinons das substituirende Radical (z. B. SO_2OH) durch Hydroxyl in der alkalischen Schmelze ersetzt worden ist, noch „directer Austausch" eines Wasserstoffes gegen Hydroxyl statthaben kann, wenn die Schmelzoperation derart geleitet wird, — dass weiter in den Disubstitutionsprodukten des Anthrachinons entweder nach oder vor Ersatz der substituirenden Radicale durch Hydroxyl ein Wasserstoff direct ausgetauscht werden kann, folgt: dass der directe Austausch eines Wasserstoffes im Anthrachinonmolekül gegen Hydroxyl nur dann möglich ist, wenn bereits Substitution durch ein Radical (OH, Cl, Br, SO_2OH) im Anthrachinon stattgefunden hat.

Aus Anthrachinonmonosulphonsäure entsteht bei vorsichtigem Schmelzen mit Alkalien Monoxyanthrachinon; die isomere Verbindung des Erythrooxyanthrachinons ist auf diesem Wege noch nicht erhalten worden, somit die

[1]) C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 147.

denselben entsprechende Anthrachinonsulphonsäure nicht bekannt.

Die Monosubstitutionsprodukte des Anthrachinons, mit Chlor und Brom erzeugt, verhalten sich der Monosulphonsäure analog.

R. Böttger und Th. Petersen[1]) haben durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Anthrachinon Mononitroanthrachinon dargestellt, dasselbe giebt, mit Reductionsmitteln behandelt, Amidoanthrachinon, und dieses wird durch Einwirkung von salpetriger Säure und Zersetzung der gebildeten Diazoverbindung durch Wasser in Monoxyanthrachinon übergeführt: $C_{14}H_7O_2N_2.NO_3 + H_2O = C_{14}H_7O_2.OH + N_2 + NO_3H$.[1])

Aus diesen Thatsachen liesse sich folgern, dass bei Eintritt irgend eines der genannten Radicale in das Anthrachinonmolekül immer ein Monosubstitutionsprodukt entsteht, welches dem bekannten Monoxyanthrachinon entspricht. Die Wasserstoffe im Anthrachinon haben demnach gleiche Function, wenn ein Monosubstitutionsprodukt gebildet wird.

Wenn aber Substitution eines Wasserstoffes durch ein Radical (z. B. SO_2OH) stattgefunden hat, dann ist der „directe Austausch" eines zweiten Wasserstoffatomes gegen OH in der alkalischen Schmelze möglich, und es bildet sich, wenn dieser Austausch statt hat, stets ein und dasselbe Bihydroxylderivat: Alizarin.

Sobald die Bildung von Disubstitutionsprodukten erfolgen kann, entstehen isomere Verbindungen. Wir kennen zwei Dinitroanthrachinone, zwei verschiedene Anthrachinonbisulphonsäuren. Die beiden letzteren geben intermediäre nichtfärbende Bihydroxylderivate bei dem Schmelzprocess, und der „directe Austausch" eines Wasserstoffes findet auch dann noch in der Schmelze statt, wenn die richtigen Verhältnisse eingehalten werden: es entsteht ein Trihydroxylderivat, ein Farbstoff.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 166, 147.

Dasselbe gilt auch von der Oxyanthrachinonsulphonsäure C. Gräbe's und C. Liebermann's, welche bei dem Schmelzen mit Alkalien nach meinen Versuchen ein mit Isopurpurin identisches Trioxyderivat giebt.

Es sind zwei Reactionen bekannt geworden, durch welche es möglich wird, die in das Anthrachinonmolekül eingetretenen Hydroxyle wieder für Wasserstoff zu tauschen.

C. Liebermann und O. Fischer haben durch Einwirkung von Zinnchlorür auf in Aetzkali gelöstes Alizarin Monoxyanthrachinon dargestellt.[1])

H. Troschke und C. Liebermann[2]) erhielten durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin das Amidooxyanthrachinon.

Bei Bildung dieser Verbindung aus dem Alizarin tritt das Amid-Radical an Stelle jenes Hydroxyls, welches bei Erzeugung des Alizarins aus Monoxyanthrachinon direct gegen Wasserstoff in der Schmelze aufgenommen worden ist. Diese Thatsache wird durch das Verhalten der alkoholischen Lösung des Amidooxyanthrachinons gegen salpetrige Säure erwiesen: es entsteht, indem an Stelle des Amids Wasserstoff tritt, wieder Monoxyanthrachinon. Der Process gestattet sicherer, als der erst angegebene, aus den Oxyderivaten des Anthrachinons ein Hydroxyl zu eliminiren.

C. Liebermann und O. Fischer[3]) haben diese Reaction zuerst bei dem Purpurinamid in Anwendung gebracht, welches, aus Purpurin durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt, mit salpetriger Säure behandelt, Purpuroxanthin liefert[3]), und dieses giebt beim Schmelzen mit Alkalien Purpurin (Rosenstiel). Auch in diesem Falle tritt das Amid an die Stelle jenes Hydroxyls im Purpurin, welches das Purpuroxanthin in alkalischer Schmelze direct für Wasserstoff aufnehmen muss, um Purpurin zu bilden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 157.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 968.

[3]) C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 215.

Mit Hilfe der genannten Reactionen, speciell letzterer, die C. Liebermann mit dem Namen „Abbau" bezeichnet, wird es möglich, die interessanten, oben skizzirten Verhältnisse des „directen Austausches" zu studiren.

Die Möglichkeit, durch Bildung von Amidoderivaten und Austausch des Amids gegen Wasserstoff aus Trioxyderivaten des Anthrachinons zu Bihydroxylen zu gelangen, aus diesen Monoxyanthrachinon darstellen zu können, würde noch mehr an Interesse gewinnen, wenn es gelingt, aus den Bi- und Trioxyderivaten durch Abänderung des Processes der Einwirkung des Ammoniaks dem Amidooxyanthrachinon und dem Purpurinamid isomere Verbindungen zu erzeugen.

Ein Einblick in die Constitution der Anthrachinon-Abkömmlinge scheint weiter dadurch möglich zu werden, dass aus dem Monoxyanthrachinon eine Oxyanthrachinonsulphonsäure erzeugt, und mit jener isomeren Verbindung verglichen wird, die entstehen muss, wenn man Amidooxyanthrachinon mit Schwefelsäure in eine Amidooxyanthrachinonsulphonsäure überführt, und in dieser durch Behandlung mit salpetriger Säure das Amid für Wasserstoff tauscht.

In diesem Sinne wurde die nachstehende Arbeit unternommen, die bei dem Umfange des Gebietes in Folge der Schwierigkeiten, welche die Reindarstellung einzelner Körper[1]), ihre Gewinnung in etwas grösserer Menge mit sich brachte, und vor Allem in Folge der kurz bemessenen freien Zeit, welche die Berufsgeschäfte zu derartigen Arbeiten kaum gestatten, noch nicht abgeschlossen ist. Speciell im zweiten Theile der Arbeit haben sich der Erreichung des gesteckten Zieles Hindernisse in den Weg gestellt, die im Voraus nicht zu erwarten waren, und es beschränken sich demnach die Mittheilungen über die Oxy-

[1]) Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, der ersten österr. Alizarin-Fabrik-Gesellschaft: G. Przibram u. Co. meinen besten Dank für die Bereitwilligkeit auszusprechen, mit welcher mir viele Fabrikationsprodukte zur Disposition gestellt worden sind.

anthrachinonsulphonsäuren vorläufig nur auf die Angabe einzelner Resultate.

Die Versuche über Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin haben zu neuen Körpern geführt, welche ich in einer vorläufigen Mittheilung[1]) mir anzudeuten erlaubt habe.

Ueber Amidoderivate des Anthrachinons.

Versuche, durch Erhitzen von chemisch reinem Monooxyanthrachinon mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren ein Amidoprodukt zu gewinnen, gaben stets, auch bei langem und hohem Erhitzen, ein negatives Resultat. In einem Falle gelang es, bei Anwendung von 0,285 Grm. chemisch reinen Monoxyanthrachinons, die mit 20 Ccm. einer 25 Proc. NH_3 enthaltenden Ammoniaklösung durch 4 Stunden bei 200° erhitzt wurden, nach längerem Stehen der Röhre prächtig goldglänzende Kryställchen zu erhalten, die aber bei näherer Untersuchung nichts Anderes als das Ammonsalz des Monoxyanthrachinons waren; sie lösen sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe; Säuren scheiden aus dieser Lösung den ursprünglichen Körper aus.

Das Alizarin wird, wie schon C. Liebermann und H. Troschke[2]) mitgetheilt haben, unter ähnlichen Verhältnissen, mit Ammoniak behandelt, ziemlich leicht in Amidooxyanthrachinon übergeführt. In der oben erwähnten vorläufigen Mittheilung habe ich darauf hingewiesen, dass die bei diesem Processe auftretenden Körper verschiedenartige sind, und ihre Bildung von der Temperatur, Dauer des Erhitzens und Menge des angewendeten Ammoniaks abhängig scheint.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **15**, 224.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8. Jahrgang, S. 379, und Ann. Chem. Pharm. **183**, 202.

Zur Darstellung der im Nachstehenden beschriebenen Produkte der Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin, wurde das letztere aus mehrfach umkrystallisirten anthrachinonmonosulphonsaurem Natron durch Schmelzen mit reinem Aetznatron gewonnen, — nach dem Verfahren, welches C. Liebermann und H. Troschke gelegentlich ihrer Mittheilung über das Amidooxyanthrachinon[1]) angegeben haben, gereinigt und schliesslich aus Eisessig krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle wurden nochmals gelöst, und aus der Lösung durch Wasser das reine Alizarin in Form hochgelber Flocken gefällt.

Durch Erhitzen derart gereinigten Alizarins, das getrocknet zur Verwendung kam, mit grossem Ueberschusse concentrirter Ammoniaklösung, bei 130°, durch 20—24 Stunden, gelang es, beiläufig 40—45 Proc. vom angewandten Rohstoffe als Amidooxyanthrachinon zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde der Röhreninhalt direct mit Wasser verdünnt und mit Säure versetzt; die erhaltene dunkelrothbraune Fällung wurde, nach vollständigem Auswaschen, mit kaltem Barytwasser digerirt; die hierbei gewonnene schön violette Lösung gab auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine heller rothe Fällung. Durch wiederholtes Auflösen in kalter Barytlösung, Filtriren und Ausfällen gelingt es schliesslich, das Amidooxyanthrachinon als chrom- bis zinnoberrothen Niederschlag zu gewinnen, der an der Oberfläche grünen Metallglanz zeigt.

Dieser Niederschlag wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt; derart gewinnt man rothbraune Nadeln, die stellenweise grün metallisch schimmern, und alle Eigenschaften besitzen, welche C. Liebermann und H. Troschke als für das Amidooxyanthrachinon charakteristisch angegeben haben. In Alkohol und Aether ist der Körper ziemlich leicht löslich; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit braungelber Farbe auf, aus der Lösung fallen die scharlachrothen Flocken des unveränderten

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8. Jahrgang, S. 379, und Ann. Chem. Pharm. 183, 202.

Amides aus. Starke Salzsäure löst den Körper bei Kochen mit lichtgelber Farbe, die Lösung scheidet auf Wasserzusatz denselben ebenfalls unverändert aus. In Alkalien löst sich das Amid mit violetter Farbe leicht auf, beim Kochen mit Aetzkali entwickelt sich kein Ammoniak, und erst durch Schmelzen mit Alkalien wird das Amidooxyanthrachinon verändert.

Die alkoholische Lösung des Körpers, mit salpetriger Säure in der Art behandelt, wie seine Entdecker angeben, liefert Oxyanthrachinon mit den Eigenschaften, wie sie bereits bekannt sind.[1])

0,213 Grm. aus Alkohol krystallisirten Amidooxyanthrachinons gaben bei Verbrennung 0,548 Grm. Kohlensäure und 0,0732 Grm. Wasser. Eine Stickstoffbestimmung, mit 0,2772 Grm. durchgeführt, ergab 0,2496 Grm. Platinsalmiak, somit 0,015656 Grm. Stickstoff. Daraus berechnen sich 70,164% C, 3,81% H und 5,647% N. Die Formel $C_{14}H_6O_2\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ verlangt 70,29% C, 3,765% H und 5,857% N.

Die Elementaranalyse des durch „Abbau" aus Amidooxyanthrachinon erhaltenen Oxyanthrachinons ergab:

0,182 Grm. Substanz gaben 0,499 Grm. CO_2 und 0,0597 Grm. H_2O, woraus sich 74,774% C und 3,644% H berechnen. Die Formel $C_{14}H_8O_3$ verlangt 75,0% C und 3,57% H.

C. Liebermann und H. Troschke erhielten durch Erhitzen von Alizarinpaste mit Ammoniak bei 200°, wenn die Einwirkung 3—4 Stunden währte, hauptsächlich nur das Amidooxyanthrachinon, denn es blieben nach Extraction mit Barytwasser nur geringe Mengen von „Alizarinbaryum" als Rückstand[2]); werden aber die Mengen von Alizarin und Ammoniak abgeändert, so treten noch andere Produkte auf.

Die genannten Forscher fanden derart einen Körper, welchen sie als die Ammonverbindung des Alizarinimides beschrieben haben, der in Ammoniak unlöslich ist, aber in Alkohol mit rothvioletter Farbe sich leicht löst.[3])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 290.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 183, 206.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 183, 209.

Bei meinen unten angeführten Versuchen fand ich, dass ausser den beiden bekannten Amidoderivaten sich, je nach der Dauer des Erhitzens und Menge des Ammoniaks, noch ein Körper bildet, der, in Ammoniak fast ganz unlöslich, sich in Alkohol mit indigoblauer Farbe zu lösen vermag, dass weiter eine in Alkohol rothlösliche Substanz entsteht, welche sich in Ammoniak schwer löst, und endlich stets ein in Alkohol, Ammoniak und Wasser ganz unlöslicher Körper gebildet wird.

Diese Produkte lassen sich demnach in folgender Weise zergliedern:

a) In Aetzammoniak lösliche Körper: das Gemenge giebt, mit Salzsäure versetzt, eine braune Fällung, welche, mit kaltem Barytwasser digerirt:
   1) theilweise gelöst wird: Amidooxyanthrachinon,
   2) theilweise sich nicht löst: das Produkt ist von den bereits bekannten Körpern verschieden.

b) In Ammoniak unlösliche Körper:
   I. in Alkohol löslich, mit
      1) violettrother Farbe,
      2) indigoblauer Farbe;
   II. in Alkohol unlöslich; das Produkt ist überhaupt, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, unlöslich.

Diesem Verhalten nach giebt es 6 verschiedene Substanzen, welche aus dem Alizarin durch Wirkung des Ammoniaks gebildet werden können.

Die durchgeführten Versuche erlaube ich mir mitzutheilen:

I. 1,332 Grm. chemisch reines Alizarin wurden mit 50 Ccm. Ammoniak[1]) durch 3,5 Stunden bei 160° erhitzt; es war wenig Amidooxyanthrachinon gebildet und noch reichlich Alizarin vorhanden.

II. 0,7 Grm. chemisch reines Alizarin wurden mit 8 Ccm. = 2,61 Theilen NH_3[2]) durch 10 Stunden erhitzt (bei 180°); erhalten wurden

---

[1]) Das in allen Fällen angewandte Ammoniak enthielt 25 Gew.% NH_3 (Dichte 0,915).

[2]) Die angegebenen Theile sind Gewichtsmengen auf Alizarin berechnet.

0,159 Grm. reines Amidooxyanthrachinon (22,7 % Ausbeute) und 0,32 Grm. (45,5 %) in Ammoniak unlöslicher Körper, der sich theilweise in Alkohol mit blauvioletter Farbe auflöste.

III. 0,799 Grm. Alizarin mit 8 Ccm. (2,3 Theilen NH_3) durch 25 Stunden bei 180° erhitzt, gaben 0,152 Grm. (19 %) Amidooxyanthrachinon, 0,059 Grm. (6,16 %) in Ammoniak löslichen, jedoch in Barytwasser unlöslichen Körper; 0,58 Grm. (72,6 %) an in Ammoniak unlöslicher Substanz, die sich in absolutem Alkohol theilweise, erst mit violetter, dann mit rein blauer Farbe löste.

IV. 5 Röhren waren mit Alizarin und Ammoniak in wechselnden Mengen beschickt worden; 4 der Röhren explodirten, die letzte enthielt 0,7 Grm. Alizarin und 20 Ccm. Ammoniak (6,5 Theile NH_3); nach Erhitzen bei 180° durch 7 Stunden waren gebildet: 0,17 Grm. (24,3 %) Amidooxyanthrachinon neben in Ammoniak löslichen, in Barytwasser unlöslichen Stoffen; 0,3 Grm. (42,8 %) in Ammoniak unlöslicher Substanz, die sich theilweise in Alkohol mit rothvioletter Farbe auflöste.

V. 30 Grm. chemisch reinen Alizarins wurden durch 10 Stunden mit 500 Ccm. Ammoniak (3,8 Gew.-Thln. NH_3) bei 180° erhitzt. Bei Entleeren des Rohres waren die Wände desselben mit kleinen Kryställchen überdeckt, welche dunklen, grünen Metallglanz besassen, deren Menge beiläufig 6—7 Grm. betrug.

Diese Krystalle wurden für sich einer Untersuchung unterzogen, sie lösen sich nur in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe auf.

Der Röhreninhalt wurde filtrirt; der Filterrückstand war eine schwarze, pulverförmige Masse, in welcher sich zahlreiche kleine Kryställchen vorfanden. Die Menge desselben betrug 10 Grm.

Kocht man diesen Rückstand mit Wasser aus, so entsteht eine kirschrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten braunviolette Flocken ausfallen; ist die Lösung sehr concentrirt, so gerinnt die Masse und wird förmlich sulzig.

Der abermals bleibende Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und im Extractionsapparate (nach Drechsel) total erschöpft. Die hierbei erhaltene Lösung ist kirschroth und giebt auf Wasserzusatz braunviolette Flocken; von dieser Substanz wurden etwa 8 Grm. erhalten.

An Amidooxyanthrachinon waren 6 Gramm (20 %) gewonnen worden.

VI. 18 Grm. Alizarin wurden durch 40 Stunden mit 400 Ccm. (5,08 Theilen Ammoniak) bei 180° erhitzt. Das Produkt war in seinem Verhalten mit den von V. übereinstimmend, nur war noch mehr von dem in Alkohol und Ammoniak unlöslichen, schwarzen Körper entstanden.

VII. 2 Röhren, mit je 1 Grm. Alizarin und mit 10 Ccm. Ammoniak (2,28 Theilen NH_3) beschickt, wurden bei 170—180° durch 10

Stunden erhitzt. Nach Filtriren des Röhreninhaltes blieb auf dem Filter ein schwarzer Rückstand, der sich zum Theil in Alkohol mit schön blauer Farbe auflöste; 0,385 Grm. (18,25 %) Amidooxyanthrachinon waren neben 1,4 Grm. (70 %) des in Ammoniak unlöslichen Produktes gebildet worden; der Rest der Masse hatte sich in Ammoniak gelöst, war in Barytwasser jedoch unlöslich.

VIII. 20 Grm. chemisch reinen Alizarins wurden mit 200 Ccm. (2,28 Theilen NH_3) durch 7 Stunden bei 170° erhitzt.

An reinem Amidooxyanthrachinon waren 2,5 Grm. (12,5 %) gewonnen worden.

Der in Ammoniak unlösliche Rückstand wog 13,5 Grm. (67,5 % vom Rohstoffe), mit Alkohol extrahirt, löste sich ein grosser Theil desselben direct mit schön blauer Farbe auf; der total unlösliche Rückstand wog 7,280 Grm.; es waren somit 6,22 Grm. (31,1 %) in Alkohol löslicher Produkte gewonnen worden.

IX. 15 Grm. chemisch reinen Alizarins wurden durch 6 Stunden bei 180° mit 215 Ccm. Ammoniak (3,27 Gewichtstheilen NH_3) erhitzt; an unlöslichen Produkten, d. h. Filterrückstand, nach Filtration des Röhreninhaltes, waren 9 Grm. vorhanden, von welchen sich ein Theil in Alkohol mit violetter Farbe auflöste; an Amidooxyanthrachinon wurden 2,33 Grm. (15,5 %) erhalten.

X. 8 Grm. Alizarin wurden mit 80 Ccm. Ammoniak (2,28 Theilen NH_3) bei 180° durch 7 Stunden erhitzt; der in Ammoniak unlösliche Rückstand gab an Alkohol nicht unbedeutende Mengen des mit blauer Farbe löslichen Körpers ab.

XI. 20 Grm. Alizarin mit der achtfachen Ammoniakmenge (160 Ccm.) (1,2 Theilen NH_3) durch 5 Stunden bei 170° erhitzt, ergaben grössere Mengen der in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Substanz.

Aus den vorstehenden Versuchen kann gefolgert werden, dass bei Anwendung von 1,2—6,5 Theilen Ammoniak (NH_3) die Menge des entstandenen Amidooxyanthrachinons nicht über 24 Procent vom angewandten Rohstoffe steigt, demnach zur Darstellung dieses Produktes sich das Verfahren am besten eignet, welches C. Liebermann und H. Troschke angeben.[1])

Wenn die Menge des Ammoniaks mehr als 3,5 Theile

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 206.

(beiläufig) vom angewandten Alizarin beträgt, aber nicht über 7, so bilden sich die in Ammoniak unlöslichen Körper in bedeutender Menge, ein Theil derselben löst sich dann in absolutem Alkohol mit rothvioletter Farbe auf.

Wird die Menge des angewandten Ammoniaks noch mehr verringert, so steigt die Bildung der in Ammoniak unlöslichen Stoffe bis auf 65—70 Proc. vom Rohstoff; ein Theil derselben löst sich dann in Alkohol direct mit schön blauer Farbe auf. Die Dauer der Einwirkung scheint innerhalb gewisser Grenzen weniger von Einfluss auf die gebildeten Produkte zu sein.

Durch diese Versuche, welche eigentlich nur den Zweck hatten, Material zu schaffen, wurde die in der erwähnten vorläufigen Mittheilung ausgesprochene Ansicht, dass die Dauer der Einwirkung hauptsächlich maassgebend sei, widerlegt: die Ammoniakmenge als das Bestimmende erkannt.

Die in der citirten Mittheilung ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution der Produkte haben sich bestätigt.

Die Untersuchung der aufgefundenen Produkte bot insofern grosse Schwierigkeiten, als die Trennung derselben nur mit Hilfe der Farbenreaction möglich war, als die Darstellung des in Ammoniak, Alkohol und Barytwasser unlöslichen Körpers keine volle Garantie bieten konnte, ob wirklich eine chemische Verbindung oder aber ein Gemenge mehrerer Körper vorlag. Am sichersten und leichtesten schien die Untersuchung des Amidoproduktes zu sein, welches sich in Alkohol mit rein blauer Farbe auflöst.

In Nachstehendem gebe ich die einzelnen Verbindungen in der Reihenfolge an, in welcher sie untersucht worden sind; wo die Feststellung der Zusammensetzung problematisch bleiben musste, erlaube ich mir, die ermittelten Eigenschaften einfach anzuführen.

Diamidoanthrachinon.
(Alizarindiamid.)

Bisher ist nur ein Körper von dieser Zusammensetzung näher bekannt; dies ist das von Böttger und Petersen[1]) aus α-Binitroanthrachinon erzeugte α-Biamidoanthrachinon, auf dessen Verhalten ich später vergleichsweise zu sprechen kommen werde.

Wirkt Ammoniak auf Alizarin unter den Verhältnissen ein, welche bei den Versuchen No. II, III, VII, VIII, X und XI eingehalten wurden, so löst sich ein Theil des in Ammoniak unlöslichen Antheiles des Reactionsproduktes in Alkohol mit rein blauer Farbe auf. Aus dieser Lösung fällt Wasser blaue Flocken, welche nach dem Trocknen dunkelblaue Farbe besitzen und beim Reiben Kupferglanz annehmen; die Masse sieht dem Indigo sehr ähnlich.

Kocht man den Körper mit Alkalien, so löst er sich unter Entwicklung von Ammoniak mit violetter Farbe auf.

Säuren fällen aus der heissen Lösung rothbraune Flocken, die bei dauerndem Kochen mit Alkalilösung keine Spur von Ammoniak mehr entwickeln.

Dieses Verhalten liess auf Analogie in der Constitution mit jenem Produkte schliessen, welches C. Liebermann und H. Troschke als „Alizarinimidoammonium" beschrieben haben, allein die anderen Eigenschaften, speciell die unveränderte Zusammensetzung der Verbindung, nachdem sie in Säuren gelöst worden war schlossen total die Möglichkeit aus, dass hier Ammonverbindung eines Imid- oder Amidoderivates vorliegt.

Die blaue alkoholische Lösung des Körpers wird auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge prächtig roth; setzt man nun Salzsäure vorsichtig zu, so tritt bei dem Neutralisationspunkte wieder die Blaufärbung ein; Ueberschuss an Salzsäure färbt zwiebelroth.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 148. — Chem. News. 1870, No. 566 und 166. — Dingler's Journ. 197, 280 etc.

In Eisessig löst sich der Körper mit prächtig blauer Farbe auf und wird durch Wasser in dunkelblauen Flocken gefällt, welche, an den Wänden des Glases haftend, Goldglanz zeigen. In concentrirter Salzsäure löst sich die reine Substanz mit brauner Farbe auf, nach Wasserzusatz fallen braunrothe Flocken aus, die nach vollständigem Auswaschen wieder dunkelblau werden und in Alkohol sich mit blauer Farbe auflösen. Selbst in concentrirter englischer Schwefelsäure wird das Produkt unverändert gelöst, indem aus der gelbbraunen Lösung durch Wasser braune Flocken fallen, die nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol sich wie die native Substanz lösen. Ein derartiges Verhalten beweist, dass die vorliegende Verbindung kein Ammoniumsalz sein kann, dass mithin die Ammoniak-Entwicklung die Folge des Austausches eines Amides gegen Hydroxyl ist (resp. gegen KO oder NaO).

Das durch Einwirkung wässriger Alkalilösung erhaltene Produkt zeigt ganz andere Eigenschaften: es löst sich leicht in Aether mit rothbrauner Farbe, während der ursprüngliche Körper allmählich mit blauer Farbe in Lösung geht; von Anilin wird dieser blau, jener braunroth aufgenommen. Die Löslichkeit des neuen Stoffes in Alkalien spricht für die Salzbildungsfähigkeit.

Charakteristisch für die in Alkohol blaulöslichen Körper ist, dass seine alkoholische Lösung bei andauernder Behandlung mit aus Salpetersäure und arseniger Säure erzeugter salpetriger Säure sich schön rothviolett, dann braunroth und schliesslich hellgelb färbt; nach voller Sättigung, Kochen und Fällen mit Wasser wird eine hochgelbe Masse erhalten, die, wenn gereinigtes Produkt verwendet wurde, reines Erythrooxyanthrachinon ist.

Durch dieses Resultat — mit der von C. Liebermann und H. Troschke zur Darstellung des Monoxyanthrachinons aus Amidooxyanthrachinon verwendeten Reaction erhalten — schien es unzweifelhaft, dass der aus dem ursprünglichen Produkt durch Kochen mit Alkalien und nachheriges Fällen mit Säuren gewonnene Körper ein dem Amidooxyanthrachinon isomerer sein müsse, der, wie weiter

gefunden wurde, aus dem in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Körper auch dann sich bildet, wenn letzterer statt mit Alkalilösung mit verdünnter Salzsäure andauernd gekocht wird.

Nach dem Schema:

$$\left(C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right.\right)_3 + NO_2H = \left(C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right.\right)_3 + N_4 + (H_2O)_2$$

entsteht aus Amidooxyanthrachinon Monoxyanthrachinon. Da nun das neue Amidooxyanthrachinon unter Entwickelung von Ammoniak aus dem in Alkohol blaulöslichen Körper sich bildet, und die Auffassung desselben als Ammonsalz nach den vorstehenden Reactionen ausgeschlossen war, so schien die Ansicht berechtigt, dass dieser in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Körper ein Diamidoanthrachinon sei, dessen eines Amid-Radical loser gebunden, leichter durch OH auszutauschen ist.

Die bei den Versuchen VIII, X und XI gewonnenen, in Ammoniak unlöslichen Antheile wurden im Extractionsapparate nach Drechsel mit absolutem Alkohol behandelt; die erst erhaltenen Extractionsflüssigkeiten, obgleich von rein blauer Farbe, wurden für sich genommen, und mit neuem Alkohol die Extraction fortgesetzt. Derart war eine gewisse Garantie geboten, dass Spuren anderer leicht löslicher Körper sich nicht in jenen Extractionen befinden konnten, aus welchen die reine Verbindung erhalten worden ist. Die rein blaue alkoholische Lösung wurde mit Wasser im Ueberschusse versetzt; die dunkelblaue Fällung wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe getrocknet und mit Aether behandelt; waren noch Spuren von Amidooxyanthrachinon zugegen, so mussten dieselben mit rothbrauner Farbe in Lösung gehen; die ätherische Lösung war rein blau gefärbt. Durch Filtriren und Decantiren wurde die ungelöste Masse vom Aether getrennt und wieder getrocknet. Das derart erhaltene Produkt ist ein dunkelblaues Pulver, welches beim Reiben Kupferglanz annimmt und so elektrisch wird, dass es an der Achatschale haften bleibt.

Eine Probe dieser Substanz wurde aus Alkohol unter der Luftpumpe zu krystallisiren versucht und eine Menge ganz dunkler Krystallnadeln erhalten; die zweite, weit grössere Partie wurde in Alkohol nochmals aufgenommen und in drei Operationen verarbeitet; 1) eine Probe wurde in eine Kältemischung gestellt und bei 0° chemisch reine concentrirte Salzsäure zutropfen gelassen, so dass keine Temperaturerhöhung eintrat; die blaue Lösung wurde kirschroth, und schieden sich braunrothe Krystallnadeln aus, welche eine lose Salzsäureverbindung des Diamidoanthrachinons sind. Sie wurden auf einem Filterchen gesammelt und mit reinem Wasser so lange gewaschen, bis die Masse dunkelblaue Farbe angenommen hatte. 2) Eine zweite Partie wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure und Aether versetzt. Durch den Zusatz des Aethers gelingt es, die salzsaure Verbindung rascher auszuscheiden, da sie in Aether wenig löslich ist. Die dritte Partie wurde zur Darstellung anderer Substanzen verwendet, deren Besprechung unten folgt. Die Analyse der gereinigten Substanz ergab folgende Resultate:

0,1424 Grm. Substanz gaben bei Verbrennung: 0,3685 Grm. Kohlensäure und 0,057 Grm. Wasser, somit 70,57 % C und 4,44 % H.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: aus 0,1286 Grm. Substanz erhalten 0,235 Grm. Platinsalmiak, somit 0,01474 Grm. N oder 11,46 %[1]) Stickstoff; aus dem durch Glühen erhaltenen Platin 0,1039 Grm. folgern 0,014737 Grm. N, somit 11,457 % Stickstoff.

Eine mit der aus Operation 1 gewonnenen Substanz ausgeführte Analyse ergab:

Aus 0,203 Grm. Substanz wurden erhalten: 0,5245 Grm. CO_2, somit 0,143 Grm. C, und 0,0781 Grm. Wasser, entsprechend 0,008677 Grm. H. Daraus berechnen sich 70,443 % C und 4,274 % H.

0,1973 Grm. Substanz gaben bei Verbrennung mit Natronkalk 0,362 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,16 Grm. Platin, woraus sich 0,0227 Grm. Stickstoff = 11,505 % berechnen.

Aus 0,251 Grm. der Substanz wurden bei Verbrennung mit Natronkalk 0,204 Grm. Platin erhalten = 0,461 Grm. Platinsalmiak, somit 0,0289 Grm. Stickstoff = 11,51 %.

---

[1]) Die Differenz gegen die berechnete Menge Stickstoff (0,3 %) liegt bei den geringen Quantitäten der angewandten Mengen innerhalb des Versuchsfehlers.

Gefunden.				Für $C_{14}H_{10}N_2O_2$ berechnet.
I.	II.	III.		
70,57	70,443	—	C_{14}	70,5882
4,44	4,274	—	H_{10}	4,2017
11,457	11,505	11,51	N_2	11,7640

Kocht man das Diamidoanthrachinon in wässriger Lösung längere Zeit mit Alkalien, so erleidet es — wie schon erwähnt wurde — unter Ammoniakentwicklung eine Zersetzung. Zur Controle des Processes:

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + KOH = C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH_2\\OK\end{cases} + NH_3$$

wurden folgende Versuche durchgeführt:

0,245 Grm. der Substanz wurden im Wasserstoffstrome mit Kalilauge andauernd gekocht, das entweichende Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, diese Lösung mit Platinchlorid versetzt; an Platinsalmiak wurden 0,227 Grm. erhalten, woraus 0,1 Grm. Platin gewonnen worden ist.

Daraus berechnen sich an Ammoniak 0,017224 Grm., somit 7,03 % NH_3. Der obige Process würde 7,142 % NH_3 verlangen.

Aus der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure das entstandene Amidooxyanthrachinon gefällt und gewogen; erhalten wurden 0,248 Grm., somit 99,18 %.

Der Process verlangt 100,42 % des Diamidoanthrachinons.

0,1898 Grm. Substanz wurden andauernd mit Aetznatron gekocht, bis eine rothviolette Lösung entstanden war, diese wurde mit Salzsäure zersetzt, und die erhaltene rothbraune Fällung gewogen: 0,1890 Grm. entsprechen 99,57 %.

Die Zersetzung durch Alkalien geht langsam vor sich, und es bedarf langen Erhitzens, bis die Masse sich vollständig gelöst hat.

Die vorstehenden quantitativen Bestimmungen lassen wohl kaum an der Richtigkeit der Auffassung des Körpers als Diamidoanthrachinon zweifeln. Läge die Ammoniumverbindung eines Imides vor, so könnte — abgesehen von dem Verhalten gegen Säuren, abgesehen davon, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure Erythrooxyanthrachinon

entsteht, die Analyse nach Kochen des Körpers mit Alkalien nur 92,85 % Imid ergeben.

Wird das Diamid bis 130° erhitzt, so beginnt es sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Ammoniakentwicklung und verkohlt schliesslich, ohne zu sublimiren. Bei dauerndem Kochen mit Wasser beginnt sich allmählich der Körper mit blauer Farbe zu lösen, die Lösung wird später violett, dann rothviolett, und tritt dann auch Zersetzung ein. Da das Diamidoanthrachinon sowohl beim Erhitzen mit Salzsäure, als beim Schmelzen mit Alkalien in die entsprechende Amidooxyanthrachinonverbindung übergeht, so ist selbstverständlich, dass der dabei entstehende Körper derselbe ist, wie bei gleicher Behandlung des Amidooxyproduktes: Alizarin.

Die Entstehung des Körpers aus Alizarin, die Fähigkeit, sich in dasselbe wieder zurückführen zu lassen, berechtigen, denselben als „Orthodiamidoanthrachinon" zu bezeichnen, nachdem das Alizarin als „Orthoverbindung" nach den Untersuchungen von A. Baeyer und H. Caro anzusehen ist.

Das Diamid färbt mit Thonerde und Eisen gebeizte Zeuge nicht, doch ist es im Stande, in alkoholischer Lösung bei längerer Einwirkung Seide graublau ziemlich echt zu färben.

Vergleicht man die Eigenschaften des Körpers mit den von Böttger und Petersen aus α-Binitroanthrachinon erzeugten α-Diamidoanthrachinon, so zeigt sich gänzliche Verschiedenheit. Nach dem von den genannten Chemikern angegebenen Verfahren hat Herr Eugen Dittrich[1]) in Kolbe's Laboratorium chemisch reines α-Dinitroanthrachinon dargestellt, und aus demselben das α-Diamidoanthrachinon Böttger's und Petersen's mit all den Eigenschaften erhalten, welche die Entdecker angeben. Dieses Diamid lässt sich in prächtigen rothen

---

[1]) Ich spreche Herrn E. Dittrich für die Freundlichkeit, mit der er sich dieser Arbeit in meinem Interesse unterzogen hat, meinen Dank aus.

Nadeln sublimiren, ist in Alkalien ganz unlöslich, entwickelt bei stundenlangem Kochen keine Spur Ammoniak und wird durch salpetrige Säure wieder in Anthrachinon zurückverwandelt; beim Schmelzen mit Alkalien bildet es einen Farbstoff, der mit Alizarin identisch ist. [1])

Amidoerythrooxyanthrachinon.
(β-Alizarinamid.)

Die Reindarstellung des scharlachrothe Flocken bildenden α-Amidooxyanthrachinons, welches C. Liebermann und H. Troschke beschrieben haben, verlangt ein oftmaliges Auflösen desselben in kaltem Barytwasser, Filtriren und Fällen.

Unterlässt man die Wiederholung dieser Operation, so ist dem Produkte stets eine kleine Menge eines isomeren Körpers beigemengt, der in kaltem Barytwasser sehr schwer löslich ist und auf dem Filter, bei Reinigung der Verbindung, zurückbleibt.

Derselbe Körper entsteht, wie ich schon früher andeutete, wenn das „Orthodiamidoanthrachinon" mit wässriger Lösung von Alkalien gekocht wird, und ist bei den Versuchen II, III, VII, VIII, X und XI (stets in wechselnden Mengen) dann erhalten, wenn das Filtrat des Röhreninhaltes mit Salzsäure zersetzt, die braune Fällung gewaschen und mit Barytwasser behandelt wurde; das bekannte α-Amidooxyanthrachinon geht mit schön violetter Farbe in Lösung, der unlösliche Theil ist das unreine Barytsalz des β-Amidooxyderivates.

Auch der Rückstand, der nach Filtriren des Röhreninhaltes gewonnen wird, enthält manchmal noch die in Wasser nur bei Kochhitze leicht lösliche Ammonverbindung des β-Amides.

Um den Körper chemisch rein zu gewinnen, verwendet man am besten das reine, in Alkohol blau lösliche Diamid; durch Kochen mit Alkalien oder mit Säuren spaltet sich,

[1]) Böttger und Petersen, Ann. Chem. Pharm. 160, 148.

nach schon erwähntem Processe, Ammoniak ab und tritt die Gruppe OH oder OK ein. Hat die Ammoniakentwicklung beim Kochen des Diamides mit Kalilauge aufgehört, und ist eine schön violettrothe Lösung entstanden, so braucht man dieselbe nur mit Salzsäure zu versetzen, um die braunrothen Flocken des neuen Amidoerythrooxyanthrachinons zu fällen; der Körper wird direct chemisch rein erhalten. Arbeitet man mit alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure, so währt die Reaction länger, bietet weniger Garantie der totalen Zersetzung, aber es fallen auch dann auf Zusatz von Wasser die braunen Flocken des Körpers vollständig rein aus.

Das derart erhaltene Amidoderivat stellt ein chromrothes Pulver dar, welches sich aus Alkohol in braunen Nadeln krystallisiren lässt und bei 150—153° theilweise zu sublimiren beginnt.

Die mit dem Körper durchgeführten Analysen lieferten folgendes Resultat:

Aus 0,226 Grm. Substanz wurden erhalten: 0,582 Grm. Kohlensäure und 0,080 Grm. Wasser, woraus 70,23 % C und 3,92 % folgern.

0,3753 Grm. Substanz (aus Alkohol krystallisirt) gaben 0,9652 Grm. Kohlensäure und 0,1806 Grm. Wasser, somit 70,138% C und 3,86% H.

0,1525 Grm. Substanz gaben, nach der Methode von Dumas auf Stickstoff untersucht, bei 749 Mm. Barometerstand und 23,5°: 8,8 Com. Stickstoff, somit 6,026 % N.

Aus 0,2145 Grm. Substanz wurden bei Verbrennung mit Natronkalk erhalten: 0,195 Grm. an Platinsalmiak und 0,0860 Grm. Platin, ersterem entsprechen 0,01223, letzterem 0,0122 Grm. Stickstoff oder 5,7 % N.

Gefunden.					Für $C_{14}H_9NO_3$ berechnet.
I.	II.	III.	IV.		
70,23	70,138	—	—	C =	70,292
3,92	3,860	—	—	H =	3,765
—	—	6,026	5,7	N =	5,857

Das reine Amidoerythrooxyanthrachinon „β-Amidooxyanthrachinon“ oder „β-Alizarinamid“ ist in Wasser unlöslich; in Alkohol löst es sich mit rothbrauner, in Aether mit gelbbrauner Farbe auf; concentrirte Schwefelsäure löst das Amid braungelb, durch Wasserzusatz wird es unverändert gefällt.

Concentrirte Salzsäure löst ebenfalls das Amid mit gelber Farbe, die Lösung ist durch Wasser zersetzlich und scheiden sich rothbraune Flocken ab. Eisessig nimmt bei Siedehitze mehr von dem Körper auf, als bei gewöhnlicher Temperatur, und lässt sich das Amidoprodukt derart leicht krystallisiren.

Die Salze des β-Amidooxyanthrachinons zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus und unterscheiden sich dadurch von denen des bekannten α-Amides.

Versetzt man β-Amidooxyanthrachinon mit Kalilösung, so färben sich die braunen Flocken violettblau, beim Erhitzen und Kochen entsteht dann eine violette Lösung, aus der das Kalisalz nach längerem Stehen sich bis auf Spuren wieder ausscheidet.

Auch Ammoniak löst bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf, beim Kochen wird die Flüssigkeit violett. Dampft man diese Lösung ein, so zersetzt sich die Ammoniakverbindung, und es entsteht wieder β-Amid.

Barytwasser, dem β-Amidoderivate zugesetzt, verfärbt die braunen Flocken allmählich, es entsteht die violettblaue Barytverbindung, welche in kaltem Wasser nur spurenweise löslich ist; erst beim Kochen erhält man reichlichere Lösung, aus der nach Erkalten das Salz flockig sich ausscheidet.

Durch dieses Verhalten wird die Trennung der beiden isomeren Körper, des α- und β-Amides, möglich; digerirt man ein Gemenge beider mit Barytwasser bei niederer Temperatur, so geht das α-Amid leicht in Lösung, das β-Amid nur spurenweise, ein mehrmaliges Wiederholen der Operation, mit der Vorsicht, keinen Ueberschuss des Lösungsmittels in Anwendung zu bringen, gestattet die Reindarstellung des schon bekannten Amides, das Behandeln des Filterrückstandes mit Ueberschuss an Barytwasser, die Reindarstellung des neuen Amides.

Der Kalklack verhält sich analog der Barytverbindung.

So wenig wie das α-Amidooxyanthrachinon beim Kochen mit Alkalien Ammoniak entwickelt, so wenig findet eine Veränderung bei dem β-Amide statt; erst beim

Schmelzen mit Aetzkali beginnt reichliche Entwicklung von Ammoniak, und es entsteht Alizarin. Parallelversuche mit α-Amidooxyanthrachinon, Amidoerythrooxyanthrachinon und Diamid durchgeführt, gaben beim Schmelzen Produkte, welche ganz gleiche färbende Eigenschaften besassen und als Alizarin erkannt worden sind. Mit α-Amid wurde die Reaction schon von C. Liebermann und H. Troschke durchgeführt.

Bei 180—190° erfolgt die Umwandlung; ebenso auch bei dem α-Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen.

Dieses Verhalten verlangt für eine Art der Amidverbindungen die Annahme einer Umlagerung der substituirenden Hydroxyle während des Schmelzprocesses.

Mit conc. Salzsäure in Röhren eingeschlossenes α-Amidooxyanthrachinon geht durch mehrstündiges Erhitzen bei 250° in Alizarin über (C. Liebermann und H. Troschke); ganz gleich verhält sich das β-Amid und „Orthodiamid"; das α-Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen gab derart kein Alizarin, sondern verkohlte.[1]) Diese Versuche scheinen dafür zu sprechen, dass die Umlagerung durch den Schmelzprocess bei dem aus α-Dinitroanthrachinon erhaltenen Diamidoderivat statt hat.

Der Process:

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} + HO.H + ClH = C_{14}H_6O_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + ClNH_4,$$

das Erhitzen mit Salzsäure, lässt eine Umlagerung, wie sie durch Schmelzen mit Alkalien schon nachgewiesen worden ist[2]), nicht leicht annehmen. Dass die Amidradicale in dem bekannten α-Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen nicht die gleiche Stellung wie die Hydroxyle im Alizarin einnehmen, ist durch die Auffindung und Untersuchung des „Orthodiamidoanthrachinons" mehr als wahrscheinlich geworden.

---

[1]) Mittheilung H. Dittrich's.

[2]) H. Kolbe: „Chemischer Rückblick auf das Jahr 1874", dies. Journ. **10**, 449, Jahrg. 1874.

Ausser dem charakteristischen Verhalten der beiden isomeren Amidooxyanthrachinone gegen salpetrige Säure, in alkoholischer Lösung, der Löslichkeitsverhältnisse ihrer Baryt- und Kalkverbindungen, liegt ein weiterer Unterschied in den Produkten, welche entstehen, wenn die beiden Amide mit Essigsäure-Anhydrid erhitzt werden.

Acetylverbindungen der beiden Amidooxyanthrachinone.

Um diese Körper aus den chemisch reinen Amiden darzustellen, bedarf es keiner hohen Temperatur; schon durch dauerndes Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid ohne Druck findet die Bildung der Acetylderivate statt. Langes und hohes Erhitzen giebt Produkte, welche in Folge partieller Zersetzung nur sehr schwer sich rein darstellen lassen.

Reines *α*-Amidooxyanthrachinon wurde im Rohre mit Essigsäureanhydrid durchfeuchtet und nach Zuschmelzen des Rohres durch zwei Stunden bei 120° erhitzt. Die ursprünglich dunkelrothe Masse war in einen braungelben Krystallbrei verwandelt, der, von der braungelben Lauge durch Abtropfen und Waschen mit Eisessig befreit, aus Eisessig mehrmals umkrystallisirt wurde.

Derart erhält man dunkelbraune, ziemlich grosse, doch nicht regelmässig ausgebildete Krystalle, die in Alkohol sich mit gelber Farbe bei Siedehitze auflösen; beim Erkalten der Lösung krystallisirt der Körper in gelben musivgoldglänzenden Nadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung rein, und ihr Schmelzpunkt liegt dann constant bei 170°.

Wenn man blos Eisessig als Reinigungsmittel verwendet, so bedarf es oftmaligen Umkrystallisirens, um ein Präparat mit dem angeführten Schmelzpunkte zu gewinnen. (Bei den Rohkrystallen liegt derselbe um 10 bis 20° höher.)

Aus der alkoholischen oder essigsauren Lösung wird

der Körper in rein hochgelben Flocken ausgefällt, die in Wasser unlöslich sind.

Interessant ist das Verhalten des Acetylproduktes gegen Alkalien: sowohl die aus Eisessig oder aus Alkohol gereinigte Substanz, als auch die durch Wasser ausgeschiedene hochgelbe Fällung löst sich in Aetzalkalien mit braungelber Farbe; Säuren fällen aus der Lösung die unveränderte Verbindung.

Wird die alkalische Lösung andauernd gekocht, so färbt sie sich rothviolett, auf Zusatz von Säuren fällt nur reines α-Amidooxyanthrachinon in Flocken von hochrother Farbe aus; auch bei vorsichtigem Schmelzen mit Aetzkali findet die Rückbildung statt.

Die Schmelze färbt sich vorübergehend blau, dann violett, und Säuren scheiden scharlachrothes Amid ab.

Dieses Verhalten gegen Alkalien scheint dafür zu sprechen, dass das Acetylradical nicht an Stelle des Wasserstoffes des Hydroxyls eingetreten ist, sondern einen Wasserstoff im Amidradical substituirt, denn bei der Zusammensetzung $C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH_2\\O(C_2H_3O)\end{cases}$ wäre die salzbildende Natur des Körpers nicht leicht erklärlich, wohl aber, wenn Acetyl ein Wasserstoffatom des Radicals NH_2 ersetzt hat.

Versetzt man die Acetylverbindung mit Barytwasser, so löst sie sich darin mit rothbrauner Farbe auf, Kohlensäure fällt daraus den ursprünglichen Körper in gelben Flocken. Die Barytverbindung in eine zur Analyse brauchbare Form zu bringen, gelang mir nicht, da sowohl durch die Kohlensäure der Luft, als durch Erwärmen Zersetzung der Verbindung eintritt, und die Trennung von überschüssigem Bariumhydroxyde sehr schwer ist.

Lässt man die Lösung im kohlensäurefreien, luftverdünnten Raume über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich kleine violette Krystalle.

Das auf verschiedene Art rein erhaltene α-Acetamidooxyanthrachinon gab bei Verbrennung folgende Resultate:

0,111 Grm. aus Eisessig und Alkohol krystallisirt, gaben 0,2772 Grm. Kohlensäure und 0,0423 Grm. Wasser, woraus sich 68,108 % C und 4,234 % H berechnen.

0,2315 Grm. Substanz, welche erst aus Eisessig krystallisirt, in Alkohol gelöst, durch Wasser aus der Lösung gefällt, in Alkalien abermals aufgelöst, wieder gefällt, in Aether aufgenommen und schliesslich aus Alkohol krystallisirt worden waren, gaben nach der Verbrennung 0,5797 Grm. Kohlensäure und 0,086 Grm. Wasser, somit 68,292 % C und 4,127 % H.

0,131 Grm. derselben Substanz, auf Stickstoff untersucht, lieferten 0,1044 Grm. Platinsalmiak und 0,0462 metallisches Platin, somit 4,998 % N.

Aus 0,1162 Grm. der aus Eisessig krystallisirten Verbindung wurden erhalten: 0,291 Grm. Kohlensäure und 0,0441 Grm. Wasser, somit 68,29 % C und 4,216 % H.

0,23 Grm. Substanz, auf Stickstoff geprüft, lieferten 0,1793 Grm. Platinsalmiak und 0,079 Grm. Platin, also 0,0112 Grm. = 4,87 % Stickstoff.

Gefunden.					Berechnet für:	
I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{14}H_8O_3N.C_2H_3O$ u. $C_{14}H_7O_3N(C_2H_3O)_2$	
68,108	68,292	68,29	—	—	C = 68,328	66,973
4,234	4,127	4,216	—	—	H = 3,9140	4,024
—	—	—	4,998	4,87	N = 4,9820	4,334

Aus diesen Resultaten ergiebt sich die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_3N(C_2H_3O)$ oder $C_{14}H_8O_2\left\{\begin{matrix}OH\\NH(C_2H_3O)\end{matrix}\right.$

Die Zusammensetzung als Monoacetylderivat wurde überdies noch durch folgenden Versuch constatirt:

0,1018 Grm. Substanz wurden mit Aetzkalilauge so lange gekocht, bis die Lösung rein violett geworden war.

Das mit Salzsäure ausgefällte, wieder gewonnene α-Amidooxyanthrachinon wog 0,0865 Grm., somit 84,97 %.

Die obige Formel verlangt 85,053, die Diacetylverbindung 73,993 %.

Die Acetylverbindung des Erythrooxyanthrachinons wird auf gleiche Weise dargestellt und gereinigt, wie die oben beschriebene Verbindung, von der sie sich wesentlich unterscheidet.

Erhitzen von reinem β-Alizarinamid mit Essigsäureanhydrid im Ueberschusse bei 110° genügt, um die Verbindung zu erhalten. Die rothbraune Masse färbt sich

allmählich braungelb. Bei hohem und langem Erhitzen (4—5 Stunden bei 150—160°) bilden sich reichlich Zersetzungsprodukte, von welchen die Trennung schwer ist und nur durch Ausschütteln mit Aether möglich gemacht wird. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man reines β-Amid mit Essigsäureanhydrid nur durchfeuchtet und im zugeschmolzenen Rohre 1—2 Stunden bei 110—120° erhitzt.

Aus Eisessig und Alkohol krystallisirt, bildet das Acetylderivat kleine braungelbe Nadeln, die beim Zerreiben metallischen Glanz zeigen, und deren Schmelzpunkt bei 242° liegt.

Versetzt man die Substanz mit Aetzalkalilösung, so färbt sie sich violett und löst sich theilweise auf, nach Zusatz von Säuren fällt das ursprüngliche Produkt in dunkelbraunen Flocken aus. Das Verhalten ist analog dem der α-Acetylamidoverbindung gegen Aetzalkalien, nur sind die Verbindungen des β-Amidoderivates von violetter Farbe und in Wasser schwer löslich; der Wasserstoff des Hydroxyls ist auch in dieser Verbindung intact und durch Metalle zu ersetzen.

0,206 Grm. der aus Alkohol und Eisessig gereinigten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,515 Grm. Kohlensäure und 0,0748 Grm. Wasser, daraus berechnen sich 68,18 % C. und 4,034 % Wasserstoff. Aus 0,188 Substanz wurden nach der Methode von Will und Varrentrapp erhalten: 0,1418 Grm. Platinsalmiak und 0,0627 Grm. Platin, woraus sich 4,86 % N ergeben:

Erhalten:		Berechnet für		
I.	II.	$C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}\right.(C_8H_3O)$		
68,18	—	C	=	68,328
4,034	—	H	=	3,914
—	4,860	N	=	4,982

Um die beiden Acetylderivate zu charakterisiren, erlaube ich mir, ihre Eigenschaften in Nachstehendem vergleichsweise anzuführen:

	α-Acetamidooxyanthrachinon:	β-Acetoamidooxythrooxyanthrachinon:
Krystalle:	gelbe, musivgold glänzende Nadeln	braungelbe Nadeln
Schmelzpunkt:	170°	242°
In Eisessig:	löslich	löslich
In Alkohol:	löslich (aus heissen Lösungen krystallisirend)	löslich
In Aether:	löslich	löslich

Dieses letztgenannte Verhalten ermöglicht die Reindarstellung beider isomerer Körper auf einfache Weise aus den entsprechenden Rohstoffen. In concentrirter Schwefelsäure sind beide isomeren Verbindungen mit braungelber Farbe löslich und fallen unverändert durch Wasser aus, beim Erhitzen werden die Amidoverbindungen regenerirt.

In Alkalilösung:	löslich mit braungelber Farbe (schon bei gewöhnlicher Temperatur)	rothviolette Lösung (schwerlösl.)
Mit Aetzkali in alkoholischer Lösg.	löslich mit kirschrother Farbe	löslich mit Purpurfarbe.
Durch Kochen mit wässriger Lösung von Aetzkali:	tritt Farbenveränderung ein und entsteht das Amid	ebenso.
Bei Schmelzen mit Alkalien:	erst wird das Amidoprodukt regenerirt, das dann in Alizarin sich umwandelt.	
Durch Barytwasser:	violettrothe Lösung (leicht löslich)	violblaue, schwer lösliche Fällung.
Aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt:	hochgelbe Flocken	braune Flocken.

Erythrooxyanthrachinon,
aus Orthodiamidoanthrachinon und aus β-Amidooxyanthrachinon.

Schon früher wurde erwähnt, dass bei Behandlung der beiden neuen Amidoderivate in alkoholischer Lösung

mit salpetriger Säure das dem von C. Liebermann und C. Gräbe beschriebenen Monooxyanthrachinon isomere, von A. Baeyer und H. Caro entdeckte Erythrooxyanthrachinon entsteht.

Da diese Reaction einen hervorragenden Beweis für die ausgesprochene Ansicht über die Constitution der neuen Amidoprodukte giebt, und überdies das Erythrooxyanthrachinon bisher nicht aus dem Alizarin erhalten worden ist, so glaube ich die Darstellung aus den Amiden, die Eigenschaften und analytischen Belege geben zu sollen, durch welche die Identität mit dem bisher aus Phtalsäureanhydrid und Phenol erzeugten Monohydroxylderivat des Anthrachinons erwiesen wird. 1,4 Grm. reinen „Orthodiamidoanthrachinons" wurden in Alkohol gelöst; bei Einleiten von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure erzeugt) entfärbt sich die schön blaue Lösung und geht die Farbe durch Violett, in Roth und Braun über; nach voller Sättigung mit salpetriger Säure und Kochen ist die Farbe hellgelb geworden. Wasser fällt aus der Lösung prächtig gelbe Flocken aus, deren Schmelzpunkt genau bei 180° liegt. Die Ausbeute ist eine gute; aus der eben genannten Menge wurden 1,25 Grm., und in einem zweiten Falle aus 1,58 Grm. des aus Diamid gewonnenen β-Amides 1,4 Grm. Erythrooxyanthrachinon, also 95 pCt. Ausbeute der theoretischen Menge an reinem Stoffe erhalten. Zur Reindarstellung wurde die gelbe Fällung erst mit Barytwasser versetzt und filtrirt, dabei gingen nur Spuren einer mit gelbbrauner Farbe in Barytwasser löslichen Substanz durch das Filter. Der Filterrückstand wurde mit Salzsäure zersetzt, die gewonnene Fällung total ausgewaschen und mit Aetzammoniak digerirt, wobei nur Spuren von dem Körper mit rosenrother Färbung in Lösung gingen. Der Rückstand war gewogen worden und betrug, wie schon erwähnt, 95 pCt.

Um volle Garantie der Reinheit zu haben, ist es nöthig, das Erythrooxyanthrachinon mit Ammoniaklösung zu digeriren, und die ammoniakalische Flüssigkeit mit Aether zu extrahiren. Die vorhandenen Verunreinigungen lösen

sich leicht in Ammoniak auf, ihre Ammonverbindungen sind in Aether unlöslich; das Erythrooxyanthrachinon ist in Ammoniak fast ganz unlöslich, verbindet sich mit demselben nicht und wird daher durch Aether ausgeschüttelt. Durch Abdestilliren des Aethers und Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol erhält man schliesslich hochgelbe Nadeln des chemisch reinen Produktes, dessen Analyse folgende Zusammensetzung gab:

Aus 0,1507[1]) Grm. Substanz wurden erhalten 0,414 Grm. Kohlensäure und 0,0497 Grm. Wasser; aus 0,109 Grm. der Substanz 0,2992 Grm. Kohlensäure und 0,0372 Grm. Wasser.

Gefunden.			Berechnet für: $C_{14} H_7 O_2 . OH$
I.	II.		
74,917	74,84	C =	75,00
3,664	3,791	H =	3,57
21,419	21,369	O =	21,43
100,000	100,000		100,00

Das Erythrooxyanthrachinon schmilzt nach zahlreiche Versuchen constant bei 180°. Aus Alkohol krystallisirt es in federförmigen Nadeln, die wasserfrei sind, und spurenweise schon bei 110° zu sublimiren beginnen; bei 130° lässt sich das Erythrooxyanthrachinon im Gasstrom verflüchtigen, und bei vorsichtig geleiteter Operation gelingt es, prächtig irisirende gelbe Nadeln als Sublimat zu erhalten (130 bis 150°); wird jedoch höher erhitzt, so treten Zersetzungsprodukte auf, wie bei Sublimation des Alizarins, und das sich verflüchtigende β-Oxyanthrachinon verdichtet sich in orangegelben bis rothen, dem Alizarinsublimat ähnlich sehenden Kryställchen.[2])

Das Erythrooxyanthrachinon löst sich in Aetzkali mit rothgelber Farbe ziemlich schwer auf; in kaltem Barytwasser ist es unlöslich und erst beim Kochen bildet sich

---

[1]) Da die Substanz, wie schon ihre Entdecker angaben, sehr flüchtig ist, so ist es angezeigt, mit möglichst geringen Mengen die Verbrennung auszuführen und ein langes Verbrennungsrohr zu wählen.

[2]) A. Baeyer und H. Caro beschreiben auch derart das Sublimationsprodukt.

der schön violette Barytlack, der während des Erkaltens der Lösung ausfällt. In kaltem Ammoniak ist es fast unlöslich und behält seine schön gelbe Farbe; von Essigsäure, Alkohol und Aether wird es gelöst, die Lösung in letzterem ist schwach fluorescirend und rothgelb bei grosser Concentration. Von englischer Schwefelsäure wird das Oxyderivat leicht mit rother Farbe aufgenommen und fällt durch Wasser unverändert aus; durch starke rauchende Schwefelsäure kann aus ihm, wie aus dem α-Monooxyanthrachinon, eine Sulphonsäure erzeugt werden.. Die schmelzenden Alkalien führen es in Alizarin über.[1])

Um Spuren der beiden Monooxyanthrachinone nachzuweisen, löst man in Aether und setzt der ätherischen Lösung Barytwasser zu; hat sich nach dem Schütteln eine violette Fällung gebildet, so liegt Erythrooxychinon vor; ist eine rothgelbe Lösung entstanden, so ist α-Monooxyanthrachinon zugegen; das Gemenge beider lässt sich derart ebenfalls erkennen.

Nach diesen Ergebnissen der Untersuchung scheint die aufgestellte Ansicht über die Zusammensetzung der als Orthodiamidoanthrachinon und Amidoerythrooxyanthrachinon beschriebenen Körper berechtigt. Ist diese zugegeben, dann folgt von selbst, dass im Diamidoanthrachinon das eine Amidradical weitaus loser gebunden ist, leichter durch OH ausgetauscht wird, als das andere.

Die angeführten Reactionen, überhaupt die bisher bekannt gewordenen, wenn auch zahlreichen Thatsachen über Derivate des Anthrachinons geben heute noch nicht die Möglichkeit, Formeln aufzustellen, welche die Constitution dieser interessanten Körper wirklich zum Ausdruck bringen. Dass der wechselnde Eintritt der substituirenden Radicale (OH, NH_2) die Isomerie der Verbindungen bedinge, ist unbestreitbar; an der Hand der modernen Schreibweise lässt sich diese Thatsache zwar ausdrücken, aber

---

[1]) A. Baeyer und H. Caro, Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 968.

keineswegs erklären, und darum führe ich die nachstehenden Verbindungen einfach in Formeln auf, in welchen nur die Thatsache des Wechsels in der Stellung angedeutet ist.

Vorausgesetzt, dass das aus Monooxyanthrachinon zu erzeugende „Alizarin" identisch mit jenem Farbstoffe ist, welcher auf gleicher Weise aus dem Erythrooxyanthrachinon gewonnen wird (A. Baeyer und H. Caro), wäre:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}OH\,\alpha\\H\end{cases}$, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}H\\OH\,\beta\end{cases}$

Monooxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon,

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}OH\,\alpha\\OH\,\beta\end{cases}$$

Alizarin,

und:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}OH\,\alpha\\NH_2\,\beta\end{cases}$, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}NH_2\,\alpha\\OH\,\beta\end{cases}$

Amidooxyanthrachinon (α-Amid), Amidoerythrooxyanthrachinon (β-Amid),

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}NH_2\,\alpha\\NH_2\,\beta\end{cases}$$

Diamidoanthrachinon (Alizarindiamid),

und für die Acetylderivate:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}OH\cdot\alpha\\NH(C_2H_3O)\beta\end{cases}$$

Acetamidooxyanthrachinon

und:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}NH(C_2H_3O)\alpha\\OH\beta\end{cases}$$

Acetamidoerythrooxyanthrachinon.

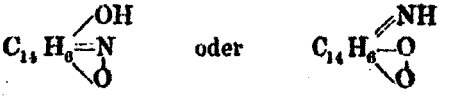
(α und β drücken den Wechsel des Eintritts der Radicale in das Anthrachinonmolekül aus.)

Der Eintritt eines Hydroxyls in das Anthrachinonmolekül bedingt keine Färbekraft, nur wenn zwei OH unter bestimmten Verhältnissen vorhanden sind, entsteht ein Beizen färbender Körper (Alizarin).

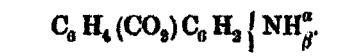
Der Eintritt je eines Amidradicales in letzteres für Hydroxyl nimmt das Färbevermögen fast ganz, der zweier Amide (für mordirte Pflanzenstoffgewebe) total.

Die beiden Hydroxyle differiren in ihrer Function im Alizarin wenig, die beiden Amidradicale insofern, als das in α leicht für OH getauscht wird.

Die vorstehenden Thatsachen erweisen, dass weder der aus Alizarin durch Einwirkung von Ammoniak entstandene, in Alkohol blau lösliche Körper, noch die aus denselben durch Kochen mit Alkalien gewonnene Substanz (β-Alizarinamid) mit jenem Körper identisch sein können, welcher von C. Liebermann und H. Troschke als „Alizarinimid" beschrieben wurde[1]), für welchen die genannten Forscher die Formel:



aufgestellt haben, der als ein Alizarin aufgefasst werden kann, in welchem an Stelle der Hydroxyle das Imidradical NH eingetreten ist, im Vergleich zu den obigen Formeln der Amidoderivate zu schreiben wäre:



Bei den früher erwähnten Versuchen IV und V wurde unter denselben Verhältnissen, unter welchen es bei den anderen Versuchen gelungen war, das Diamid zu erhalten, ein mit violetter Farbe in Alkohol löslicher Körper gewonnen. Die Zusammensetzung dieses Körpers zu erkennen, gelang nicht; erstlich stand mir äusserst wenig Material zu Gebote, und zweitens lehrte mich die Reaction mit salpetriger Säure, dass die Substanz keine einheitliche Zusammensetzung besass.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. Jahrg. 8, S. 879, und C. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183.

Um denselben zu charakterisiren, folgen die ihn von Diamid und β-Amid des Alizarins unterscheidenden Reactionen:

	Diamid.	Fraglicher Körper.	β-Alizarinamid.
Beim Erhitzen:	unter Ammoniakentwicklung schmelzend		schmelzend, theilweise sublimirend.
In Eisessig:	rein blau löslich	kirschroth	braunroth.
In Anilin:	blau löslich	kirschroth	braunroth.
In Alkohol:	blau löslich	kirschroth	braunroth.
In Aether:	spurenweise blau löslich	ziemlich leicht kirschroth	braunroth.
In Wasser von 100°	allmählich erst blau, dann violett löslich	leicht kirschroth löslich	spurenweise rothbraun löslich.

In concentrirter Salzsäure löst sich dieser Körper mit rothbrauner Farbe auf, und während die beiden anderen Substanzen durch Wasser leicht auszuscheiden sind, bleibt derselbe auch nach dem Verdünnen gelöst und fällt erst allmählich nach tagelangem Stehen in braunen bis violetten dunklen Flocken aus.

In wässriger Kalilauge löst sich der Körper beim Erhitzen kirschroth und fällt nach dem Erkalten die Verbindung aus; in alkoholischer Kalilauge löst er sich leicht mit kirsch- bis violettrother Farbe, diese Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure purpurn.

In diesem Verhalten liegt eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Orthodiamid.

Kocht man den Körper mit Alkalien oder mit Salzsäure in alkoholischer Lösung, so wird ebenfalls Ammoniak entwickelt oder Salmiak gebildet. Bei andauerndem Kochen mit verdünntem Alkohol, bei Gegenwart von Salzsäure, bleibt ein Theil ungelöst.

Die dabei erhaltene purpurrothe Lösung giebt nach Wasserzusatz dunkelbraune Flocken; werden dieselben mit

Barytwasser behandelt, so lösen sie sich theilweise bei Kochhitze mit violetter Farbe. — Diese Lösung wurde vom unlöslichen Antheile durch Filtriren getrennt und mit verdünnter Salzsäure zersetzt; dabei fielen schön violettrothe Flocken aus.

Diese letztere Substanz löst sich in Alkohol mit kirschrother Farbe auf; leitet man in die Lösung salpetrige Säure, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und gelb, dabei wird eine dunkel gefärbte Masse ausgeschieden; trennt man die Lösung von dieser und fällt nach Kochen mit Wasser, so gewinnt man rothbraune Flocken, die sich in Aetzalkalien rothbraun erst beim Erwärmen auflösen.

Wird diese alkalische Lösung mit Salzsäure abermals zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so färbt sich der Aether gelb; nach Verdunsten des letzteren erhält man ein Gemenge, das aus Erythrooxyanthrachinon und einer in Ammoniak mit brauner Farbe leicht löslichen stickstofffreien Substanz besteht. Das Erythrooxyanthrachinon wurde durch Zusatz von Aether zur ammoniakalischen Lösung des Gemenges aufgenommen und durch das Verhalten der ätherischen Lösung zu Barytwasser (durch die schön violette Reaction) erkannt.

Der in Ammoniak lösliche Stoff wird auch von Barytwasser mit brauner Farbe gelöst. Die erhaltenen Mengen dieser Substanz waren so gering, dass an eine weitere Untersuchung nicht gedacht werden konnte.

Wird die Substanz mit Aetzkali geschmolzen, so färbt sich die anfangs kirschrothe Masse violett und blau, und es entsteht ein in Aether mit gelber Farbe ziemlich leicht löslicher alizarinähnlicher Farbstoff.

Um sämmtliche Produkte, welche bei den angegebenen Versuchen der Einwirkung des Ammoniaks auf das Alizarin entstanden waren, so weit als möglich kennen zu lernen, unternahm ich schliesslich die Untersuchung des in Am-

moniak, Alkohol und Wasser unlöslichen Körpers, welcher sich in allen Fällen in ziemlich bedeutenden Mengen gebildet hatte.

Bei dem Versuche V (Seite 130) wurden, wie schon erwähnt, an den Wänden des eisernen Rohres, in welchem der Process vorgenommen worden war, kleine Kryställchen festsitzend vorgefunden, die einen eigenthümlichen Metallglanz besitzen und sich nur in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe auflösen; durch Wasser wird aus der Lösung die fragliche Substanz in dunkelbraunen Flocken gefällt; letztere werden weder durch rauchende Salzsäure, erwärmte Schwefelsäure, noch durch schmelzende Alkalien verändert.

Da die erwähnten Kryställchen beim Verglühen 3,308 pCt. Asche hinterliessen, welche aus Eisenoxyd und Eisen (von den Wänden des Rohres stammend) bestand, so wurde nach Auskochen mit Wasser, Alkohol und Ammoniak die Reinigung mit Schwefelsäure durchgeführt und das ohne Aschenrückstand verbrennende Produkt untersucht (Analysen 1—4).

Der Rückstand des Versuches X, aus welchem das Diamid mit Alkohol extrahirt worden war, wurde ebenfalls gereinigt und einer Analyse unterworfen, um die Gleichartigkeit mit der Zusammensetzung der Kryställchen constatiren zu können. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand erst in Schwefelsäure gelöst, durch Wasser in braunen Flocken gefällt, diese mit Aetzkalilauge ausgekocht, gewaschen und getrocknet und mehrmals durch Lösen in Schwefelsäure gereinigt. Die Substanz war nicht ganz aschenfrei zu erhalten (Spuren von Kieselerde etc.).

Bei Verbrennung dieser zwei Substanzen wurden erhalten:

I. Aus 0,1658 Grm. 0,444 Grm. Kohlensäure 0,0556 Grm. Wasser.

II. Aus 0,2452 Grm. Substanz 0,656 Grm. CO_2 und 0,082 Grm. Wasser.

III. Aus 0,1102 Grm. Substanz 0,295 Grm. Kohlensäure und 0,038 Grm. Wasser.

IV. Eine Stickstoffbestimmung nach der Methode von Will und Varrentrapp mit 0,127 Grm. Substanz[1]) durchgeführt, ergab 0,187 Grm. Platinsalmiak, 0,0826 Platin.

V. Aus 0,3811 Grm. Substanz der zweiten aschenhaltigen Probe, (deren Aschengehalt in Doppelbestimmung ergab: 0,0285 Grm., 0,035 Asche und 0,438 Grm., 0,0391 Asche) wurden erhalten: 0,957 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser. Die angewandte Substanz auf Reingehalt umgerechnet war 0,35576 Grm.

VI. Aus 0,1743 Grm. der gleichen Substanz wurden 0,4362 Grm. Kohlensäure und 0,066 Grm. Wasser erhalten (Reinsubstanz = 0,1627 Grm.)

VII. Eine, mit gleichem Material, durchgeführte Stickstoffbestimmung ergab ein etwas minderes Resultat: aus 0,1806 Grm., 0,0761 Grm. Platin (dem Aschengehalt entsprechend waren 0,1219 Grm. Substanz verbrannt worden).

VIII. Aus 0,128 Substanz = 0,1148 Grm. Reinsubstanz wurden 0,0715 Grm. Platin gewonnen.

Aus den vorstehenden Resultaten berechnet sich für die zweitverwendete Substanz ein Aschengehalt von 6,0476 pCt. und nachstehende Zusammensetzung:

I.	II.	III.	IV	V.[2])	VI.	VII.	VIII.	
73,03	73,0	73,00	—	73,36	73,14	—	—	C
3,72	3,716	3,83	—	3,71	3,824	—	—	H
—	—	—	9,22	—	—	8,859	8,833	N

Das Mittel aus diesen Analysen ist:

73,10 C	76,010	73,20	
3,76 H	3,107	3,70	
8,96 N	6,884	9,15	
14,18 O	14,489	13,95	

Alizarinimid (nächststehende Verbindung.)

Diese verhältnissmässig gut übereinstimmenden Zahlen führen zu einer Formel, nach welcher der untersuchte Körper ein Condensationsprodukt sein müsste, welches aus dem Diamidoanthrachinon im Sinne der nachstehenden Gleichung entstanden sein könnte:

---

[1]) Wegen Schwerverbrennlichkeit wurden nur geringe Quantitäten zur Analyse genommen.

[2]) Bei V, VI, VII und VIII auf aschefreie Substanz berechnet.

$$(C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right\})_2 = \left(C_{14}H_6O_2{}^{NH_2}\right)_2 NH + NH_3$$

$$= (C_{14}H_6O_2NH_2)NH(C_{14}H_6O_2NH_2) + NH_3.$$

Die Unlöslichkeit der Substanz, wie ihr indifferentes Verhalten gegen Reagentien liess die Feststellung der Richtigkeit dieser Auffassung nicht zu.

Die Bildung eines derartigen Condensationsproduktes erscheint unter den Verhältnissen der Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin ganz denkbar und wäre demnach der Körper als Dianthrachinonamidoimid aufzufassen.

Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich folgern: dass das Oxyanthrachinon durch Einwirkung von Ammoniak nicht in ein Amidoanthrachinon übergeführt werden kann, dass aber der Eintritt des Radicales Amid für Hydroxyl dann möglich ist, wenn Alizarin der Einwirkung des Ammoniaks bei höherer Temperatur unterzogen wird.[1])

Je nach Durchführung der Reaction entstehen verschiedene Produkte in wechselnden Mengen.

Ausser dem von H. Troschke und C. Liebermann erhaltenen α-Amidooxyanthrachinon bildet sich: 1) die isomere Verbindung, das Amidoerythrooxyanthrachinon; 2) ein Diamidoderivat, welches von dem aus Dinitroanthrachinon erzeugten verschieden ist; 3) ein Körper, dessen Reindarstellung nicht gelang, der in Folge seiner Eigenschaften zwischen dem Orthodiamid und dem Amidoerythrooxyanthrachinon zu stehen scheint; und endlich erhält man ein nur in Schwefelsäure lösliches Produkt, dessen Analyse zur Formel eines Dianthrachinonamidoimides führt.

Mit Hülfe der Reaction, die zuerst H. Schützenberger[2]) bei Alizarin durchgeführt hat, durch welche er

---

[1]) Aus Anthraflavinsäure konnte ich mit Ammoniak kein Amidoderivat erhalten.

[2]) Traité des matières color. II, 115.

das „Alizarein“ erhalten hatte, gelingt es, je nach der Temperatur und der Menge des angewandten Ammoniaks im Alizarin ein oder beide Hydroxyle gegen NH_2 auszutauschen; durch diese Reaction ist es möglich, das Amidradical für das eine oder das andere Hydroxyl einzuführen und demnach zwei isomere Amidooxyanthrachinone darzustellen, die in ihren Eigenschaften durch die Acetylirungsprodukte und ihr Verhalten gegen salpetrige Säure sich wesentlich unterscheiden.

Wie schon früher erwähnt wurde, entsteht das Erythrooxyanthrachinon nicht aus den Monosubstitutionsprodukten des Anthrachinons (mit. Cl, Br, SO_3H) durch Schmelzen mit Alkalien, wenigstens konnte es bisher neben Monooxyanthrachinon in der unfertigen „Alizarinschmelze“ nicht aufgefunden werden.

Durch die vorstehende Reaction ist es möglich geworden, das isomere β-Monoxyanthrachinon auf indirectem Wege aus Anthrachinon darzustellen.

Perkin[1]) hat in neuester Zeit aus Anthrapurpurin ein Anthrapurpurinamid dargestellt; durch C. Liebermann und O. Fischer ist ein Purpurinamid bekannt geworden, es scheint fast zweifellos, dass sich, diesen entsprechende, isomere Verbindungen darstellen lassen werden, durch deren weiteres Studium die Ueberführung der Oxyanthrachinone in einander vielseitig gelingen dürfte, und neue Abkömmlinge des Anthrachinons zu erhalten sein werden. — Weitere Arbeiten in dieser Richtung würde ich mir, wenigstens theilweise, gern vorbehalten.

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin entstehen zwei isomere Amidooxyanthrachinone (α- und β-Amid); mit diesen ist die Zahl der möglichen gleich zusammengesetzten Körper: $C_{14}H_9O_3N$ gewiss nicht erschöpft.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, Seite 515.

W. H. Perkin[1]) hat aus Mononitroalizarin $C_{14}H_5O_2\begin{cases}OH\\OH\\NO_2\end{cases}$ durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam auf alkoholische Lösung von Nitroalizarin wirkend) ein Amidoalizarin $C_{14}H_5O_2\begin{cases}OH\\OH\\NH_2\end{cases}$ dargestellt.

Ganz analog wie aus Alizarin sich Nitroalizarin erzeugen lässt, gelingt auch die Bildung eines Nitromonooxyanthrachinons durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Monoxyanthrachinon. Die Nitroverbindung löst sich in Alkalien mit brauner Farbe auf und wird durch Säuren in hellgelben Flocken gefällt. Kocht man die alkalische Lösung dieses Produktes mit Zinnchlorür, so färbt sich die Lösung rasch violett, und werden aus derselben rothbraune Flocken eines in Aether mit rothbrauner Farbe löslichen stickstoffhaltigen Körpers gefällt, der seinem Verhalten nach grosse Aehnlichkeit mit den bekannten Amidooxyanthrachinonen hat.

Dass aus dem Erythrooxyanthrachinon ein ähnliches Produkt sich gewinnen lässt, ist kaum zweifelhaft, und bin ich mit Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Ueber Oxyanthrachinonsulphonsäuren und Amidooxyanthrachinonsulphonsäuren.

(Vorläufige Mittheilungen.)

Die Kenntniss dieser Derivate des Anthrachinons beschränkt sich — so viel mir bekannt ist — auf die Untersuchungen von C. Gräbe und C. Liebermann über die „Oxyanthrachinonsulphonsäure“[2]) und eine Alizarinsulphon-

---

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. [2] 30, 578; Chem. Centralbl. 1876, S. 260, und R. v. Wagner's Jahresber. 1877, S. 934.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 160, 189.

säure[1]), ferner auf die Mittheilungen W. H. Perkins[2]) über die Bildung des Alizarins und Anthrapurpurins, in welchen die Ansicht ausgesprochen ist, dass die „Oxyanthrachinonsulphonsäure" das intermediäre Produkt bei Darstellung des Anthrapurpurins aus Antrachinonbisulphonsäure sei.

Oxyanthrachinonsulphonsäure.

Die Bildung der Oxyanthrachinonsulphonsäure wurde von C. Gräbe und C. Liebermann beim Schmelzen von „Anthrachinonbisulphonsäure" mit Wasser und Aetzkali wahrgenommen, es tritt ein Moment ein, bei welchem die ursprünglich rothviolette Schmelze schön blaue Farbe annimmt. Unterbricht man den Process, sobald die blaue Färbung in violette überzugehen beginnt, zersetzt die vorerst in Wasser gelöste Schmelze mit Salzsäure, filtrirt, engt ein, und versetzt mit Bariumchlorid, so scheiden sich aus der gelben Lösung gelbe Kryställchen aus: das saure Barytsalz der Oxyanthrachinonsulphonsäure, welches, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, zur Darstellung der reinen Säure benützt wurde.

Nach C. Gräbe und C. Liebermann kommt derselben die Formel $C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_2OH\\OH\end{cases}$ zu; sie bildet zwei Reihen von Salzen, wovon die einen, die sauren, gelbe bis orange, die andern, neutralen Verbindungen violette Farbe besitzen.

$\left(C_{14}H_6O_2\begin{matrix}OH\\SO_2\end{matrix}O\right)_2Ba$ und $C_{14}H_6O_2\begin{cases}O\\SO_2\end{cases}Ba$

gelbes Barytsalz — violettes Barytsalz.

Die Säure löst sich in Alkalien mit rein blauer Farbe auf, und wird bei Schmelzen mit Aetzkali, nach Angabe ihrer Entdecker, in Alizarin überführt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 144.

[2]) R. v. Wagner's Jahresber. für 1877, S. 932.

Dieser Ansicht nach müsste die Anthrachinonbisulphonsäure in der ersten Phase des Schmelzprocesses eines der beiden „Sulphon-Radicale" (SO_3H) gegen Hydroxyl austauschen und bei weiterem Schmelzen in ein Bihydroxyl-Derivat (Alizarin) übergehen, welches sich durch „directen Austausch" von H für OH nicht weiter oxydiren lässt, ein Verhalten, welches mit den früher ausgesprochenen Ansichten, dass aus einem Bisubstitutionsproducte des Anthrachinons kein Alizarin entstehe, und das durch „directen Austausch" eintretende Hydroxyl die Färbekraft bedinge, in Widerspruch steht.

Die bisher bekannt gewordenen Untersuchungen über Bildung der „Isorpurpurine" aus Anthrachinonbisulphonsäuren begründen vollständig W. H. Perkins Ausspruch, dass die Oxyanthrachinonsulphonsäure ein Zwischenproduct der Bildung des Anthrapurpurins sei; und die Mittheilung, es entstehe aus Oxyanthrachinonsulphonsäure Alizarin, ist auf den Umstand zurückzuführen, dass zu der Zeit, als diese Säure entdeckt wurde, der Name „Alizarin" auf Farbstoff-Gemenge (Alizarin mit den damals noch nicht gekannten „Isopurpurinen") angewendet wurde.

Da zwei Anthrachinonsulphonsäuren bekannt sind, welchen zwei nichtfärbende Bioxyanthrachinone, zwei dem Purpurin isomere Trihydroxyle entsprechen, so ist auch vorauszusetzen, dass zwei isomere Oxyanthrachinonsulphonsäuren existiren.

Nach W. H. Perkins Ansicht geht die Oxyanthrachinonsulphonsäure beim Schmelzprocesse zuerst in ein Bihydroxyl-Derivat und dann erst dieses, durch directe Oxydation, in den Farbstoff (Anthrapurpurin) über. Demnach müsste aus Oxyanthrachinonsulphonsäure, Isoanthraflavinsäure erhalten werden können.

Würde der Process so verlaufen, wie ihn W. H. Perkin auffasst, dass aus $C_6H_6O_2(SO_3H)_2$ erst

$C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3H\\OH\end{cases}$ dann $C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

(Oxyanthrachinonsulphonsäure) (nicht färbendes Bihydroxyl-Derivat)

entsteht und aus letzterem $C_{14}H_5O_2\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ sich bildet, so würde auch bei der α-Anthrachinonsulphonsäure die Bildung von Flavopurpurin nur mit Hülfe der Anthraflavinsäure[1]) möglich sein, ein Fall, der mit den practischen Versuchen nicht übereinstimmt.

Von diesen Gesichtspunkten geleitet, unternahm ich es, aus den möglichst gereinigten Anthrachinonbisulphonsäuren Oxyanthrachinonsulphonsäuren darzustellen, und den Uebergang derselben in die entsprechenden „Isopurpurine" zu studiren.

Die Bildung von Oxyanthrachinonsulphonsäure wird sowohl beim Schmelzen der α- als der β-Anthrachinonbisulphonsäure durch die blaue Farbe, welche die Schmelze annimmt, sichtbar.

Die Reindarstellung der erhaltenen Oxysulphonsäure ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da eine absolut sichere Trennung von unveränderter Anthrachinonsulphonsäure nicht existirt. (C. Gräbe und C. Liebermann haben schon auf diesen Umstand hingewiesen.) Eine vollständige Ueberführung der Anthrachinonbisulphonsäuren in Oxyanthrachinonsulphonsäuren gelingt nicht; selbst gegen Ende des Schmelzprocesses, wenn auch nur mehr kleine Mengen von Oxyanthrachinonsulphonsäuren zugegen, und reichlich Hydroxyl-Derivate gebildet sind, finden sich stets noch kleine Mengen unveränderter Anthrachinonbisulphonsäure vor, die erst dann verschwinden, wenn die intermediäre Oxyanthrachinonsulphonsäure fast ganz in Trioxyanthrachinon umgewandelt ist.

Während z. B. noch eine grosse Menge von unveränderter Bisulphonsäure zugegen ist, entsteht schon reichlich aus den vorgebildeten Oxyanthrachinonsulphonsäuren Flavopurpurin, und es sind nur kleine Mengen von der

[1]) Auf diesen Gegenstand werde ich mir erlauben, gelegentlich einer Mittheilung über die Identität der Anthraflavinsäure und „Anthraxanthinsäure" zurückzukommen.

nicht färbenden, intermediären Anthraflavinsäure nachweisbar; sämmtliche Processe: die Bildung von Oxysulphonsäure, von Anthraflavinsäure und Flavopurpurin gehen parallel.

Die Menge der Anthraflavinsäure kann sich schliesslich bis zu 25 % vom gebildeten Farbstoffe steigern, sie wird dann durch fortdauerndes Schmelzen, unter gewöhnlichen Verhältnissen[1]), nicht mehr verringert. Die Schmelze hat längst violette Farbe, in Folge überwiegenden Gehaltes an Flavopurpurin, angenommen, und doch ist noch unveränderte Anthrachinonbisulphonsäure in keinen Mengen zugegen.

Wird in einem derartigen Stadium der Process unterbrochen, die Schmelze mit Bariumchlorid gefällt, die blaue Fällung mit siedendem Wasser gewaschen, mit Salzsäure zersetzt, abermals filtrirt und gewaschen, so enthält das Filtrat neben kleinen Mengen von Farbstoff die Hauptmasse von Oxysulphonsäure. Die gelben Lösungen werden eingeengt und die gelben Barytsalze krystallisirt.

Von Seite der österreichischen Alizarinfabrik G. Przibram und Comp. wurden mir bereitwillig die rohen nach obiger Angabe aus beiden Anthrachinonsulphonsäuren bereiteten Barytsalze zur Disposition gestellt[2]).

Die Reindarstellung der Oxyanthrachinonsulphonsäuren aus den beiden rohen Salzen geschah in folgender Weise:

Jeder der Rohstoffe wurde für sich in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, und nach Entfernung des gefällten schwefelsauren Baryts die erhaltenen braungelben Lösungen mit Aether vollständig extrahirt. Diese Extraction ist unbedingt nöthig, um sicher zu sein, dass keine Oxyanthrachinone (Anthraflavinsäure, Isopurpurine etc.) beigemengt bleiben. Die „Oxyanthrachinonsulphonsäuren" sind in Aether nicht löslich; wasserhaltiger Aether färbt

[1]) Temperatur 180°.

[2]) Den Herren Dr. A. Oeser und J. Fischer, Chemiker des genannten Etablissements, muss ich speciell noch meinen Dank für die Mühe sagen, mit der sie mich bezüglich dieser und anderer Versuche zu unterstützen die Güte hatten.

sich zwar beim Schütteln mit einer wässerigen Lösung der „Oxyanthrachinonsulphonsäure" gelb, allein Wasserüberschuss entzieht dem Aether beim Schütteln jede Spur der Sulphonsäure wieder.

Die Oxyanthrachinone werden ausnahmslos von Aether aufgenommen, und geben die ätherischen Lösungen bei Schütteln mit Wasser keine Spur dieser Stoffe an das Wasser ab[1]).

Die bei dem Vorgange in kleinen Mengen erhaltenen Isopurpurine unterschieden sich in ihren Reactionen deutlich von einander und wurden zweifellos als Flavo- und Anthrapurpurin erkannt.

Die gelbbraunen Lösungen der mit Aether erschöpften Oxyanthrachinonsulphonsäuren wurden parallel weiter verarbeitet: erstlich eingeengt, dann mit Bleizuckerlösung, bei Vermeidung grossen Ueberschusses, die Schwefelsäure entfernt, aus dem Filtrat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das Blei als Sulphid ausgefällt, filtrirt, eingeengt; schliesslich wurden die beiden Säuren aus der wässerigen Lösung krystallisirt, die Krystalle in Wasser gelöst und mit Bariumchlorid unter Zusatz von wenig Salzsäure die gelben Barytsalze der Oxysulphonsäure dargestellt.

Um die Salze rein zu erhalten, ist es nöthig, sie aus Wasser mehrmals umzukrystallisiren und die Spuren schwer löslicher Antheile der Barytverbindungen von dem in heissem Wasser leichter löslichen sauren oxysulphonsauren Baryt zu trennen.

Ein Theil der derartig gereinigten Barytsalze diente zur Analyse; die Hauptmasse derselben wurde mit Schwefelsäure genau zersetzt und die reinen Oxysulphonsäuren nochmals aus Wasser krystallisirt. Ein Vergleich der beiden so gewonnenen Körper, bezüglich ihres Verhaltens zu den wichtigsten Reagentien gab geringe Anhaltspunkte:

[1]) Durch Schütteln solcher ätherischen Lösungen mit Aetznatronlösung wird der Aether zu neuen Extractionen wieder leicht benutzbar gemacht.

	Oxyanthrachinonsulphonsäure aus α-Anthrachinonbisulphonsäure.	Oxyanthrachinonsulphonsäure aus β-Anthrachinonbisulphonsäure.
Lösung.	braungelb	gelbbraun.
Mit Aetznatron:	prächtig blaue Lösung	ebenso.
„ Aetzbaryt-lösung:	violettblaue in überschüssigem Barytwasser unlösliche Fällung	blaue in Barytwasser unlösliche Fällung.
„ Sodalösung:	violettblaue Lösung	blauviolette Lösung.
„ Ammoniak:	blaue Lösung	mehr violette Lösung.
„ kohlensaur. Ammoniak:	violette Lösung	Lösung mehr blau.
„ Bariumacetat:	blauviolette Fällung	mehr blaue Fällung.
„ Bleizucker:	blauviolette Fällung	mehr blaue Fällung.
„ Bariumchlorid:	gelbe Fällungen.	
„ Essigsaurer Thonerde:	kirschrothe Lösungen.	
„ Essigsaurem Kupferoxyde:	violette Lösungen.	
„ essigsaurem Eisenoxyd:	braunschwarze Lösung	grünschwarze Lösung.
„ essigsaurem Natron:	rothviolette Lösung	mehr violett.

Werden die beiden Substanzen mit Aetzkali und Wasser geschmolzen, so lösen sie sich erst mit prachtvoll blauer Farbe auf; nach kurzem Erhitzen auf 150—160° geht die Farbe in violett über, und fällt aus der Schmelze durch Säuren in jedem Falle ein Oxyanthrachinon in gelben Flocken aus, welches in Aether sich auflöst und derart rein darzustellen ist. Diese Ueberführung in Hydroxylderivat geht sehr glatt vor sich, und gelingt mit kleinen Mengen innerhalb 5 Minuten.

Ich gebe hier das Verhalten der beiden Trioxyanthrachinone („Isopurpurine"), welche derart erhalten wurden.

Farbstoffe,

durch Schmelzen mit Aetzkali bis 160° erhalten aus:

Oxyanthrachinonsulphonsäuren,

welche aus:

I	II
α	β

Anthrachinonbisulphonsäure

dargestellt wurden:

	Flavopurpurin.	Anthrapurpurin.
In Aetzkali	prächtig purpurn löslich	rothviolett wie Anthrapurpurin löslich.
Durch Barytwasser:	violette Fällung	fast blaue Fällung.
Bei Siedhitze:	schwer mit rothvioletter Farbe löslich	schwer mit violetter Farbe löslich.
Mit Sodalösung:	gelbbraune Lösung	violettrothe Lösung.
In Ammoniak:	gelbrothe Lösung	violette Lösung.
Mit Bleizucker:	braunrothe Fällung	violette Fällung.
Mit alkoholisch. Bleizuckerlösung:	braunrothe Fällung schwer mit rother Farbe löslich	violette Fällung mit violetter Farbe löslich.

Schon diese wenigen Reactionen genügen, um zu erweisen, dass die Schmelzprodukte ganz verschieden sind, dass die Eigenschaften derselben dem Verhalten entsprechen, welches Flavopurpurin und Anthrapurpurin zeigen.

Zum Beweise, dass die gewonnenen Oxyderivate identisch mit den beiden genannten Farbstoffen sind, wurde erstlich das spectral-analytische Verhalten geprüft und die Zusammensetzung durch Elementaranalyse für eines der Purpurine constatirt.

Zu weiteren eingehenderen Untersuchungen, Darstellung der Acetylverbindungen etc. reichte das Material nicht aus, — doch dürften auch schon die gegebenen Eigenschaften an der Identität der Schmelzprodukte mit den von E. Schunk und H. Römer beschriebenen Farbstoffen keinen Zweifel mehr zulassen.

Das spectral-analytische Verhalten der Sodalösungen stimmt genau mit den Angaben von E. Schunk und H. Römer.

0,1532 Grm. des als Flavopurpurin erkannten Farbstoffes gaben bei Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3667 Grm. Kohlensäure und 0,0479 Grm. Wasser, woraus sich berechnen:

	für $C_{14}H_8O_5$
65,27 % C	65,625 % C
3,47 „ H	3,125 „ H
31,26 „ O	31,250 „ O

Aus vorstehenden Resultaten folgt, dass die Oxyanthrachinonsulphonsäure C. Gräbe's und C. Liebermann's beim Schmelzen mit Alkalien nicht in „Alizarin", sondern in ein Trioxyderivat des Anthrachinons übergeführt wird, dass ferner zwei isomere Oxysulphonsäuren existiren, welche den von H. Caro erzeugten Anthrachinonbisulphonsäuren, der von E. Schunk dargestellten Anthraflavinsäure, der von E. Schunk und H. Römer aufgefundenen Isoanthraflavinsäure, dem Flavopurpurin und Anthrapurpurin entsprechen.

Die Zusammensetzung der Oxyanthrachinonsulphonsäure ist von ihren Entdeckern gegeben worden.

Die Analyse der Barytsalze hatte deshalb nur den Zweck, die Reinheit der gewonnenen Produkte zu constatiren, die Gegenwart kleiner Mengen von Anthrachinonbisulphonsäuren auszuschliessen.

Bei der Darstellung der Trioxyanthrachinone aus den Oxyanthrachinonsulphonsäuren — durch Schmelzen derselben mit Alkalien — ist das Vorhandensein von Anthrachinonbisulphonsäurespuren bedeutungslos, da die Bildung der „Isopurpurine" aus den Oxyanthrachinonsulphonsäuren so glatt und rasch vor sich geht, dass eine Einwirkung des schmelzenden Alkalis auf die Anthrachinonbisulphonsäuren bei der kurzen Dauer der Einwirkung ganz unmöglich ist. Das durch viele Versuche festgestellte Verhalten giebt ein Mittel an die Hand, die Gegenwart kleiner Mengen von Anthrachinonbisulphonsäuren neben Oxyanthrachinonsulphonsäuren zu erweisen; wird die erhaltene Schmelze in

Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt der Aether die aus den Oxyanthrachinonsulphonsäuren gebildeten Oxyprodukte (Isopurpurine) auf, während die unveränderten Anthrachinonbisulphonsäuren in der wässrigen Lösung bleiben und nachgewiesen werden können.

Die Analysen der Barytsalze gaben folgendes Resultat:

Aus 0,24 Grm. gelben Barytsalzes, bei 140° getrocknet, wurden 0,072 Grm. SO_4Ba erhalten, somit 30 % = 17,68 % Ba.

Aus 0,212 Grm. des andern gelben Barytsalzes wurden 0,0683 SO_4Ba = 17,63 % Baryum erhalten. 0,312 Grm. nochmals krystallisirten Barytsalzes ergaben 0,0993 SO_4Ba = 0,0545 Ba = 17,58 % Baryum.

Eine Verbrennung der reinen Oxyanthrachinonsulphonsäure mit Bleichromat ergab:

Aus 0,211 Grm. Substanz 0,404 Grm. CO_2 und 0,051 Grm. H_2O, woraus sich 52,22 % C und 2,68 % Wasserstoff berechnen.

Eine Verbrennung des gelben Barytsalzes der anderen Säure ergab:

0,256 Grm. Substanz bei 140° getrocknet, 0,4055 Grm. CO_2 und 0,0483 Grm. Wasser, woraus sich 43,2 % C und 2,09 % H ergaben.

Die vorstehenden Resultate geben, gegenüber der Formel $C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3OH\\OH\end{cases}$ und der des Barytsalzes $\left(C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\SO_3O\end{cases}\right)_2Ba$, in beiden Fällen zu niedere Zahlen, woraus der Schluss gezogen werden müsste, dass den Untersuchungsobjecten in jedem Falle eine kleine Menge von Anthrachinonsulphonsäure beigemengt war.

Vergleicht man die Resultate:

	Berechnet für:	
	$C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$	und $C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\OH\\SO_3H\end{cases}$
Gefunden:		
52,22 % C	55,263 %	52,5 %
2,68 „ H	2,631 „	2,5 „

und:

Gefunden:			Berechnet für: $\left(C_{14}H_6O_2\begin{pmatrix}SO_3\\OH\end{pmatrix}_2\right)Ba$ und $\left(C_{14}H_5O_2\begin{pmatrix}SO_3\\OH\\OH\end{pmatrix}_2\right)Ba$	
I.	II.	III.		
—	—	43,20 C	45,220	43,354
—	—	2,09 H	1,884	1,805
17,68	17,63	17,58 Ba	18.438	17,677

mit der procentischen Zusammensetzung der angeführten Verbindungen, so zeigen die gefundenen Zahlen eine grössere Uebereinstimmung mit der für die Formel $C_{14}H_6O_2(SO_3H)(OH)_2$ berechneten, und wäre, diesen Versuchen nach, die Constitution der beiden Oxyanthrachinonsulphonsäuren $C_{14}H_6O_2(SO_3H)(OH)_2$, wofür sich auch einige Gründe geltend machen lassen.

Ausser dieser Erklärung der zu niederen Resultate (für die Formel $C_{14}H_6O_2(SO_3H)OH$) wäre nur die eine noch denkbar, dass sämmtliche analysirte Substanzen in gleicher Weise durch Spuren von Anthrachinonbisulphonsäuren, trotz sorgfältiger Darstellung, verunreinigt waren.

Um auch diesen etwas unwahrscheinlichen Fall auszuschliessen, wurde versucht, die neutralen Baryt- und Bleisalze darzustellen, allein bei der Unlöslichkeit derselben in Wasser, dem Umstande, dass durch Fällen der Säuren mit essigsaurem Baryt und essigsaurem Bleioxyd nicht die Garantie der Bildung der Neutralsalze gegeben ist und ein Fällen derselben mit Barytwasser oder basisch essigsaurem Bleioxyd ganz unzuverlässig wäre, konnte auf diesem Wege bisher kein Resultat gewonnen werden. Demnach muss ich es derzeit noch dahingestellt sein lassen, die Differenz obiger Resultate mit den bereits vorliegenden Analysen der Oxyanthrachinonsulphonsäure zu erklären.

Die Möglichkeit der Auffassung der Oxyanthrachinonsulphonsäuren als Bioxyanthrachinonsulphonsäuren wird durch die Thatsachen gestützt:

1) dass es mir nicht gelang, durch directe Umwandelung der beiden Monoxyanthrachinone in Oxyanthrachinonsulphonsäuren zu ähnlich sich verhaltenden Körpern zu gelangen;

2) dass eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure aus Ali-

zarin sich bildet, welche bei dem Schmelzen Purpurin giebt und sich ganz analog den in der Schmelze der Anthrachinonbisulphonsäuren aufgefundenen Oxysulphonsäuren verhält.

Auf beide Punkte komme ich im Verlaufe der Mittheilung zurück. Endlich

3) erklärt die Auffassung der bei dem Schmelzprocesse entstehenden Oxyanthrachinonsulphonsäuren, als Bioxyanthrachinonsulphonsäuren, den Uebergang der Anthrachinonbisulphonsäuren durch das Schmelzen mit Alkalien in „Isopurpurine" nach mancher Richtung hin den thatsächlichen Erfahrungen weitaus entsprechender, als dies die Auffassung dieser Oxysäuren als Monoxyanthrachinonsulphonsäuren $\left(C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}\right)$ zulässt.

Bei dem Uebergange von $C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}$ (Anthrachinonbisulphonsäuren) in „Isopurpurine" $(C_{14}H_5O_2(OH)_3$ sind zwei Fälle denkbar:

I. Es entsteht aus der Anthrachinonbisulphonsäure erst Monoxyanthrachinonsulphonsäure durch Austritt eines SO_3H für OH. Bei weiterem Schmelzen geht dieses intermediäre Produkt in ein Bihydroxylderivat über, und dieses erst wird durch „directen Austausch" eines Wasserstoffes gegen OH in Isopurpurin umgewandelt.

II. Es entsteht aus der Anthrachinonbisulphonsäure eine Monoxyanthrachinonsulphonsäure, welche sich durch „directen Austausch" von H gegen OH, ohne dass das zweite SO_3H austritt, in eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure umsetzt. Durch diesen Vorgang ist die Bildung eines Bihydroxylderivates als nothwendiges Zwischenprodukt bei Isopurpurinbildung umgangen, und es wären:

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases} - C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3H\\OH\end{cases}$$

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3H\\OH\end{cases} \quad \text{und} \quad C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

die derart entstehenden Körper.

Dass der erst angegebene Fall (I) eintritt, ist durch die Bildung der intermediären Bioxyanthrachinone, durch deren Ueberführbarkeit in „Isopurpurine" erwiesen.

Dass dieser Process aber allein derjenige ist, durch welchen der Uebergang der Anthrachinonbisulphonsäuren in „Isopurpurine" möglich wird, ist schwer zu glauben. Im Gegentheil spricht die Erfahrung (speciell bei Uebergang der α-Anthrachinonbisulphonsäure in Flavopurpurin) entschieden dafür, dass neben diesem Processe noch ein zweiter verläuft, nach welchem die Bildung des Farbstoffes aus der Anthrachinonbisulphonsäure mit Hilfe von Bioxyanthrachinonsulphonsäure leichter gelingt, als durch den Process, bei welchem erst Anthraflavinsäure entstehen müsste, ehe Flavopurpurin sich bilden kann.

Die Anthraflavinsäure geht durch „directen Austausch" erst zwischen 200 und 220° unter theilweiser Zersetzung in Flavopurpurin über; die Bildung von Flavopurpurin hat aber in kleinen Mengen schon statt, wenn die Schmelze längere Zeit bei 130° erhitzt wird. Es ist nicht leicht erklärlich, wie ein Körper, der so schwer sich direct oxydirt, das Mittelglied eines Processes sein soll, der schon bei 130° beginnt. Darf aber die Anthraflavinsäure als unbedingt nothwendiges Zwischenglied nicht vorausgesetzt werden, so gewinnt der zweite erwähnte Fall an Wahrscheinlichkeit, dass aus der Bisulphonsäure sich eine Monooxyanthrachinonsulphonsäure bildet, die direct H gegen OH austauscht und in die Bioxyanthrachinonsulphonsäure übergeht, welche der Schmelze die blaue Farbe giebt.[1]) Diese Bioxyanthrachinonsulphonsäure geht nun, wie der Versuch lehrt, glatt und mit Leichtigkeit in Flavopurpurin bei einer Temperatur über, bei der die Anthraflavinsäure nicht direct oxydirt wird.

Diese Momente sprechen unzweifelhaft für das gleichzeitige Vorsichgehen der beiden Processe I und II.

[1]) Dass die Annahme eines „directen Austausches" vor Substitution des SO_3H durch OH möglich ist, dafür spricht die Existenz einer Alizarinsulphonsäure, welche Purpurin giebt, und die in Folgendem beschrieben ist.

Damit die Oxyanthrachinonsulphonsäure — als $C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$ aufgefasst — ohne in Bihydroxyl übergehen zu müssen, ein „Isopurpurin" bilden kann, muss der „directe Austausch" von H gegen OH (Oxydation in der Schmelze) vor Substitution des SO_3H gegen OH stattfinden, oder genau gleichzeitig.

Gegen diese letztere, gezwungene Annahme spricht die Thatsache, dass die beiden Processe des „directen und indirecten Austausches" in den meisten Fällen ganz unabhängig von einander vor sich gehen; nur so erklärt sich die Bildung der intermediären Bioxyanthrachinone.

Finden die beiden Processe aber nicht unbedingt gleichzeitig statt, so muss entweder die SO_3H-Gruppe erst für OH austreten, dann entsteht ein Bioxyanthrachinon, oder es muss erst „directer Austausch" von H gegen OH sich vollziehen, und dann ist die Existenz der Bioxyanthrachinonsulphonsäuren eine unbedingte Folge.

Haben aber die Oxyanthrachinonsulphonsäuren die Formel $C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3H\\OH\end{cases}$, so müsste dann bei ihrem Uebergang in „Isopurpurine" der Körper $C_{14}H_6O_2(SO_3H)(OH)_2$ erst entstehen, und die Bildung eines solchen ist absolut nicht nachweisbar.

Würden die intermediären Oxysulphonsäuren die Zusammensetzung der Monoxyanthrachinonsulphonsäuren $C_{14}H_6O_2(SO_3H)OH$ haben, dann würde man aus denselben intermediäre Bioxyanthrachinone erzeugen können.

Bei dem Schmelzen der beiden Oxyanthrachinonsulphonsäuren entsteht aber weder Anthraflavinsäure, noch Isoanthraflavinsäure, sondern direct ein „Isopurpurin".

Alle diese Momente sprechen unbedingt für die Zusammensetzung der beiden isomeren, intermediären Oxyanthrachinonsulphonsäuren, als $C_{14}H_5O_2\begin{cases}OH\\SO_3H\\OH\end{cases}$ (Bioxyanthrachinonsulphonsäuren), und diese Ansicht erklärt die leichte Bildung der „Isopurpurine" aus den Bisulphon-

säuren auf eine mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmende Weise durch das Vorsichgehen der beiden angedeuteten Processe (I, II) neben einander.

Ueber Alizarinsulphonsäure.

C. Gräbe und C. Liebermann haben versucht[1]), durch Darstellung einer Alizarinsulphonsäure zu dem zweiten Hauptfarbstoffe der Krappwurzel, dem Purpurin, zu gelangen. Nach den vorliegenden Angaben wurde zu diesem Zwecke Alizarin in rauchender Schwefelsäure gelöst und so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser keine Fällung von Alizarin mehr gab.

Die so entstandene Säure giebt nach den Angaben der beiden Forscher kirschrothes Alkalisalz; durch Zusatz von Hydroxyden oder Carbonaten des Bleies, Calciums oder Bariums fallen die rothvioletten Lake der Säure aus. Beim Schmelzen geht dieselbe wieder in Alizarin über.

Das letztgenannte Verhalten, nach welchem bei dem Schmelzen der Alizarinsulphonsäure das Sulphonradical (SO_2OH) wieder gegen H ausgetauscht wird, veranlasste mich, nach dieser Richtung hin einige vorläufige Versuche anzustellen.

Löst man chemisch reines Alizarin in starker Schwefelsäure[2]) und erhitzt bis 120°, so giebt eine aus der Lösung genommene Probe auf Zusatz von Wasser eine reichliche Fällung, welche in Alkalien nicht mehr mit blauer Farbe, wie Alizarin, sondern mit kirschrother Farbe sich auflöst. Bei weiterem Erhitzen des Gemenges von Alizarin mit Schwefelsäure (130—140°) verringert sich der durch Wasser fallende Körper, und löst sich schliesslich die Masse ganz auf, wenn längere Zeit erhitzt wird.

Unterbricht man die Reaction, sobald sich eine genügende Menge Alizarinsulphonsäure gebildet hat, und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 144.

[2]) Die Säure muss frei von Thonerde sein.

giesst man die Masse in eine grosse Menge kalten Wassers, lässt erkalten und filtrirt, so erhält man eine gelbbraune Lösung von Alizarinsulphonsäure.

Diesen Versuch habe ich mit Abänderung der Temperatur und Concentration der Schwefelsäure mehrmals wiederholt und stets die gleichen Erscheinungen bezüglich des durch Wasser fällbaren Körpers beobachtet.

Eine derart bereitete Alizarinsulphonsäure (aus 50 Grm. chemisch reinem Alizarin) wurde in Wasser gelöst, durch längere Zeit stehen gelassen und dann filtrirt. Die klare Lösung der Säure wurde erst vorsichtig mit Bleicarbonat digerirt, von dem entstandenen Bleisulfat getrennt und der Rest der Schwefelsäure, der noch in der Lösung enthalten sein konnte, mit Bleizuckerlösung entfernt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, die Lösung vom Schwefelblei getrennt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Beim Auflösen dieses Rückstandes in Wasser und Filtriren blieb Alizarin auf dem Filter zurück. Diese Operation wurde vier Mal wiederholt, schliesslich wurde der letzte Trockenrückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Aether so lange extrahirt, bis kein Alizarin mehr nachzuweisen war, abermals eingedampft und in Alkohol aufgenommen, um die Säure zu krystallisiren. Nach langem Stehen dieser Lösung hatte sich eine schön gelbe Masse ausgeschieden, die sich sowohl von der Lösung der Alizarinsulphonsäure, als von Alizarin vollkommen unterscheidet, und beim Schmelzen mit Alkalien schon bei 140° einen prächtig roth in Alkalien löslichen Farbstoff giebt, der mit dem Purpurin, welches nach Laland's Methode aus Alizarin erhalten werden kann, identisch ist.

Leider war die Ausbeute an dieser Bioxyanthrachinonsulphonsäure so gering, dass sich die Untersuchun fast nur auf Reactionen beschränken konnte. Aus etwa 40,0 Grm. gelösten Alizarins wurden nur 0,4 Grm. des reinen Körpers erhalten.

Derselbe ist in kaltem Wasser schwer, leicht in siedendem Wasser löslich, und krystallisirt aus der heissen Lösung in schön gelben Kryställchen aus. Aether löst

keine Spur davon. In Natronlauge löst sich das Produkt mit violetter Farbe, die beim Erhitzen der Lösung rein blau wird.

Versetzt man die heisse alkalische Lösung mit Salzsäure, so wird sie hellgelb, und erst beim Erkalten fallen wieder Flocken der Sulphonsäure aus. Diesen Körper bezeichne ich vorläufig, um mich leichter verständlich machen zu können, als Alizarinpurpursulphonsäure.

Durch Einengen der alkoholischen Lösung von Alizarinsulphonsäure, aus welcher die Alizarinpurpursulphonsäure sich ausgeschieden hatte, wurden gelborange Krystalle erhalten, welche sich in ihrem Verhalten gegen die wichtigsten Reagentien und gegen schmelzende Alkalien total von der Alizarinpurpursulphonsäure unterscheiden.

Das differirende Verhalten dieser „Alizarinsulphonsäure" und der „Alizarinpurpursulphonsäure" wird durch nachstehenden Vergleich kenntlich:

	Alizarinsulphonsäure.	Alizarinpurpursulphonsäure.
In Wasser:	leicht löslich mit gelbbrauner Farbe	kalt schwer löslich, heiss leicht mit rein gelber Farbe.
In Alkohol:	mit gelbbrauner Farbe leicht löslich	mit gelber Farbe schwer löslich.
In Aether:	unlöslich	ebenso.
In concentrirter Schwefelsäure:	mit brauner Farbe löslich	mit gelbrother Farbe löslich.
Diese Lösung auf Zusatz von Wasser:	bleibt unverändert	scheiden sich beim Erkalten die gelben Flocken der Säure aus.
In Aetzkalilösung:	leicht violette Lösung, beim Kochen violett bleibend	mit violetter Farbe, löslich, durch Kochen prächtig blau.
In Ammoniak:	mit violetter Farbe löslich	mit purpurner Farbe löslich.
Mit Barytwasser:	rothviolette Fällung	blaue Fällung.

	Alizarinsulphonsäure.	Alizarinpurpursulphonsäure.
Mit Bleizuckerlösung:	rothviolette Fällung	blauviolette Fällung.
Mit Bariumchlorid in schwach salzsaurer Lösung:	gelbe Lösung, bei Concentration derselben krystallisirt hellgelbes Barytsalz [1])	gelbe, in heissem Wasser schwer lösliche Fällung.
Mit Kupfersalzen:	violette Fällung	purpurne Fällung.
Verhalten gegen schmelzende Alkalien:	Die Säure wird bei 140—180° absolut nicht verändert, bei längerem und stärkerem Schmelzen tritt Zersetzung ein, und es entsteht ein durch Säuren braun fallender Körper, der sich in Aether mit braunrother Farbe, und in Alkalien mit schmutzig rother Farbe löst. [2]) — Alizarin ist als Endprodukt nicht nachzuweisen.	Die Säure wird mit Aetzkali erstprächtig blau, bei 130—140° wird die Schmelze schön roth. Auf Zusatz von Salzsäure fallen braune Flokken, die sich in Aether leicht mit gelbrother Farbe lösen. Die Lösung in Alaun zeigt das bekannte Verhalten der Purpurinlösung.

Eine mit mehrfach umkrystallisirter Alizarinsulphonsäure ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1982 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,0497 Grm. Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3H$:	
52,42	C	52,5
2,78	H	2,5

[1]) Analog, wie bei den Oxyanthrachinonsulphonsäuren, nur ist das Salz in Wasser leichter löslich.

[2]) Dieses Produkt gleicht sehr jenem Körper, der bei dem Ueberschmelzen des Purpurins bei 200° sich bildet.

0,0795 Grm. Alizaripurpursulphonsäure ergaben bei Verbrennung 0,1526 Grm. Kohlensäure und 0,0205 Grm. Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
52,35	C 52,5
2,86	H 2,5

Aus diesen Versuchen würde folgen, dass bei Erhitzen von Alizarin mit chemisch reiner rauchender Schwefelsäure zwei Alizarinsulphonsäuren entstehen, wovon die eine in grösster Menge sich bildet, und bei längerem Schmelzen mit Alkalien sich zersetzt, ohne dass Alizarin entsteht, und wovon die zweite Säure nur in kleinen Quantitäten gebildet wird, bei dem Schmelzen mit Alkalien in Purpurin sich umwandelt.

Die Beobachtung, dass nach dem Erhitzen chemisch reinen Alizarins mit concentrirter Schwefelsäure (120—140°) aus der Lösung durch Wasser ein Körper gefällt wird, der sich in Wasser schwer, in Alkalien in der Kälte mit kirschrother Farbe löst, während aus der gelösten Alizarinsulphonsäure bei Eindampfen bis zur Trockene sich Alizarin ausscheidet und durch Aether aus der abermals in Wasser gelösten Säure nach Kochen der Lösung Alizarin extrahirt werden kann, veranlasste mich, dieselbe näher zu studiren.

Der bei Darstellung der Alizarinsulphonsäure nach Lösen derselben in Wasser und Filtriren auf dem Filter bleibende, in Alkalien kirschroth sich lösende Körper ist in heissem Wasser schwer mit gelbbrauner Farbe löslich; bei Erkalten dieser Lösung scheiden sich gelbbraune Flocken aus. Schmilzt man den Körper mit Alkalien, so wird die Anfangs kirschroth gefärbte Masse rasch blauviolett und auf Zusatz von Säuren fallen gelbe Flocken, die sich in Alkalien nicht mehr roth, sondern violett lösen; es ist Alizarin entstanden.

Kocht man den Filterrückstand längere Zeit mit Wasser, so wird auf Zusatz von Alkali eine blauviolette Lösung erhalten, und durch Säuren Alizarin gefällt. Ganz

dieselbe Umwandlung geht vor sich, wenn der Körper mit Aetznatronlösung längere Zeit gekocht wird.

Eine grössere Partie dieses Filterrückstandes wurde mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Die gelbe Lösung wurde im Wasserbade stark eingeengt, mit Aether ausgeschüttelt und aus demselben das gelöste Alizarin gewonnen, während die mit Aether erschöpfte Lösung mit Wasser verdünnt, gekocht und wieder im Wasserbade eingeengt wurde. Bei weiterem Eindampfen und Ausschütteln mit Aether wiederholt sich das Spiel und wurde der Versuch so lange fortgesetzt, bis nur noch kleine Mengen des ursprünglichen Körpers zugegen waren, die bei weiterem Einengen und Kochen an Aether wieder Alizarin abgaben. — Der mit kirschrother Farbe in Aetznatron lösliche Körper, welcher bei Bereitung von Alizarinsulphonsäure grösstentheils auf dem Filter zurückbleibt, ist diesem Verhalten nach nicht reines Alizarin, sondern muthmasslich eine Alizarinsulphonsäure, die durch Kochen mit Wasser oder Aetznatron schon Zersetzung erfährt unter Rückbildung von Alizarin; derart erklärt sich, dass die wässerige Lösung der Alizarinsulphonsäure nach Kochen Alizarin ausscheidet, dass die Säure nur dann frei von Alizarin erhalten werden kann, wenn durch nochmaliges Eindampfen und Auflösen dieser Körper zersetzt ist, und durch Aether die letzten Mengen des Alizarins entfernt worden sind. Der Nachweis von Alizarin beim Schmelzen der rohen Alizarinsulphonsäuren mit Alkalien ist nun ebenfalls erklärlich.

Monoxyanthrachinonsulphonsäure und Erythrooxyanthrachinonsulphonsäure.

In einer vorläufigen Mittheilung „über Wirkung des Ammoniaks auf Alizarin“ wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, durch Darstellung von Oxyanthrachinonsulphonsäuren, die auf verschiedene Weise:

1) aus den zwei Monoxyanthrachinonen, oder
2) aus den Amidooxyanthrachinonsulphonsäuren durch

Behandlung derselben mit salpetriger Säure in alkoholischer Säure erhalten werden können, und durch Schmelzen dieser Säuren mit Alkalien zu Oxyanthrachinonen zu gelangen.

Sowie Alizarin mit reiner concentrirter Schwefelsäure leicht in eine Sulphonsäure überzuführen ist, ebenso gelingt dies mit Monoxy- und Erythrooxyanthrachinon. Es müssen auf diese Weise mindestens zwei isomere Oxyanthrachinonsulphonsäuren entstehen, von denen erwartet werden konnte, dass sie mit der von C. Gräbe und C. Liebermann entdeckten Oxyanthrachinonsulphonsäure gewisse Aehnlichkeit zeigen.

Chemisch reines Monoxyanthrachinon wurde mit chemisch reiner rauchender Schwefelsäure bei 120° erhitzt, bis nur noch ein Theil des Oxyanthrachinons bei Zusatz von Wasser aus der Lösung ausfiel. Die Masse wurde in kaltes Wasser gegossen, filtrirt, das Filtrat direkt mit kohlensaurem Baryt gekocht und siedend heiss filtrirt. Die gelbe Lösung wurde eingeengt, das in schönen gelbrothen Krystallen sich ausscheidende Barytsalz gesammelt und nach Auswaschen mit Schwefelsäure zerlegt.

Die so erhaltene Lösung der freien Säure wurde mit Aether vollständig erschöpft, und nach Einengen durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz umgewandelt, welches, durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt, zur Darstellung der reinen Säure (genaue Zersetzung mit Schwefelsäure) verwendet wurde. Die erhaltene Monoxyanthrachinonsulphonsäure ist in kaltem Wasser mit lichtgelber Farbe verhältnissmässig schwer löslich, in Aether ganz unlöslich, aber aus Alkohol zu krystallisiren.

In Aetznatron löst sie sich bei Concentration mit rothbrauner Farbe auf, allmählich fällt das Natronsalz, welches im überschüssigen Aetznatron schwer löslich ist, theilweise aus.

In Ammoniak ist die Säure mit rothbrauner Farbe löslich, durch Aetzbaryt entsteht eine in kaltem Wasser fast unlösliche rothbraune Fällung, mit Bariumchlorid wird allmählich eine hellgelbe Fällung erzeugt, die sich in heissem

Wasser löst und in gelben Flocken beim Erkalten wieder ausscheidet: das saure Salz der Oxysulphonsäure.

Durch Bleizuckerlösung entsteht eine braune gelbe Fällung, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich ist. Durch Kalkwasser wird das braune Neutralsalz gefällt.

Wird das Natronsalz oder die freie Säure mit Aetzkali geschmolzen, so färbt sich die Schmelze schon bei 150° prächtig roth, wie alkalische Anthrapurpurinlösung, auf Zusatz von Säuren wird jedoch kein Farbstoff gefällt; wird das Erhitzen fortgesetzt und die Temperatur der Schmelze erhöht, so tritt erst bei 190° Zersetzung ein, sowie bei der Alizarinsulphonsäure. — Bei den vielen abgeänderten Schmelzversuchen wurde stets dasselbe Resultat erhalten. Das Schmelzprodukt, welches sich ziemlich leicht bildet und durch die prächtig rothe Farbe der Schmelze sich kenntlich macht, ist in Aether unlöslich, gibt mit Barytwasser eine violette Fällung und verhält sich wie eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure.[1]) In diesem Falle scheint durch den Schmelzprozess (bei 150—190°) nur Oxydation, „direkter Austausch" eines Wasserstoffs gegen OH stattzufinden, ohne dass das Sulphonradical austritt. Der Austritt des Letztern findet unter Zersetzung statt und das gewonnene Produkt gleicht ganz dem bei der Alizarinsulphonsäure beobachteten.

Die Analyse der reinen Monoxyanthrachinonsulphonsäure ergab:

0,243 Grm. Substanz wurden zu 0,4909 Grm. Kohlensäure und 0,0623 Grm. Wasser verbrannt.

Das reine neutrale getrocknete Barytsalz der Säure wurde mit Schwefelsäure zerlegt: 0,351 Grm. gaben 0,1850 Grm. Baryumsulphat.

---

[1]) Herr Dr. A. Oeser hat in den Laugen der Darstellung des Alizarins eine Säure aufgefunden, welche nach allen bisherigen Versuchen mit dieser Bioxysulphonsäure identisch zu sein scheint. Mit Untersuchung dieses Körpers sind wir beschäftigt.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3H\\OH\end{cases}$
55,1 % C	55,26
2,84 „ H	2,63

und für das Barytsalz:

Gefunden:	Berechnet für: $\left(C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_3\\O\end{cases}\right)Ba$
31,07 % Ba	31,207

Die kleinen Mengen von Erythrooxyanthrachinon, welche ich aus Amido-Erythrooxyanthrachinon dargestellt habe, wurden mit Schwefelsäure bei 130° behandelt, so dass, wie in den früheren Fällen der Sulphonsäurebereitung, ein Theil nach Fällen der Säure mit Wasser ungelöst blieb; die erhaltene gelbe Lösung wurde eingedampft, mit Bleizucker vorsichtig die Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt und die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas behandelt[1]), wieder filtrirt, eingedampft, gelöst, mit Aether extrahirt und krystallisirt.

Die Säure ist in Wasser mit gelber Farbe löslich, auch in Alkohol, nicht in Aether. Durch Aetzkali entsteht eine rothgelbe Lösung.

Durch Aetzbaryt wird eine blutrothe schwer lösliche Fällung hervorgerufen, die in heissem Wasser sich auflöst, aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das Barytsalz mit rother Farbe aus.

Durch Bariumchlorid entsteht eine gelbe Fällung, die in kochendem Wasser sich löst und bei Erkalten in kleinen hellgelben Krystallen sich ausscheidet.

Bleizucker erzeugt einen gelbbraunen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag.

Bei dem Schmelzen mit Alkalien verhält sich die Säure analog wie die Monoxyanthrachinonsulphonsäure, nur ist die Farbe, die die Schmelze annimmt, mehr violett. Auch hier gelang es nicht, die Erythrooxyanthrachinonsulphonsäure in einen Farbstoff überzuführen.

---

[1]) Das Schwefelblei hält bedeutende Mengen der Säure zurück, und ist daher jeder Bleiüberschuss zu vermeiden.

Amidooxyanthrachinonsulphonsäure und Amidoerythrooxyanthrachinonsulphonsäure.

Diese beiden Säuren entstehen leicht, wenn die entsprechenden Amidooxyanthrachinone mit reiner, rauchender Schwefelsäure, analog wie dies bei Alizarin und Monoxyanthrachinon beschrieben wurde, behandelt werden.

Löst man chemisch reines α-Amidooxyanthrachinon in rauchender Schwefelsäure und erwärmt bis 130°, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser nur noch theilweise ausfällt, giesst die Masse in Wasser, lässt erkalten, filtrirt und behandelt die braune Lösung erst mit Bleicarbonat, um den Ueberschuss an Schwefelsäure zu entfernen, filtrirt und versetzt das Filtrat vorsichtig mit Bleizucker, trennt das schwachroth gefärbte Bleisulphat und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoffgas ein, so erhält man nach Entfernung des Schwefelbleies und Eindampfen die rohe Amidooxyanthrachinonsulphonsäure. Die wässerige Lösung derselben wurde mit Aether vollständig erschöpft, zur Trockene gebracht und aus Alkohol krystallisirt, man erhält so kleine Krystalldrusen von ziegelrother Farbe, die sich in Wasser mit rothbrauner Farbe leicht lösen.

Die Analyse der umkrystallisirten Sulphonsäure ergab folgendes Resultat:

Aus 0,263 Grm. Substanz wurden 0,5052 Grm. Kohlensäure und 0,0687 Grm. Wasser erhalten, somit 52,39 % C und 2,9 % H.

In 0,312 Grm. der Säure wurde der Schwefelgehalt eruirt, gefunden wurden 0,2246 Grm. Bariumsulphat, somit 0,03084 Schwefel = 9,88 % S.

Aus 0,241 Grm. Substanz wurden gewonnen 0,1575 Grm. Platinsalmiak und 0,068 Grm. Platin, somit 4,095 % Stickstoff:

$$C_{14}H_5O_3\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\end{cases}$$

Gefunden	Verlangt:	
52,39	C	52,664
2,9	H	2,821
4,095	N	4,389
9,88	S	10,031
—	O	30,095

Amidoerythrooxyanthrachinon in gleicher Weise mit Schwefelsäure bis 115° erwärmt, bildet wie das α-Amid, eine Sulphonsäure. Durch vorsichtiges Fällen der Schwefelsäure mit Bleizuckerlösung und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas wird die β-Amidooxyanthrachinonsulphonsäure rein dargestellt. Die Säure lässt sich aus Wasser krystallisiren, die Nadeln zeigen grünen Metallglanz und sind in heissem Wasser mit schön rother Farbe löslich.

Die beiden Amidosulphonsäuren unterscheiden sich durch folgende Reactionen von einander:

	α-Amidooxyanthrachinonsulphonsäure: (in wässriger Lösung.)	β-Amidoerythrooxyanthrachinonsulphonsäure: (in wässriger Lösung.)
Farbe der Lösung:	rothbraun	rothbraun.
Mit Aetznatronlösung:	violette Lösung	purpurne Lösung.
„ Ammoniak	violettroth	ebenso.
„ Aetzbarytlösung:	violettblaue Fällung in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich	rothviolette Fällung leichter löslich.
„ Bariumchlorid:	rothbraune lösliche Fällung.	violettrothe schwerer lösliche Fällung.
„ Kalkwasser:	rothviolette lösliche Fällungen.	
„ Sodalösung:	violette	rothviolette Lösung.
„ Bleizucker:	violette Fällung.	rothviolette Fällung. (heiss, schwer löslich).
„ Kupferacetat:	rothbraune	violblaue Füllung.
„ Eisenacetat:	rothbraune	violette Lösung.
In Aether:	unlöslich.	
Thonerdebeizen:	nur sehr schwach färbend.	
Eisenbeizen:	schwach braun	gelb gefärbt.

Die beiden Säuren sind sehr beständig und entwickeln bei Kochen mit Alkalien keine Spur von Ammoniak, erst

durch schmelzende Alkalien erleiden sie unter Ammoniakentwicklung Zersetzung.

Erhitzt man die alkoholischen Lösungen der beiden Amidosulphonsäuren im Wasserbade mit Rückflusskühler, und leitet dauernd salpetrige Säure ein, so geht bei beiden Lösungen die rothe Farbe allmählich in eine lichtgelbe über.[1])

Die erhaltenen gelben Lösungen der entstandenen Oxyanthrachinonsulphonsäuren wurden eingedampft, in Wasser gelöst, mit Aether extrahirt und zeigen dann alle Reactionen wie die direkt aus den Monoxyanthrachinonen dargestellten Sulphonsäuren.

Auch die mit diesen Säuren durchgeführten Schmelzversuche geben fast ganz dieselben Resultate, wie sie bei den Monoxyanthrachinonsulphonsäuren angeführt worden sind. Nur bei dem Schmelzen der aus β-Amidooxyanthrachinonsulphonsäure dargestellten Oxyanthrachinonsulphonsäure zeigte sich ein kleiner Unterschied. Die prächtig violette Schmelze, welche Bronzeglanz besass, gab in Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt eine gelbe Lösung, aus der durch Aether Spuren eines Farbstoffes gewonnen werden konnten; in Alkalien löste sich derselbe mit violettrother Farbe. Leider waren die Mengen desselben so gering, dass an eine weitere Untersuchung derzeit nicht gedacht werden konnte.

Dieser Umstand, verglichen mit der Bildung der Alizarinpurpursulphonsäure, lässt nicht daran zweifeln, dass bei der Darstellung der Oxyanthrachinonsulphonsäuren aus den Monoxyanthrachinonen oder aus ihren Amidoderivaten (aus letzteren indirect) je zwei isomere Säuren entstehen. Die eine — in grösster Menge vorhanden — wird bei Schmelzen mit Alkalien unter 180° durch „direkten Austausch" oxydirt, ohne dass SO_3H austritt, und die Bildung eines Hydroxylderivates findet erst dann statt, wenn die Schmelze überhitzt wird.

[1]) Leitet man in die kalte Lösung der Amidoerythrooxyanthrachinonsulphonsäure salpetrige Säure, so bildet sich eine zinnoberrothe Fällung (eine Diazoverbindung).

Das dann entstehende, in Aether mit brauner Farbe lösliche Produkt verhält sich in allen Fällen gleich dem bei der Alizarinsulphonsäure erhaltenen; es löst sich mit unschön rother Farbe in Alkalien.

Die zweite isomere, in kleinen Mengen sich bildende Sulphonsäure scheint durch Schmelzen leicht in einen Farbstoff übergeführt zu werden.

Um diese Verhältnisse positiv zu entscheiden, bedarf es eingehenden Studiums der Art und Weise, in welchen eine grosse Ausbeute an den Farbstoffe gebenden Oxyanthrachinonsulphonsäuren zu erzielen ist, zu deren Darstellung in zureichenden Mengen jedoch grosse Quantitäten der schwer gewinnbaren Rohstoffe gehören.

Ich glaubte die vorstehenden vorläufigen Resultate hier skizziren zu sollen, da durch dieselben wenigstens ein kleiner Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin gegeben ist, ich hoffe über solche weitere Mittheilungen machen zu können.

Uebersicht.

Anknüpfend an die zu Beginn dieser Mittheilung ausgesprochenen Gesichtspunkte und an die zum Schlusse der Untersuchungen über die Amidoderivate des Anthrachinons gegebene Uebersicht (S. 151 u. 157), lassen sich die gelegentlich der Versuche über Oxyanthrachinonsulphonsäuren gewonnenen Resultate kurz in Folgendem zusammenfassen:

1) So wie zwei isomere Anthrachinonbisulphonsäuren existiren, welchen zwei intermediäre, nicht färbende Bioxyanthrachinone und zwei durch „direkten Austausch" von Wasserstoff gegen Hydroxyl aus diesen entstehende Farbstoffe, Trioxyanthrachinone (Isopurpurine), entsprechen, so existiren auch zwei isomere intermediäre Oxyanthrachinonsulphonsäuren, welche durch den Schmelzprozess sehr leicht in Trioxyanthrachinone übergeführt werden können.

2) Da die nichtfärbenden Bioxyanthrachinone (speciell

die Anthraflavinsäure) weitaus schwieriger durch „directen Austausch" eines Wasserstoffes gegen Hydroxyl in Trioxyanthrachinone übergehen, als die entsprechenden Oxyantrachinonsulphonsäuren; da beispielsweise das Flavopurpurin aus α-Anthrachinonbisulphonsäure bei einer Schmelztemperatur (120—130°) sich bildet, bei welcher Anthraflavinsäure nicht in Flavopurpurin übergeführt werden kann, so gewinnt die Ansicht an Berechtigung, dass die bei dem Schmelzprozesse der Anthrachinonbisulphonsäuren sich leicht bildenden Oxyanthrachinonsulphonsäuren den Uebergang der Sulphonsäuren in Trioxyanthrachinone leichter, als die intermediären Bioxyanthrachinone vermitteln, und daher ihrer Entstehung bei diesem Prozesse eine mindestens gleich wichtige Rolle zukommt, als der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure, dass ferner die Prozesse der Bildung von Oxyanthrachinonsulphonsäuren und der Bioxyanthrachinone aus den Anthrachinonbisulphonsäuren in der Schmelze gleichzeitig stattfinden, und auch die Bildung von „Isopurpurin" reichlich vor sich geht, ehe das vorhandene anthrachinonbisulphonsaure Natron vollständig in die intermediären Produkte umgewandelt ist.

3) Der „direkte Austausch" von Wasserstoff gegen Hydroxyl geht in der Anthraflavinsäure erst bei hoher Temperatur der Schmelze vor sich. Die der Anthraflavinsäure entsprechende intermediäre Oxyanthrachinonsulphonsäure wird schon bei 160° in Flavopurpurin leicht übergeführt und bildet sich bei diesem Prozesse keine Anthraflavinsäure.

Wenn den intermediären Oxyanthrachinonsulphonsäuren die Formel $C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\OH\end{matrix}\right.$ zukommt, so müsste die Ueberführung in ein intermediäres Bioxyanthrachinon durchzuführen sein und der Uebergang von

$$C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right. \text{ wäre}$$

$$\text{durch } C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}SO_3H\\OH\end{matrix}\right. \text{ in}$$

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \text{ und}$$

$$C_{14}H_5O_2\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \text{ auszudrücken.}$$

Diese Ansicht stimmt nicht mit der Erfahrung: Der Zusammensetzung $C_{14}H_6O_2\begin{cases}SO_2OH\\OH\end{cases}$ nach müssen die Oxysulphonsäuren, um in Isopurpurine überzugehen, gleichzeitig mit dem Austausche von SO_3H gegen OH sich direkt oxydiren, denn sonst würde die Existenz einer Oxysulphonsäure von der Zusammensetzung $C_{14}H_5O_2\begin{cases}OH\\SO_2OH\\OH\end{cases}$ möglich sein und eine solche Säure lässt sich bei dem Uebergange in Trioxyanthrachinone nicht nachweisen. Da aber die Annahme des genau gleichzeitigen Verlaufes dieser zwei Processe mit der Bildung von intermediären Bioxyanthrachinonen nicht übereinstimmt, so dürfte die Formel $C_{14}H_5O_2\begin{cases}OH\\SO_3H\\OH\end{cases}$ für die intermediären Oxyanthrachinonsulphonsäuren die richtige sein.

Die aus Alizarin bei Erhitzen mit Schwefelsäure sich bildende Alizarinpurpursulphonsäure, welche bei 140° schon in Purpurin übergeht, zeigt in ihrem Verhalten gegen Basen, Löslichkeit und Farbe ihrer Salze grosse Analogien mit den besprochenen Oxyanthrachinonsulphonsäuren, während die aus den Monoxyanthrachinonen erzeugten Monooxyanthrachinonsulphonsäuren keine derartigen Aehnlichkeiten aufweisen können.

Diese Momente sprechen entschieden für die Vermuthung, dass die intermediären Oxyanthrachinonsulphonsäuren isomer der Alizarinsulphonsäure zusammengesetzte Bioxyanthrachinonsulphonsäuren sind, was durch die analytischen Resultate wahrscheinlich gemacht wird.

4) In den Alizarinsulphonsäuren hat der „directe Austausch" eines Wasserstoffes gegen Hydroxyl schon statt-

gefunden, ehe das Sulphonradical eingetreten ist, da ja diese Reaction schon bei Bildung des Alizarins vor sich ging:[1])

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}OH}_{\text{Alizarin.}} \quad \text{wird zu} \quad \underbrace{C_{14}H_6O_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}SO_3H}_{\text{Alizarinsulphonsäure.}}$$

Es kann demnach der Uebergang einer Oxysulphonsäure in ein Trioxyanthrachinon auch dann erfolgen, wenn der „directe Austausch" von Wasserstoff gegen Hydroxyl schon stattgefunden hat, indem das SO_3H Radical einfach durch OH substituirt wird. Dafür spricht die Bildung des Purpurins aus Alizarinpurpursulphonsäure, die so leicht gelingt.

Der „direkte Austausch" von H gegen *OH* kann aber auch in einer Oxyanthrachinonsulphonsäure während der alkalischen Schmelze vor sich gehen, ehe das eine Sulphonradical durch Wasserstoff ersetzt worden ist; derart geht die α-Monoxyanthrachinousulphonsäure in eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure über, und so erklärt sich die Bildung der intermediären Bioxyanthrachinonsulphonsäuren.

5) Werden Hydroxylderivate des Anthrachinons durch Einwirkung von starker Schwefelsäure in Oxyanthrachinonsulphonsäuren übergeführt, so bilden sich (für Alizarin nachgewiesen und für Monoxyanthrachinone wahrscheinlich) zwei isomere Sulphonsäuren, wovon die der Hauptmasse nach entstehende, wenn sie eine Bioxyanthrachinonbisulphonsäure ist (Alizarinsulphonsäure), beim Schmelzen mit Alkalien das SO_3H-Radical gegen OH erst bei hoher Temperatur austauscht, wobei Zersetzung stattfindet; wenn sie eine Monoxyanthrachinonsulphonsäure ist, sich in eine Bioxyanthrachinonsulphonsäure umwandelt, die dann eben so schwer in ein Oxyderivat überzuführen ist.

Die zweite entstehende isomere Sulphonsäure, welche bis jetzt nur bei Alizarin sicher nachgewiesen werden konnte, giebt leicht das Sulphonradical für Hydroxyl ab und bildet glatt Trioxyanthrachinon.

---

[1]) Durch die Schreibweise $C_{14}H_6O_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}OH$ soll die Reaction ihren Ausdruck finden.

6) Die beim Erhitzen von Monoxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon mit Schwefelsäure sich bildenden Monoxyanthrachinonsulphonsäuren zeigen ganz dasselbe Verhalten, wie jene Monoxyanthrachinonsulphonsäuren, welche durch Einführung von Wasserstoff für Amid aus den beiden Amidooxyanthrachinonsulphonsäuren dargestellt werden können.

Demnach werden durch die Gegenwart des Amidoradicales die Verhältnisse, unter welchen der Eintritt von SO_3H stattfindet, nicht verändert.

Die Synthese der Anthrachinonderivate aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen gestattet die Aufstellung der Constitutionsformel:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ für Anthrachinon.

Das Studium der Derivate desselben hat zu einer grossen Zahl isomerer Verbindungen geführt, welche eine chemische Bezeichnungsweise verlangen, die zugleich die Beziehungen der Körper zu einander kenntlich machen muss.

In diesem Sinne sind einige Derivate des Anthrachinons in Nachstehendem zum Ausdruck gebracht, und deuten die römischen Ziffern einige mögliche Beziehungen der Derivate zu einander an.

Aus Anthrachinon entsteht Anthrachinonmonosulphonsäure, die beim Schmelzen Monoxyanthrachinon giebt:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3\}SO_3H$ II, Anthrachinonmonosulphonsäure.

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3\}OH$ II, Monoxyanthrachinon.

Durch „directen Austausch" eines Wasserstoffs im vorstehenden Molekül, gegen *OH*, entsteht:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \\ I\ OH \end{matrix}\right\} OH\ II,$$ Alizarin.

Aus Phenol und Phtalsäureanhydrid bildet sich das dem Monoxyanthrachinon isomere:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3\}OH$ I, Erythrooxyanthrachinon,

das ebenfalls in Alizarin übergeht:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}\text{II } OH\\ \text{I } OH\end{matrix}\right\}$$ Alizarin.

Alizarin giebt mit Ammoniak:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH\ II\\ NH_2\ I\end{matrix}\right.$$, Amidooxyanthrachinon,

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}NH_2\ II\\ OH\ I\end{matrix}\right.$$, Amidoerythrooxyanthrachinon

und:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}NH_2\ II\\ NH_2\ I\end{matrix}\right.$$, Orthodiamidoanthrachinon.

Aus der Anthrachinonmonosulphonsäure lassen sich zwei Bisulphonsäuren darstellen, welche in intermediäre Bioxyanthrachinone umgewandelt werden können, von welchen das eine, neben Metabenzoxyanthrachinon und einer dritten isomeren Verbindung, in dem von Barth und Sennhofer aus Oxybenzoësäure gewonnenen „Anthraflavon" enthalten ist; demnach wären:

$$III\ SO_3H\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\}SO_3H\ II \text{ und}$$

$$II\ SO_3H\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\}SO_3H\ II\left\{\begin{matrix}\text{die Anthrachinon-}\\ \text{bisulphonsäuren.}\end{matrix}\right.$$

Durch schmelzende Alkalien entstehen daraus:

$III\ OH\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\}OH\ II$, Anthraflavinsäure und

$II\ OH\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\}OH\ II$, Isoanthraflavinsäure.[1])

Diesen entsprechend wären die intermediären Bioxyanthrachinonsulphonsäuren:

$$III\ SO_3H\left\{\begin{matrix}C_6H_3(CO)_2C_6H_2\\ I\ OH\end{matrix}\right\}OH\ II \text{ und}$$

$$II\ SO_3H\left\{\begin{matrix}C_6H_3(CO)_2C_6H_2\\ I\ OH\end{matrix}\right\}OH\ II$$

möglich, in welchen *OH* durch „directen Austausch" für ein H eingetreten ist, und die mit einer Alizarinsulphonsäure correspondiren,

[1]) Metabenzoxyanthrachinon wäre vielleicht:
$II\ OH\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\}OH\ I$;
die dritte Verbindung im Anthraflavon:
$IV\ OH\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\}OH\ I$.

$C_6H_4(CO)_2C_6H\begin{cases}OH\,II\\ I\,OH\\ SO_3H\,III\end{cases}$, Alizarinpurpursulphonsäure.

Aus diesen drei Bioxyanthrachinonsulphonsäuren würden durch Austausch von SO_3H gegen OH Trioxyanthrachinone sich bilden:

$III\,OH\left\{\begin{matrix}C_6H_3(CO)_2C_6H_2\\ I\,OH\end{matrix}\right\}OH\,II$, Flavopurpurin,

$II\,OH\left\{\begin{matrix}C_6H_3(CO)_2C_6H_2\\ I\,OH\end{matrix}\right\}OH\,II$, Anthrapurpurin [1]),

$C_6H_4(CO)_2C_6H\begin{cases}OH\,II\\ I\,OH\\ OH\,III\end{cases}$, Purpurin,

in welchen *OH* für H durch „directen Austausch" eingetreten die Färbekraft bedingt. Aus Purpurin entsteht Purpuroxanthin:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}OH\,II\\ OH\,III\end{cases}$ [2]),

welches durch directe Oxydation wieder zu Purpurin wird.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarin entsteht, neben der schon angeführten Alizarinpurpursulphonsäure, eine Säure, welche das SO_3H-Radical nur schwer für OH austauscht.

$SO_3H\left\{\begin{matrix}C_6H_3(CO)_2C_6H_2\\ I\,OH\end{matrix}\right\}OH\,II$;

ebenso verhält sich die Säure, welche aus Monoxyanthrachinon erhalten wird:

$SO_3H\left\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\right\}OH\,II$

und die aus Erythrooxyanthrachinon darstellbare:

$SO_3H\left\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\right\}OH\,I.$

Die Amidooxyanthrachinonsulphonsäuren:

$SO_3H\left\{\begin{matrix}C_6H_3(CO)_2C_6H_2\\ NH_2\,I\end{matrix}\right\}^{OH\,II}$ und

$SO_3H\left\{\begin{matrix}C_6H_3(CO)_2C_6H_2\\ OH\,I\end{matrix}\right\}^{NH_2\,II}$

---

[1]) Aus Metabenzoxyanthrachinon entsteht auch:

$II\,OH\left\{\begin{matrix}C_6H_3(CO)_2C_6H_2\\ II\,HO\end{matrix}\right\}OH\,I$, Anthrapurpurin.

[2]) Chinizarin: $C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}OH\,I\\ OH\,IV\end{cases}$.

geben bei Behandlung mit salpetriger Säure wieder:

$$SO_3H\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\}OH\ I \text{ und}$$

$$SO_3H\{C_6H_3(CO)_2C_6H_3\}OH\ II,$$

und diese werden durch schmelzende Alkalien in Bioxyanthrachinonsulphonsäuren umgewandelt.

Ueber die Zusammensetzung dieser Säuren, wie über manche hier nur vorläufig angeführten Versuche hoffe ich demnächst weitere Mittheilungen machen zu können.

Brünn, im Mai 1878, Laboratorium der k. k. höheren Staatsgewerbeschule.

Ueber die Einwirkung der Diazoverbindungen auf Aethylmercaptan;

von

R. Schmitt und O. Mittenzwey.

Durch die Einwirkung von absolutem Alkohol bei höherer Temperatur auf die Diazokörper werden aus diesen die beiden Stickstoffatome eliminirt und durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, welche dem Alkohol entzogen werden, so dass dieser bei der Umsetzung in Aldehyd übergeführt wird. Diese bekannte Reaction veranlasste uns, festzustellen, ob die Diazokörper in analoger Weise auch den Thioalkohol, das Aethylmercaptan, in den Thioaldehyd umwandeln, und wenn dieses der Fall, ob bei dieser Umsetzung der bis jetzt noch nicht dargestellte einfache Thioaldehyd oder der Thioparaldehyd sich bilden würde. Hauptsächlich in der Möglichkeit, auf diese Weise zu dem einfachen Thioaldehyd zu gelangen, lag der Reiz zu diesen Versuchen.

Als Diazokörper wählten wir Diazosalicylsäure und liessen auf diese reines Mercaptan einwirken, und zwar versuchten wir, zuerst die Reaction bei der Siedetemperatur des Mercaptans einzuleiten; aber nach längerem Digeriren in einem mit gut wirkendem Rückflusskühler versehenen Kölbchen blieben die beiden Substanzen ohne jede

Veränderung, so dass wir das Mercaptan von der Diazosalicylsäure vollständig wieder abdestilliren konnten. Wir mussten daher die Einwirkung in zugeschlossenen, sehr dickwandigen Glasröhren, die allmählich auf 170° erhitzt wurden, erzwingen. Die Beschickung jeder Röhre geschah in dem Gewichtsverhältniss, welches die Annahme verlangt, dass die Umsetzung sich zwischen gleichen Molekülen der beiden Ingredienzien vollziehe, jedoch mit einem kleinen Ueberschuss von Mercaptan. Nach dem Erkalten wurden die Röhren durch eine Kältemischung abgekühlt, und da dieselben durch lange starke Capillarröhren verschlossen waren, die man durch ein Kautschukröhrchen mit einer engen Gasleitungsröhre verbinden konnte, so gelang es, das beim vorsichtigen Oeffnen des Capillarrohres mit grosser Heftigkeit ausströmende Gas aus jeder Röhre über Wasser in einem graduirten Cylinder aufzufangen. Dasselbe war fast reiner Stickstoff, und die Menge entsprach annähernd der Quantität Stickstoff, welche die in der betreffenden Röhre zur Verwendung gekommene Diazosalicylsäure liefern musste, wenn der gesammte Stickstoff derselben sich entbunden hatte. Der Rückstand in den Röhren bestand aus einer feuchten, schwarzbraunen Masse, welche mit farblosen Krystallen von Salicylsäure durchzogen war. Nachdem der Kopf jeder Röhre abgesprengt war, wurden dieselben vermittelst Kork mit einem Kühler verbunden und im Oelbade erhitzt. Anfangs destillirten geringe Mengen von Mercaptan, später bei höherer Temperatur ging ein mehr dickflüssiges Oel über, welches wir getrennt auffingen, und zu gleicher Zeit sublimirte etwas Salicylsäure. Der nach der Destillation in den Röhren verbleibende Rückstand löste sich vollständig unter Kohlensäureentwicklung in einer Sodalösung, aus dieser Lösung schied sich, nachdem sie concentrirt und mit Salzsäure versetzt war, braun gefärbte Salicylsäure ab, die, durch Umkrystallisiren gereinigt, genau den Schmelzpunkt der Salicylsäure besass.

Die bei der Destillation gewonnene, höher siedende Flüssigkeit wurde mit schwacher Natronlauge, um sie von

Salicylsäure zu befreien, geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil des Oels ging bei 151° über. Dieser Siedepunkt, der sich bei wiederholter Destillation als constant erwies, so wie das ganze sonstige Verhalten der Substanz liess uns keinen Zweifel, dass wir das von Zeise entdeckte Zweifach-Schwefeläthyl unter den Händen hatten, was auch durch die Analyse, so wie durch die Dampfdichte vollständig bestätigt wurde:

Wir erhielten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei von 0,198 Grm. 0,2892 Grm. CO_2 = 39,7% C und 0,1493 Grm. H_2O = 8,3% H; und bei der Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode ausgeführt, wobei nur zu bemerken ist, dass wir erst dann zum Ziel gelangten, als wir Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. nahmen und die Röhre bis 300° im Luftbad erhitzten, lieferten 0,1625 Grm. Substanz 0,6307 Grm. $BaSO_4$ = 52,4% S.

Das Zweifach-Schwefeläthyl verlangt: 39,3% C, 8,2% H und 52,4% S.

Die Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer lieferte folgende Data: Gewicht der angewandten Substanz 0,0497 Grm. Dampftemperatur 180°, Zimmertemperatur 22°, Barometerstand bei 0° 748 Mm., wirksame Hg-Säure 50 Mm., Gewicht des angewandten Hg 405,61 Grm., Gewicht des Hg im Fläschchen 0,6747 Grm., Gewicht des Rückstandes 282,93 Grm.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte: 4,197. — Das Aethylbisulfid verlangt die Dampfdichte 4,25.

Um einen Beleg zu haben, dass nicht nur die freien Diazokörper, sondern namentlich auch die Verbindungen derselben mit Säuren in gleicher Weise sich mit dem Aethylmercaptan umsetzen, liessen wir salzsaures Paradiazophenol auf Aethylmercaptan in geschlossenen Röhren einwirken, auch hier wurde der Thioalkohol in das Aethylbisulfid übergeführt.

Das Mercaptan setzt sich daher mit den Diazoverbindungen bei höherer Temperatur und unter starkem Druck in der Weise um, dass die 2 Stickstoffatome in dem Diazokörper eliminirt und durch 2 Wasserstoffatome ersetzt werden, die aber nicht von einem, sondern von zwei

Molekülen Mercaptan geliefert werden, so dass dieses nicht, wie wir erwartet hatten, in Thioaldehyd, sondern in Aethylbisulfid übergeführt wird. Der ganze Vorgang lässt sich bei der Diazosalicylsäure durch folgende Reactionsgleichung ausdrücken:

$$C_6\begin{cases} H_3 \\ CO.OH \\ O \\ N=N \end{cases} + 2\,C_2H_5.SH = C_6\begin{cases} H_4 \\ CO.OH \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{matrix}\Big\rangle + N_2.$$

Wir beabsichtigen nun weiter, Aethylbisulfid auf Diazosalicylsäure wirken zu lassen, denn wir halten es nicht für unwahrscheinlich, dass auch hier eine Einwirkung stattfindet, in der Weise, dass zwei Wasserstoffatome aus dem Aethylbisulfidmolekül austreten und die beiden Stickstoffatome der Diazosalicylsäure ersetzen. Das Aethylbisulfid müsste sich aber dann in zwei Moleküle Thioaldehyd auflösen:

$$C_6\begin{cases} H_3 \\ CO.OH \\ O \\ N=N \end{cases} + \begin{matrix} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{matrix}\Big\rangle = C_6\begin{cases} H_4 \\ CO.OH \\ OH \end{cases} + 2\,C_2H_4S + N_2.$$

Dresden, Laboratorium des Polytechnikums.

Ueber eine Darstellungsmethode des Azobenzols aus Anilin;

von

R. Schmitt.

Als ich die Beobachtung gemacht hatte (dies. Journ. [2] 8, 2), dass bei der Einwirkung einer Chlorkalklösung auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Paramidophenol dieses in ein Dichlorazophenol umgewandelt wird, und dass die Reaction in vollständig quantitativer Weise verlief, so glaubte ich eine allgemeine Methode zur Ueberführung der aromatischen Amine und die betreffenden Azoverbindungen

gefunden zu haben; allein die Versuche, die ich in dieser Richtung mit dem isomeren Orthoamidophenol, sowie mit dem Anilin anstellte, überzeugten mich, dass dies nicht der Fall, denn aus der wässrigen Lösung des salzsauren Orthoamidophenols scheidet sich beim Zutröpfeln der Chlorkalksolution sofort ein brauner amorpher Körper ab, und es bildet sich keine Spur eines Azophenols. — Das Verhalten der beiden isomeren Amidophenole gegen Chlorkalksolution ist so verschieden und charakteristisch, dass man sie selbst in kleinsten Mengen durch diese Reaction unterscheiden kann. Geringe Mengen der salzsauren P-Amidophenollösung werden durch einen Tropfen einer Chlorkalksolution blau gefärbt, bei Zusatz eines weiteren Tropfens aber scheidet sich unter Entfärbung der Lösung das Dichlorazophenol in langen weissen Nadeln aus; dieselbe Quantität der O-Amidophenollösung in gleicher Weise behandelt färbt sich auch blau, aber sofort bräunt sich die Flüssigkeit und es fallen braune amorphe Flocken aus. — Auch die salzsaure Anilinlösung konnte nicht durch Behandlung mit Chlorkalksolution in Azobenzol übergeführt werden. Es tritt bei der Reaction zunächst die bekannte violette Färbung der Flüssigkeit auf, dann aber Zersetzungsprodukte, in denen ich kein Azobenzol nachzuweisen im Stande war.

Neuerdings ist mir aber die Ueberführung des Anilins in Azobenzol vermittelst Chlorkalk gelungen, und zwar, indem ich Anilin, mit dem vierfachen Volumen Chloroform verdünnt, direct auf Chlorkalk einwirken liess. Die Verdünnung mit Chloroform ist absolut nothwendig und die Bedingung, von welcher das Gelingen der Operation abhängt, weil bei der directen Einwirkung des reinen Anilins auf Chlorkalk eine solche Erhitzung der Masse eintritt, dass das Anilin sich entzündet und die Reaction unter Explosion vor sich geht; die Zumischung des Chloroforms bewirkt aber, dass die Reactionstemperatur sich nur bis zum Siedepunkte des Chloroforms steigern kann. — Am besten nimmt man die Einwirkung in einer kupfernen Retorte mit vorgelegtem Kühler vor. Die Chlorkalkmenge

wurde so gewählt, dass auf 4 Atome wirksames Chlor in derselben 2 Mol. Anilin kamen. Der Chlorkalk wird am besten mit der Hälfte des Chloroforms zu einem dünnen Brei angerührt und dieser dann in der Retorte mit dem Anilin, welches vorher mit dem übrigen Chloroform verdünnt war, durch Umschütteln gemischt. Diese Operation muss möglichst rasch geschehen, und dann sofort die Verbindung mit dem Kühler hergestellt werden, da sich nach ganz kurzer Zeit die Masse bis zum Siedepunkt des Chloroforms erhitzt. Das Chloroform destillirt, sobald man nicht mehr als 100 Ccm. Anilin auf einmal nimmt, ruhig und fast vollständig über; bei grösserer Menge von Anilin nimmt hingegen die Destillation einen sehr stürmischen Charakter an. Um alles Chloroform überzutreiben, habe ich, nachdem die Destillation durch die Reactionswärme beendet war, die Retorte noch in einem Wasserbad erhitzt. Der Rückstand in der Retorte ist eine braunrothe, stark nach Azobenzol riechende Masse, die keine Spur von unzersetztem Chlorkalk mehr enthält. Die Reindarstellung des Azobenzols gelingt sehr leicht, indem man den Retorteninhalt mit viel Wasser übergiesst und unter öfterer Ergänzung desselben zum Sieden erhitzt; das Azobenzol geht dann mit den Wasserdämpfen über und setzt sich in dem Kühler fest. Die Reinheit desselben wurde durch den Schmelzpunkt, Siedepunkt und durch die Analyse bestätigt.

Der Process verläuft aber keineswegs in so glatter Weise, wie die Ueberführung des Paramidophenols in Dichlorazophenol, kaum $^1/_3$ des Anilins wird in Azobenzol umgewandelt, $^2/_3$ gehen in einen braunschwarzen, amorphen Körper über, der mit den Chlorkalkrückständen, nachdem das Azobenzol vermittelst Wasserdampf abgetrieben ist, gemengt in der Retorte zurückbleibt. Da derselbe sich in verdünnter Salzsäure und Wasser kaum löst, so lässt er sich von dem Chlorcalcium und Kalkhydrat leicht trennen. Getrocknet bildet dieses Umsetzungsprodukt ein schwarzes Harz, welches auf seinem muschligen Bruch Metallglanz zeigt, es löst sich in Alkohol, besonders leicht, wenn

derselbe salzsäurehaltig ist, mit prachtvoll, tief violetter Farbe; beim Eindampfen der Lösung scheidet sich der Körper wieder als amorphe Masse ab. Ueber seine Zusammensetzung habe ich durch die Analysen noch keinen vollständigen Aufschluss erlangt, eben so wenig über seine Entstehung, ob es nämlich ein primäres Produkt aus dem Anilin ist, welches zugleich mit dem Azobenzol gebildet wird, oder ob der Farbstoff secundär aus dem Azobenzol durch weitere Einwirkung von Chlorkalk auf dieses entsteht.

Glaser (s. Zeitschrift für Chemie 1866, S. 308) hat schon vor längerer Zeit das Azobenzol durch Oxydation vermittelst übermangansauren Kaliums aus dem Anilin dargestellt, trotzdem hat diese Reaction des Chlorkalks auf Anilin, wie ich glaube, doch einiges Interesse. Dieselbe spielt sich in so ausserordentlich kurzer Zeit ab, dass die Darstellung des Azobenzols auf diese Weise sich zu einem Vorlesungsversuch eignet. Dann habe ich weiter festgestellt, dass durch diese Reaction es sehr leicht gelingt, das Paratoluidin in das betreffende Azotoluol überzuführen, sobald man den Process in gleicher Weise wie beim Anilin leitet. Die Ausbeute ist eine bessere, da viel weniger Nebenprodukte auftreten als bei dem Anilin, so dass es sich empfiehlt, das P-Azotoluol auf diese Weise darzustellen. Vielleicht gelingt es, auch noch andere aromatische Amine durch diese Reaction in Azoverbindungen überzuführen.

Dresden, Laboratorium des Polytechnikums.

Ueber Azoxy-Azo- und Hydrazo-Phenetole;

von

R. Schmitt und Richard Möhlau.

Schon im Jahre 1874 theilte der Eine von uns bei Gelegenheit der Publication seiner Arbeit über Bichlor-

azophenol in einer Anmerkung (dies. Journ. [2] 8, 1) mit, dass sich das äthylirte Paranitrophenol (1.4) durch alkoholische Kalilauge in Parazophenetol überführen lasse, wogegen das äthylirte Orthonitrophenol (1.2) sich bei dieser Reaction ganz anders verhalte. Weitere Mittheilungen über die Orthophenetole machte später H. Hepp (Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1652). Derselbe stellte auch das Parazophenetol, aber zugleich auch das Orthoazophenetol dar und beschrieb ersteres näher. — Wir haben nun die frühere Arbeit wieder aufgenommen in der Absicht, die noch fehlenden Glieder der Azoverbindungen der Phenetole, die Azoxy- und Hydrazophenetole darzustellen und zu untersuchen.

Die Mitscherlich'sche Methode, durch alkoholische Kalilauge die Nitroverbindungen zu Azokörpern zu reduciren und durch Destillation diese zu gewinnen, verliessen wir, weil durch dieselbe das Paranitrophenetol nur zum geringsten Theil in Azophenetol, zum grössten Theil aber in Amidophenetol übergeführt wird, während aus dem Orthonitrophenetol auf diese Weise nur das Amidophenetol zu gewinnen war. Wir haben daher die Reduction mit 5procentigem Natriumamalgam vorgenommen.

In eine alkoholische Lösung von Paranitrophenetol wurde nach und nach die nöthige Menge Natriumamalgam eingetragen. Die Reaction beginnt sofort und der Process spielt sich unter so starker Erwärmung der Flüssigkeit, dass diese zum Sieden kommt, sehr rasch ab. Aus der tiefbraunen Lösung krystallisirt schon beim Erkalten das Parazophenetol theilweise aus, die Abscheidung erfolgt aber vollständig bei hinreichendem Zusatz von Wasser.

Zur Reinigung des abgeschiedenen Niederschlages wird derselbe erst mit verdünnter Salzsäure gekocht, um das in geringer Menge gebildete Paramidophenetol zu lösen, und hierauf das unlösliche Parazophenetol aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Das so dargestellte Parazophenetol, dessen Reinheit durch die Analyse bestätigt wurde, schiesst in prachtvoll goldgelben Blättchen aus der

heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten an. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem aber schwer löslich, sehr leicht geht es vermittelst Aether und Chloroform in Lösung. Seinen Schmelzpunkt fanden wir bei 160°; es destillirt unter partieller Zersetzung, tritt Ueberhitzung der Seitenwände des Destillirgefässes ein, so erfolgt Verpuffung.

Vergeblich bemühten wir uns bis jetzt, das Paranitrophenetol nur bis zur Bildung des Azoxyphenetols zu reduciren. Lässt man nur so viel Natriumamalgam, als zur Bildung des letzteren nöthig ist, auf das Paranitrophenetol einwirken, und mässigt man durch Abkühlung die Temperatur, so erhält man doch nur Azophenetol neben der unzersetzten Nitroverbindung. Eben so wenig ist es uns gelungen, das Parazophenetol in das Parahydrazophenetol überzuführen; diese letzteren Versuche scheiterten an der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher die Azoverbindung in Paramidophenetol übergeht.

Anders wirkt Natriumamalgam auf das Orthonitrophenetol. Dasselbe wird ebenfalls sehr leicht reducirt, man erhält hierbei aber stets ein Gemenge von Azoxy- und Azophenetol. Gewöhnlich operirten wir so, dass wir in eine Lösung von 1 Thl. Orthonitrophenetol und 7 Thln. Alkohol so lange Natriumamalgam eintrugen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase krystallinisch erstarrte. Beim Eingiessen der durch die Reaction sehr heissen Lösung in Wasser scheidet sich ein braunrother Niederschlag ab, in welchem unter dem Mikroskop das in schönen rhombischen Tafeln krystallisirte Azoxyphenetol neben den langen granatrothen Prismen von Azophenetol zu erkennen ist. Lässt man die Reduction des Orthonitrophenetols ohne Abkühlung verlaufen, so steigert sich die Temperatur bis zum starken Sieden des Alkohols und der grösste Theil des Orthonitrophenetols wird in Azophenetol umgewandelt. Kühlt man aber durch Eiswasser ab, so scheidet sich das Azoxyphenetol, sobald es sich gebildet, wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol aus und entzieht sich damit der weiteren Reduction,

so dass man es auf diese Art fast rein erhält. Es ist uns jedoch nie gelungen, die Operation auf die eine oder andere Weise so zu leiten, dass nur eine der beiden Azoverbindungen gebildet wurde. Es lag daher immer die Nothwendigkeit vor, das Azoxyphenetol von dem Azophenetol zu trennen, und dieses ist uns vollständig durch kalte concentrirte Salzsäure geglückt.

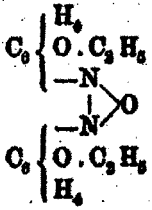
In dieser löst sich das Azophenetol mit grosser Leichtigkeit mit tiefrother Farbe, während das Azoxyphenetol darin unlöslich ist. Behandelt man demnach das Gemenge der beiden Azophenetole mit concentrirter Salzsäure, so lässt sich die ungelöste Azoxyverbindung abfiltriren. Wäscht man dieselbe hierauf so lange mit Salzsäure aus, als der Ablauf noch roth gefärbt ist, und verdrängt schliesslich die Säure durch Wasser, so erhält man sie rein.

Das Orthoazoxyphenetol löst sich, wie schon erwähnt, schwer in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Alkohol, und ebenso verhält es sich gegen Aether. In Wasser ist es ganz unlöslich, es schmilzt in kochendem Wasser zu einem gelblich gefärbten Oel, lässt sich aber nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Sehr charakteristisch ist die Unlöslichkeit des Azoxyphenetols in concentrirter Salzsäure, die indess nicht so concentrirt sein darf, dass sie stark raucht, denn in einer solchen Säure löst es sich etwas.

Das Orthoazoxyphenetol krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 102° schmelzen, und deren Erstarrungspunkt bei 83° liegt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,533 Grm. lieferten 1,318 Grm. CO_2 = 67,43 % C und 0,3095 Grm. H_2O = 6,45 % H. Bei der Stickstoffbestimmung, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, wurden von 0,5673 Grm. 49,5 Ccm. N bei 15° und 737 Mm. Barometerstand entwickelt. Diese entsprechen 0,0558 Grm. N = 9,83 %.

Die Formel:  verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	192	67,13	67,43
H_{18}	18	6,25	6,45
N_2	28	9,79	9,83
O_3	48	—	—
	286		

Das Orthoazophenetol wird aus der Lösung in Salzsäure sehr leicht durch Wasser ausgefällt; aus heissem Alkohol umkrystallisirt, gewinnt man es rein. Dasselbe ist viel leichter in kaltem und heissem Alkohol, so wie auch in Aether löslich, als das Azoxyphenetol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in langen, prachtvoll granatrothen Prismen. Es ist in Wasser, ebenso wie das Azoxyphenetol, unlöslich, es schmilzt auch in kochendem Wasser, ohne sich jedoch mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 181°, es fängt bei 240° zu sieden an, aber die Destillation erfolgt nur unter theilweiser Zersetzung.

Die Versuche, das Orthoazophenetol in die Hydrazoverbindung überzuführen, gelangen uns in ganz glatter Weise mittelst alkoholischer Lösung von Schwefelammonium. Wir lösten das Orthoazophenetol in warmem alkoholischem Ammoniak und leiteten in diese Lösung, die fortwährend warm gehalten wurde, so lange Schwefelwasserstoff ein, bis die rothe Farbe in Gelb übersprang. Beim Erkalten schied sich dann das Hydrazophenetol theilweise in reinen weissen Nadeln aus; die vollständige Abscheidung desselben erfolgt auf Zusatz von Wasser. — In Bezug auf seine Löslichkeit in Alkohol und Aether steht das Hydrazophenetol zwischen dem Azoxy- und Azophenetol. Die Lösungen sind farblos, aber sehr bald färben

dieselben sich röthlichgelb, indem das Hydrazophenetol durch den Sauerstoff der Luft partiell in Azophenetol übergeführt wird; leitet man durch die heisse Lösung längere Zeit Luft, so erfolgt diese Oxydation vollständig. Die grosse Empfindlichkeit des Hydrazophenetols in Lösung gegen Luft erschwert dessen Darstellung; da es aber im trocknen Zustande unempfindlich gegen den atmosphärischen Einfluss ist, so muss man es, um es rein zu gewinnen, aus der alkoholischen Lösung durch ausgekochtes Wasser fällen, rasch abfiltriren und trocknen.

Es krystallisirt in farblosen, in Wasser unlöslichen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 89°. Es destillirt bei höherer Temperatur, doch geht es dabei in Orthoazophenetol über.

Das Resultat der Analyse von Hydrazophenetol ist folgendes:

0,289 Grm. lieferten 0,7485 Grm. CO_2 = 70,63 % C und 0,198 Grm. H_2O = 7,61 % H.

0,324 Grm. gaben bei der N-Bestimmung nach Dumas bei 18° und 750 Mm. Barometerstand 29,4 Cc. N = 0,0333 Grm. = 10,28 % N.

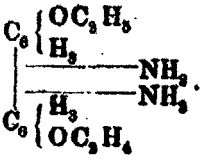
Nach der Formel



		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	192	70,59	70,63
H_{20}	20	7,35	7,61
N_2	28	10,29	10,28
O_2	32	—	—

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Orthohydrazophenetols gegen Säuren, speciell gegen Salzsäure; übergiesst man dasselbe mit concentrirter Salzsäure, so löst es sich sofort unter starker Erwärmung auf, die Lösung erstarrt aber momentan wieder zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das so gebildete salz-

saure Salz löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser und aus dieser Lösung wird die Base durch Alkalien gefällt. Dieselbe ist sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, unterscheidet sich aber wesentlich von dem Hydrazophenetol. — Es ist uns kein Zweifel, dass ganz so, wie das Hydrazobenzol durch Salzsäure in Benzidin umgelagert wird, auch das Orthohydrazophenetol unter dem Einfluss dieser Säure in eine Base übergeführt wird, die wir vorerst mit dem Namen Orthodiamidodiphenetol bezeichnen möchten, und welche folgende Zusammensetzung haben wird:



Mit der näheren Untersuchung dieser Salzbase, die ausserordentlich reactionsfähig zu sein scheint, ist der Eine von uns beschäftigt.

Dresden, im August 1878, Laboratorium des Polytechnikums.

Ueber die Zusammensetzung der Asche der Gartennelke und der Gartenrose;

von

Rudolf Andreasch, stud. chem.

(Aus dem Laboratorium von Prof. Dr. R. Maly in Graz.)

Im Laufe des vergangenen Jahres untersuchte ich die Asche der einzelnen Theile unserer in Gärten gezogenen Nelken und Rosen, und da sich in der Literatur bisher keine Angaben darüber vorfinden, so erlaube ich mir, die erhaltenen Resultate in Folgendem mitzutheilen.

1. Die Asche der Gartennelke. (Dianthus Caryophyllus.)

Als Material zu dieser Analyse dienten 2—3jährige Stöcke einer gefüllten, rothblühenden Nelkenart. Wurzeln und Stengel wurden gegen Mitte März, gerade als die Neubildung der Blätter begann, genommen, dagegen konnten Blätter und Blüthen erst Anfangs Juni erhalten werden.

Die Wurzeln, die meist einen Durchmesser von $^1/_4$ bis $^3/_4$ Cm. hatten, wurden, um sie von dem grössten Theile des anhängenden Sandes zu befreien, mittelst einer Bürste zwei Mal sorgfältigst gereinigt, dann flüchtig mit destillirtem Wasser abgespült, getrocknet und nun der Veraschung unterworfen.

Als Material für die zweite Analyse wurden Stengel von 20—25 Cm. Höhe verwendet.

Zur vierten Analyse wurden nur die Blumenblätter der Nelke mit Ausschluss der übrigen Blüthentheile gesammelt; es waren zur Beschaffung der nöthigen Aschenmenge 180 Grm. lufttrockner Substanz oder nach beiläufiger Schätzung nahezu 10,000 Blüthen nothwendig.

Die Analyse wurde nach der von Fresenius angegebenen Methode durchgeführt; die im Folgenden mitgetheilten Zahlen bedeuten Procente der kohlensäure- und sandfreien Asche. Der Aschengehalt bezieht sich auf bei 100° getrockneter Substanz.

	I. Wurzeln.	II. Stengel.	III. Blätter.	IV. Blüthen.
K_2O	28,33	23,00	35,51	49,41
Na_2O	0,35	—	—	—
CaO	45,26	45,16	27,69	5,95
MgO	4,43	5,48	8,27	3,68
Fe_2O_3	3,88	7,95	6,42	7,19
Mn_3O_4	—	—	—	deutl. Spuren
Al_2O_3	2,56	Spuren	—	—
P_2O_5	11,22	10,35	10,94	14,84
SO_3	2,59	6,46	4,59	4,04
SiO_2	5,34	0,61	3,71	4,25
$NaCl$	0,59	0,44	0,71	2,35
KCl	—	0,65	2,16	3,39
Asche	100,00	100,00	100,00	100,00
Aschengehalt	5,64	5,26	4,44	5,59

Vergleicht man die vorstehenden Resultate, so lässt sich etwa Folgendes sagen: Die Menge des Kaliumoxyds nimmt, während sie in Stengeln und Wurzeln gleich ist, in den Blättern und noch mehr in den Blüthen zu, so dass sie in den letzteren nahezu die Hälfte der Gesammtasche ausmacht (49,41 %). Auch die Phosphorsäure- und Chlormengen zeigen eine ähnliche Zunahme. In dem Verhältniss, wie der Gehalt an Kali zunimmt, sinkt jener des Kalks, wie übrigens vorauszusehen ist, herab, während die übrigen Bestandtheile geringere Schwankungen zeigen.

Während man sonst fast überall als Regel findet, dass der Aschengehalt in den jüngeren Organen ein relativ höherer ist, als in den älteren, trifft dies hier nicht zu, denn Wurzeln und Stengel zeigen eine höhere Aschenmenge. Jedenfalls liegt der Grund darin, dass diese Organe zur Zeit des beginnenden Austreibens gesammelt wurden, zur Zeit also, wo ihr Aschengehalt das Maximum erreicht hatte.

2. Die Asche der Gartenrose.
(Rosa remontana.)

Die zweite Pflanze, deren Asche der Analyse unterworfen wurde, war eine gefüllte, ziemlich hochstämmige Varietät der Gartenrose. Doch auch bei dieser Pflanze war ich gezwungen, Wurzeln und Stengel schon im Frühjahr einzusammeln, während die anderen Organe erst mit Beginn des Monats Juni erhalten werden konnten.

Die Wurzeln, deren Stärke von $^1/_2$ bis 2 Cm. schwankte, wurden von älteren vieljährigen Stöcken genommen. Bei den Stengeln war die Reinigung durch die zahlreichen Stacheln der Epidermis wesentlich erschwert und konnte deshalb auch nicht allzu genau vorgenommen werden. Zur Veraschung der Blüthen wurden diese mit Kelch und Fruchtknoten verwendet.

	I. Wurzeln.	II. Stengel.	III. Blätter.	IV. Blüthen.
K_2O	13,45	14,25	33,13	47,41
Na_2O	4,01	0,15	0,89	1,95
CaO	40,68	51,50	31,29	13,25
MgO	7,15	7,62	9,23	5,84
Fe_2O_3	2,86	4,38	2,49	0,97
Mn_3O_4	—	—	Spuren	deutl. Spuren
Al_2O_3	Spuren	—	—	—
P_2O_5	29,14	16,62	11,69	25,46
SO_3	1,95	2,22	4,31	3,17
SiO_2	0,21	4,55	5,71	1,52
$NaCl$	0,55	4,56	1,47	0,93
KCl	—	—	—	—
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Aschengehalt	2,04	2,81	9,48	6,27

Ueberblickt man die vorstehenden Zahlen, so sieht man, dass die Menge des Kalis in dem Verhältnisse zunimmt, wie das Alter des Organes herabsinkt, dass also dieselbe in der Blüthe ihr Maximum erreicht. Ein reichlicher Frucht- resp. Blüthenansatz setzt also bei der Rose wie bei der Nelke einen reichlichen Kaligehalt des Bodens voraus. Kalk ist am reichlichsten in der Stengelasche. Blüthen und Wurzeln erweisen sich sehr reich an Phosphorsäure; wenn man mit Liebig annimmt, dass der Phosphorsäuregehalt der Asche mit den Proteïnsubstanzen der Pflanzen in innigem Verhältnisse steht, so lässt sich der interessante Schluss ziehen, dass diese Organe verhältnissmässig reich an Eiweisskörpern seien.

Graz, im Juli 1878.

Das isomere Monochlorhydrin des Glycerins;

von **Hanriot.**

(Auszug aus Compt. rend. 86, 1189.)

Das schon lange bekannte Monochlorhydrin des Glycerins ist zuerst von Berthelot als Produkt der Einwirkung von Salzsäuregas auf Glycerin beschrieben worden. Bei dieser Reaction entsteht, wie Hanriot nachweist, eine

zweite isomere Verbindung, welche bisher übersehen worden ist. Man kann nach ihm dieselbe von dem Hauptprodukt, dem gewöhnlichen Monochlorhydrin, mittelst fractionirter Destillation im luftverdünnten Raume trennen; der Apparat hierzu ist jedoch nicht näher beschrieben. Während unter einem Druck von 10 Mm. Quecksilber das gewöhnliche Chlorhydrin bei 139° überdestillirt, geht das isomere bei 146° unter den gleichen Bedingungen über. Letzteres scheint identisch zu sein mit der von Henry aus Allylalkohol durch Einwirkung unterchloriger Säure gewonnenen Verbindung:

$$C_3H_5OH + HOCl = C_3H_5\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cl.$$

Neue Bildungsweise von Aethylenoxyd und Aethyläther;

von H. Greene.

(Auszug aus Compt. rend. 85, 624 und 86, 1141.)

Die Reaction, durch welche nach Greene Aethylenoxyd gewonnen wird, besteht in der Einwirkung einiger wasserfreien Metalloxyde auf Aethylen-jodid, -bromid oder -chlorjodid. — Silberjodid wirkt auf Aethylenjodid bei 150° unter Bildung von Aethylenoxyd ein; wendet man Aethylenbromid an, so muss man auf 250° erhitzen, um die gleiche Reaction zu erzielen. — Natriumoxyd, Na_2O, über dessen Darstellung Greene Nichts angiebt, wirkt bei 180° glatt auf Aethylenbromid ein; ebenso auf Aethylenchlorjodid, C_2H_4ClJ. — In beiden Fällen entsteht Aethylenoxyd.

Während Oxyde einwerthiger Metalle, z. B. des Silbers, Natriums, beim Erhitzen mit Aethylenverbindungen Aethylenoxyd liefern, sind auf diese die Oxyde zweiwerthiger Metalle, wie es scheint, ohne Einwirkung. Wenigstens reagiren Barium- und Bleioxyd bei Temperaturen bis zu 250° weder auf Aethylenbromid, noch auf Aethylenchlorjodid.

Analog dem Aethylenbromid verhält sich das Jodäthyl gegen Natriumoxyd, mit welchem es sich bei 180° in Jodnatrium und Aethyläther umsetzt:

$$2\,C_2H_5J + Na_2O = 2\,NaJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

I. Ueber die Chloropurpureokobaltsalze.

Trotz den vielen Abhandlungen und den ausgezeichneten Experimentaluntersuchungen, welche über die Kobaltbasen veröffentlicht worden sind[1]), ist ihre Theorie doch keineswegs so scharf beleuchtet worden, wie es z. B. für die Platinbasen durch die Arbeiten von Blomstrand und Cleve geschehen ist. Durch nachfolgende Untersuchungen, welche nur als erster Abschnitt einer grösseren Arbeit zu betrachten sind, habe ich versucht, eine Seite der umfassenden Frage zu beleuchten, indem ich gezeigt habe, dass die sogenannten Purpureokobaltsalze in viele Gruppen zerfallen, welche alle dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zwei Aequivalente electronegatives Radical fester gebunden enthalten, ganz so wie wir es bei den Platindiammoniumsalzen finden. Hier werde ich nur von den Chloropurpureosalzen sprechen; ich bemerke aber schon jetzt, dass ich eine ähnliche Reihe Bromopurpureosalze dargestellt habe, sowie dass das wasserfreie „azotate de roseocobaltiaque" von Fremy mir eine ähnliche Reihe Nitratopurpureosalze geliefert hat. Hiernach unterliegt es wohl gar keinem Zweifel, dass die von Gibbs und Genth dargestellten Xanthokobaltsalze als Nitropurpureosalze aufzufassen sind, so dass wir jetzt schon 4 Reihen Purpureokobaltsalze kennen.

---

[1]) Zu der in Gmelin-Kraut's Handbuch III, 430 zusammengestellten Literatur müssen jetzt hinzugefügt werden zwei grössere Abhandlungen von Gibbs (Proceed. of the Amer. Acad. of arts and sciences 10, 1 und 11, 1, 1875 und 1876), sowie zwei vorläufige Mittheilungen von Vortmann (Ber. Berl. chem. Ges. 10, 154, 1451; 1877) Letztere berühren jedoch nicht die hier zu erwähnenden Verbindungen.

Ich fange mit dem Salze an, welches die erste Veranlassung der ganzen Untersuchung war, nämlich mit dem sauren schwefelsauren.

Saures Chloropurpureokobaltsulfat.

Zur Darstellung reibt man 1 Mol. Purpureochlorid mit etwa 12 Mol. concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur innig zusammen und behandelt, nachdem die massenhafte Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört, die Masse mit 40 Cem. Wasser von etwa 70° auf je 5 Grm. angewandten Purpureochlorids. Hierbei löst sich fast Alles. Man filtrirt möglichst schnell, und die filtrirte Flüssigkeit scheidet dann beim Erkalten eine Menge mehrere Cm. lange, blanke, dunkelviolettrothe Prismen ab. Dieselben lassen sich nicht mit Wasser waschen; die geringste Menge Wasser zersetzt sie nämlich oberflächlich zu folgendem Salze (gewässertem normalem Sulfat), welches sich dadurch zeigt, dass während das saure Salz nicht verwittert und überhaupt wasserfrei ist, verwittert solches mit wenig Wasser gewaschenes Salz leicht in gewöhnlicher Luft. Grössere Krystalle zeigen indessen beim Zerbrechen einen unverwitterten Kern. Um das Salz zu reinigen, kann man es mittelst der Bunsen'schen Pumpe auf einem mit ein wenig Asbest gestopften Trichter trocken saugen und es durch Pressen zwischen Papier weiter trocknen. Jedoch bleibt so gewöhnlich ein wenig Mutterlauge beim Salze, obwohl die Krystalle völlig blank und so trocken, dass das neben Vitriolöl getrocknete Salz bei 100° nur 0,3 Proc. verliert, erhalten werden können. Ganz rein habe ich sie erhalten beim Einlegen derselben in einen Trichter, dessen Spitze mit einem kleinen Filtrum von feinem Platindrahtnetz versehen ist, Abziehen der Mutterlauge und Abspülen der Krystalle durch starken Weingeist unter Saugen. Zwar fällt Weingeist aus der Lösung des Salzes, so wie aus der den Krystallen anhängenden Mutterlauge ein blassviolettrothes Krystallpulver, wahrscheinlich von dem normalen Salze; dasselbe wird aber leicht durch die Maschen

des Platindrahtnetzes gespült, und die Krystalle werden leicht und schnell rein erhalten. Nach Pressen zwischen Papier werden sie neben Vitriolöl getrocknet und verlieren dann nichts bei 100°.

Die Analysen führen alle zu der etwas complicirten Formel:

$$Cl_2 . [Co_2, 10\,HH_3] \overset{SO_4}{(SO_4H)_3(HSO_4)_3} [10\,NH_3, Co_2] . Cl.$$

1. Darst. 0,4419 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten, nach vorsichtigem schwachem Glühen, dann mit Schwefelsäure befeuchtet und wiederholt schwach geglüht, dasselbe Resultat, nämlich 0,1952 Grm. $CoSO_4$.

0,4840 Grm. (ebenso getrocknet) gaben nach Behandlung mit heissem Natron u. s. w. 0,5056 Grm. $BaSO_4$.

2. Darst. 0,6144 Grm. (bei 100°) lieferten mit Natron gekocht u. s. w. 0,2501 Grm. AgCl.

3. Darst. 0,8680 Grm. (bei 100°) lieferten 0,3859 Grm. $CoSO_4$.

0,9057 Grm. wurden mit Natron gekocht, das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit Salzsäure schwach übersättigt und mit Chlorbarium gefällt, der andere mit Salpetersäure schwach übersättigt und mit Silbernitrat gefällt. Erhalten wurden 0,1894 Grm. AgCl und 0,5302 Grm. $BaSO_4$.

4. Darst. 0,4741 Grm. gaben 0,207 Grm. $CoSO_4$.

Rechnung.		Gefunden.		
4 Co	16,91	16,82	17,02	16,98
4 Cl	10,17	10,07	10,34	—
7 SO_3	40,15	40,00	40,20	—

Auch aus 1 Mol. Purpureochlorid und 20 Mol. conc. Schwefelsäure, welche nach beendigter Chlorwasserstoffentwicklung einen klaren rothen Syrup bilden, erhält man, wenn letzterer mit 2 Vol. Wasser verdünnt wird, beim Stehen violettrothe Nadeln, welche nach Abspülen mit Weingeist nicht neben Vitriolöl oder bei 100° verwittern, und welche 17,23 Proc. Co und 10,12 Proc. Cl enthalten.

Da nun ausserdem das Salz, selbst mit Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, sich zwar löst, aber kein Chlorwasserstoffgas entwickelt, und da die kalt bereitete wässrige Lösung desselben durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt wird ausser beim Erwärmen, so liegt es klar

vor, dass das Chlor im Salze besonders innig gebunden ist. Vor der Hand nehme ich in Uebereinstimmung mit Blomstrand's und Cleve's Ansichten über die Platinbasen an, dass das Chlor in diesem und den folgenden Chloropurpureosalzen, welche sich ganz ähnlich verhalten, vom Kobalt, die übrigen electronegativen Radicale aber vom Ammoniak gebunden sind.

Wie so viele wasserfreie Salze decrepitirt das saure Chloropurpureokobaltsulfat beim Erwärmen, so dass bei Bestimmung des Kobalts als Sulfat Vorsicht nöthig ist. Die Krystalle werden durch Wasser sehr schnell oberflächlich zersetzt (vergl. oben). In warmem Wasser lösen sie sich weit leichter als das normale Sulfat (vergl. unten). Die Lösung reagirt stark sauer, treibt Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien, lässt sich längere Zeit kochen, ohne Kobaltoxydhydrat abzuscheiden, wird nicht durch oxalsaures Ammoniumoxyd, sondern durch Fluorsiliciumwasserstoff (vergl. unten) und Wasserstoffplatinchlorid gefällt unter Abscheidung von Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid und -platinchlorid in den für diese Salze eigenthümlichen Formen. Silbernitrat fällt nicht in der Kälte, erst beim Erwärmen scheidet sich Chlorsilber ab, jedoch nicht ganz vollständig. Kalte verdünnte Salzsäure scheidet aus diesem, wie aus allen, etwas löslichen Chloropurpureokobaltsalzen sogleich und reichlich Purpureokobaltchlorid. Bei Umkrystallisation aus heissem Wasser wird gewöhnlich das wasserfreie, normale Sulfat mit etwas gewässertem gemischt erhalten. Bei so viel Wasser, dass Nichts vor vollständigem Erkalten abgeschieden wird, krystallisirt nur das gewässerte normale Salz heraus.

Normales Chloropurpureokobaltsulfat.

a. Gewässertes. $Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].2\,SO_4, 4\,H_2O$. — Man behandelt 1 Mol. Purpureochlorid mit etwa 6 Mol. conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die Masse wird schnell in der Reibschale zusammengerieben, da sie sehr bald völlig erstarrt. Wenn die Chlorwasser-

stoffentwicklung aufgehört, wird die Masse wie beim vorhergehenden Salze mit etwa 50 Com. Wasser von 70° für je 5 Grm. angewandten Purpureochlorids behandelt, wobei sich fast alles löst, und die Lösung sofort filtrirt. Scheidet das Filtrat noch vor völligem Erkalten Krystalle ab, so sind diese abzufiltriren; sie bestehen nämlich fast immer aus einem Gemenge von a und b, welche es nicht möglich ist zu trennen, bevor, beim Liegen in gewöhnlicher Luft oder neben Vitriolöl, a verwittert ist. Hierbei nehmen nämlich die in gewässertem Zustande tief purpurrothen Krystalle von a eine hell lilarothe Farbe an, während die schwarzen Krystalle von b Farbe und Glanz behalten. Es gelingt so leicht, wenigstens theilweise a von b mechanisch zu trennen. Das vollständig erkaltete Filtrat scheidet fast immer nur a ab. Letzteres Salz wird, nach möglichster Entfernung der Mutterlauge, mit kaltem Wasser gespült, bis das abgegossene Wasser neutral reagirt, und dann zwischen Papier getrocknet. Bei kürzerem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur wird das Salz so völlig trocken und ohne Spur von Verwitterung erhalten. Die Krystalle sind tief purpurrothe, blanke und schöne, anscheinend rhombische Combinationen, gewöhnlich ziemlich gleichmässig in allen Dimensionen ausgebildet, seltener mit vorherrschendem Prisma. Nach einigen Stunden Liegen in gewöhnlicher Luft, und noch schneller neben Vitriolöl oder bei 100°, fangen sie an zu verwittern; sie verlieren dabei alles Wasser, behalten aber die Form und theilweise den Glanz. Sie verwittern merkwürdig genug auch beim Uebergiessen mit heissem Wasser.

0,7045 Grm. des nicht verwitterten Salzes verloren neben Vitriolöl 0,0825 Grm. H_2O.

1,0714 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0,1258 Grm., bei 100° im Ganzen 0,1262 Grm. H_2O.

1,4194 Grm. verloren bei 100° 0,1155 Grm.; es zeigte sich aber dann, dass das Salz viel Salz b beigemengt enthielt, welches es gelang, fast vollständig mechanisch zu scheiden. Das ausgetrennte b wog 0,4144 Grm., folglich verloren 1,005 Grm. von a 0,1155 Grm.

Das vollständig verwitterte Salz, welches jedoch immer noch bei 100° getrocknet wurde, wobei aber gewöhnlich

kein oder ein höchst geringer Verlust stattfand, ergab folgende Resultate in verschiedenen Darstellungen:

0,5065 Grm. gaben beim schwachen Glühen 0,2852 Grm. $CoSO_4$, nach Befeuchten mit Schwefelsäure und wiederholtem schwachem Glühen dasselbe Resultat.

0,8982 Grm., wie bei 5. Analyse des vorhergehenden Salzes behandelt, lieferten 0,3855 Grm. $BaSO_4$ und 0,2300 Grm. AgCl.

0,4752 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,1874 Grm. Co_6O_7 und 0,4025 Grm. $BaSO_4$.

0,4387 Grm. lieferten beim Glühen 0,2477 Grm. $CoSO_4$.

0,4767 Grm. gaben 106 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 755,7 Mm. und 16,0°.

	Rechnung für das entwässerte Salz.	Gefunden.		
10 N	25,41	25,70	—	—
2 Co	21,42	21,42	21,96 [1])	21,47
2 Cl	12,89	12,89	—	—
$2SO_3$	29,04	29,46	29,08	—
Rechn. f. $4H_2O$ im gewässerten	11,56	11,71	11,59	11,38

Wird in gewöhnlicher Weise 1 Mol. Purpureochlorid mit 6 bis 12 Mol. conc. Schwefelsäure, und die erhaltene Masse mit kaltem Wasser behandelt, so bleibt gewöhnlich ein lilarother Rückstand, hauptsächlich aus diesem Salze bestehend. Das so erhaltene Salz ergab 21,38 Proc. Kobalt in luftgetrocknetem Zustande. Derselbe lilarothe Rückstand wird erhalten, wenn man den oben erwähnten, aus 1 Mol. Purpureochlorid mit 16 bis 20 Mol. conc. Schwefelsäure erhaltenen tief rothen Syrup durch Asbest in eiskaltes und abgekühltes Wasser (auf 5 Grm. Purpureochlorid 25 Ccm. Wasser) tropfen lässt, wo jeder Tropfen krystallinisch erstarrt, und die so erhaltenen feinen Nadeln mit kaltem Wasser wäscht. Lufttrocken und aller Wahrscheinlichkeit nach verwittert verlieren dieselben nichts neben Vitriolöl oder bei 100° und enthalten 21,57 Proc. Kobalt. Auch der lilarothe Niederschlag, welcher reichlichen Weingeist in den sauren Mutterlaugen von allen diesen Salzen erzeugt, besteht aus dem neutralen Salze.

[1]) Als Co_6O_7 bestimmt.

Mit Weingeist gewaschen, dann neben Vitriolöl getrocknet hält er 21,27 Proc. Kobalt.

In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich.

13,1068 Grm. der bei 17,7° mit verwittertem Salz gesättigten Lösung hinterliessen beim Eindampfen und schwachen Glühen des Rückstandes 0,0548 Grm. $CoSO_4$, d. h. 1 Thl. entwässertes Salz braucht bei 17,7° 138,5 Thle. Wasser zur Lösung.

12,0138 Grm. bei 16,9° gesättigter Lösung ergaben in derselben Weise 0,0508 Grm. $CoSO_4$, d. h. 1 Th. entwässertes Salz braucht bei 16,9° 138,2 Thle. Wasser zur Lösung.

Im Mittel braucht daher 1 Thl. Salz bei 17,3° 138,4 Thle. Wasser zur Lösung. In heissem Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht mit schöner Purpurfarbe und weit schneller als das wasserfreie Salz b. Beim Erkalten der etwas concentrirten Lösung scheidet sich gewöhnlich b ab; aus so verdünnten Flüssigkeiten, dass die Krystallisation erst in der Kälte geschieht, jedoch auch a. Schon beim Uebergiessen mit siedendem Wasser wird das Salz in geringem Grade zersetzt; beim Filtriren bleibt dann ein kleiner Rückstand des schwarzbraunen Kobaltoxydhydrats. Beim Kochen mit Wasser geschieht diese Zersetzung weit leichter; durch Zusatz von ein wenig Säure wird ihr vorgebeugt. Die wässrige Lösung reagirt neutral und wird sehr bald und fast vollständig durch oxalsaures Ammoniumoxyd (vgl. S. 212) und ebenfalls durch schwache Salzsäure gefällt. Silbernitrat fällt nicht die kalt bereitete Lösung; erst bei einiger Zeit Erwärmen scheidet sich Chlorsilber ab. Ueber andere Fällungen siehe unten.

b. Wasserfreies. $Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].2\,SO_4$. — Die Bildungsbedingungen dieses Salzes sind im Vorhergehenden erwähnt. Wie nahe sie denen des Salzes a liegen, ist daraus ersichtlich, dass man sehr häufig Krystalle findet, wo a und b in allerlei Weisen verwachsen sind. Salz b bildet blanke, schwarze, in ganz kleinen Exemplaren purpurbraune Krystalle, anscheinend Octaëder, jedoch kaum regulär. Das lufttrockne Salz verändert sich nicht neben Vitriolöl oder bei 100°. Es löst sich erheblich langsamer in Wasser als a. Darum lässt sich ein Gemisch von a

und b ausser mechanisch auch durch Uebergiessen mit warmem Wasser und Umrühren trennen, wo sich dann a löst, während b zurückbleibt, rein, aber mit angegriffenen Flächen. Die Lösung reagirt neutral und zeigt genau dasselbe Verhalten wie die Lösung von a, so dass hier nur von einem wasserfreien und gewässerten Salz, nicht von Salzen verschiedener Basen die Rede ist. Dies geht ferner und mit voller Sicherheit daraus hervor, dass, obwohl b sich weit langsamer löst als a, so löst es sich ebenso leicht.

18,3898 Grm. der bei 16,0° gesättigten Lösung gaben 0,0576 Grm. $CoSO_4$.

12,573 Grm. der bei 15,9° gesättigten Lösung gaben 0,0490 Grm. $CoSO_4$.

1 Thl. löst sich in resp. 128,0 und 131,9 Th. Wasser, Grössen, welche, wenn man die mit exacten Löslichkeitsversuchen verbundenen Schwierigkeiten erwägt, als identisch mit den für a gefundenen betrachtet werden müssen.

0,3284 Grm., bei Umkrystallisation von saurem Salze gebildet, gaben bei schwachem Glühen 0,1870 Grm. $CoSO_4$.

0,4489 Grm., bei Umkrystallisation von a gebildet, lieferten auf dieselbe Weise, wie 5. Analyse des sauren Salzes behandelt, 0,1176 Grm. AgCl und 0,1928 Grm. $BaSO_4$.

0,3425 Grm., mechanisch aus gleichzeitig gebildetem Salz a ausgelesen, gaben 0,0982 Grm. Co_3O_7 und 0,2901 Grm. $BaSO_4$.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	21,42	21,68	21,76*
2 Cl	12,69	12,96	—
$2SO_3$	29,04	29,41	29,07

Chloropurpureokobaltnitrat. $Cl_2[Co_2, 10NH_3]4NO_3$.

Dieses Salz scheint zufällig von Gibbs[1]) erhalten zu sein beim Behandeln von „acid sulphate of roseocobalt, not free from chloride of purpureocobalt (folglich[2]) wahrscheinlich einem Gemisch der oben erwähnten Chlorosul-

[1]) Proced. Ann. Acad. of arts and sc. 11, 3; 1876.

[2]) Vergl. oben und dies. Journ. [2] 15, 419.

fate) mit einer kalten Lösung von salpeterhaltigem Kaliumnitrit. Zwar giebt Gibbs die Formel $[10\,NH_3, Co_2]Cl_3(NO_3)_3$, $[10\,NH_3, Co_2](NO_3)_6$, ist aber zu dieser Formel durch einen Rechenfehler bei Berechnung der gefundenen Chlormengen gekommen. In der That findet er in dem Salze, welches unter den von ihm angegebenen Bedingungen vielleicht kaum ganz rein erhalten werden kann, 18,98 und 19,07 Proc. Kobalt, 11,04 und 10,95 Proc. Chlor und 4,79 Proc. Wasserstoff, während meine Formel 19,44, 11,70 und 4,94 Proc. erfordert. Ich habe das Salz dargestellt: 1) beim Fällen der Lösung des normalen Sulfates mit überschüssiger Salpetersäure. Der krystallinische Niederschlag besteht aus mikroskopischen Octaëdern und ist dem Purpureochlorid ähnlich, jedoch reiner und schöner roth. Die Farbe steht Chevreul's „1me Cercle, Violet rouge" am nächsten, ist aber reiner. Man decantirt wiederholt mit verdünnter Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.), in welcher das Salz fast ganz unlöslich ist, bis das Decantat schwefelsäurefrei, und wäscht die Salpetersäure mit Weingeist von 90° T. aus, von welchem das Salz nicht gelöst wird. — Am leichtesten wird das Salz jedoch erhalten: 2) beim Zerreiben des Purpureochlorids mit Wasser und ein wenig verdünnter Schwefelsäure, Behandeln der Masse auf dem Filtrum mit Wasser von etwa 50° unter öfterem Zusatz einiger Tropfen schwacher Schwefelsäure, wobei das Salz sich weit leichter als in reinem Wasser löst, und Filtriren der heissen Flüssigkeit in sehr überschüssige eiskalte, starke Salpetersäure. Sonst verfährt man nach (1). So werden aus dem Chlorid mit Leichtigkeit 110 bis 115 Proc. Nitrat erhalten (Rechn. 121 Proc.); etwas Salz wird immer in Roseosalz verändert, das viel schwieriger durch Salpetersäure gefällt wird, und dessen Gegenwart ausserdem die Abscheidung des Chloropurpureonitrats verlangsamt und theilweise verhindert. Auch die kalt bereitete Lösung des Chlorids, welche auf ca. 270 Th. nach Claudet und F. Rose nur 1 Th. Chlorid enthält, wird durch 2 Vol. verdünnter oder $^3/_4$ Vol. (unter Abkühlung angewandter) starker Salpetersäure fast vollständig gefällt, so dass die überstehende Flüssigkeit fast farblos

erscheint. Umgekehrt giebt die wässrige Lösung des Chloronitrats beim Zusatz von Salzsäure fast die berechnete Menge reinen Chlorids (gef. in letzterem 42,54, Rechn. 42,52 Proc. Chlor). — Das Salz ist eben nicht leicht in kaltem Wasser löslich, jedoch erheblich leichter als das normale Chlorosulfat und besonders als das Chlorid.

12,2648 Grm. bei 17,9° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure und schwachem Glühen des Rückstandes 0,0817 Grm. $CoSO_4$, d. h. 1 Th. Salz löst sich bei 17,9° in 75,7 Th. Wasser.

23,825 Grm. bei 15,8° gesättigter Lösung gaben ebenso 0,1406 Grm. $CoSO_4$, d. h. 1 Th. Salz löst sich bei 15,3° in 82,3 Th. Wasser.

Das Chloronitrat löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und lässt sich mit Leichtigkeit daraus umkrystallisiren. Bei etwas längerem Erwärmen der Lösung tritt allmählich Veränderung in Roseosalz ein. Die rein wässrige Lösung scheidet beim Kochen etwas schwarzes Kobaltoxydhydrat ab; letztere Zersetzung findet jedoch in schwach sauren Lösungen nicht statt. Die wässrige Lösung wird, kalt bereitet, durch Silbernitrat in der Kälte nicht, beim Kochen reichlich gefällt, wahrscheinlich durch Bildung von Roseosalz. — Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl oder selbst bei 110° fast nichts an Gewicht. Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich das Salz ziemlich heftig, jedoch ohne Feuererscheinung.

Darst. 1. 0,4847 Grm. gaben nach Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes 0,2469 Grm. $CoSO_4$.

0,4898 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2095 Grm. AgCl.

0,4675 Grm. des nach 1. dargestellten, aber aus Wasser umkrystallisirten Salzes gaben 0,2388 Grm. $CoSO_4$.

0,4550 Grm. (desgl.) lieferten 0,2124 Grm. AgCl.

Darst. 2. 0,5472 Grm. gaben 0,1590 Grm. AgCl.

0,6125 Grm. gaben 0,2871 Grm. AgCl.

0,8954 Grm. wurden mit einer bekannten Menge Natron gekocht; das Filtrat vom abgeschiedenen schwarzen Kobaltoxydhydrat wurde verdampft, bis alles Ammoniak ausgetrieben, dann mit normaler Schwefelsäure schwach übersättigt, gekocht, bis alle Kohlensäure ausgetrieben, und mit normalem Ammoniak zurücktitrirt. So verbrauchten die Säuren des Salzes zur Sättigung 8,92 Cm. normales Natron. Wird

hiervon die 2 Mol. Salzsäure entsprechende Menge abgezogen, so restiren für die Salpetersäure 5,97 Ccm. = 41,4 Proc. NO_3. Die Methode kann, wie man leicht sieht, nur bei extremen Substanzmengen genaue Resultate liefern.

0,4920 Grm. gaben 134,2 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 18° und 764,7 Mm.

		Gefunden.			
Rechnung.		(1)	(1)	(2)	(2)
14 N	32,29	—	—	—	32,84
2 Co	19,44	19,39	19,44	—	—
2 Cl	11,70	11,79	11,55	11,71	11,59
4 NO_3	40,86	—	—	—	41,40

Aus diesem Salz, aus Purpureokobaltchlorid und in einzelnen Fällen aus dem normalen Chlorosulfat sind alle im Folgenden beschriebenen Salze dargestellt. Bei der Darstellung ist es wichtig, dass die zu verwendende Chloropurpureosalzlösung bei möglichst niedriger Temperatur, höchstens bei etwa 50 bis 60°, angewandt wird; zweckmässig ist es in den meisten Fällen, das zu verwendende Chloropurpureosalz auf dem Filtrum mit Wasser von der angegebenen Temperatur zu übergiessen und die Flüssigkeit in die kalte Lösung des Fällungsmittels zu filtriren. Zuweilen ist es sogar vorzuziehen, nur mit kalten Lösungen zu arbeiten. In der Wärme gehen nämlich die Chloropurpureosalze, wie ich es in einer späteren Arbeit speciell für das Chlorid nachweisen werde, mehr oder weniger leicht in Roseosalze über, und die Gegenwart letzterer verhindert oder verlangsamt immer die Fällung der Chloropurpureosalze; bisweilen werden die Niederschläge auch durch mitgefälltes Roseosalz oder andere Zersetzungsprodukte verunreinigt, die Krystalle nehmen ungewöhnliche Formen an u. s. w.

Chloropurpureokobalthydrat

scheint nicht existenzfähig. Zur Darstellung desselben habe ich 1 Mol. normales Chlorosulfat mit 2 Mol. reinen Barythydrats und Wasser in der Kälte zusammengerieben. Das Filtrat ist tiefroth, aber von der Nüance der

Roseosalze; es wird durch verdünnte Salzsäure nicht gefällt, welche hier Purpureochlorid liefern sollte. Die Lösung verhält sich auch sonst wie ein Gemisch von Roseokobaltchlorid und Roseokobalthydrat. Sie enthält Chlorwasserstoff, welcher aus der mit Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit durch Silbernitrat sofort gefällt wird; sie reagirt stark alkalisch. Mit Salzsäure neutralisirt, liefert sie mit Wasserstoffplatinchlorid keinen Niederschlag, während selbst stark verdünnte Chloropurpureosalze sofort gefällt werden; erst nach Zusatz von Weingeist erscheint ein chamois- bis orangefarbener Niederschlag aus selbst unter dem Mikroskop undeutlichen Krystallaggregaten, nicht von denen zu unterscheiden, welche unzweifelhaftes Roseochlorid unter denselben Bedingungen hervorbringen. Neutralisirt man die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure, so wird sie im Neutralisationsaugenblick merklich heller und scheidet bald grosskrystallinisches Roseokobaltsulfat[1]) aus mit allen für dieses Salz eigenthümlichen Reactionen, auf welche ich in einer späteren Arbeit zurückkommen werde. — Mit kalter concentrirter Salzsäure unter Abkühlung versetzt, scheidet die alkalische Flüssigkeit kein Purpureo-, sondern leicht lösliches Roseochlorid ab von den gewöhnlichen Eigenschaften dieses Salzes. — Ferner habe ich versucht, das Chloropurpureokobalthydrat aus Purpureochlorid durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in der Kälte zu erhalten; auch so wird eine tiefrothe, stark alkalische Flüssigkeit erhalten, welche aber nur Roseokobalthydrat enthält, das durch alle oben erwähnten Eigenschaften sich als solches charakterisirt. Das Verhalten ist folglich ein ähnliches, wie beim Monobromäthyltriäthylphosphoniumbromid, wo bekanntlich die Hälfte des Broms nicht durch Silbersalze und Wasser, alles dagegen durch Silberoxyd und Wasser abgeschieden wird. Erhält man nun aber auch in der letzterwähnten Weise kein Chloropurpurcokobaltoxydhydrat, so scheint dagegen

[1]) d. h. das von Gibbs und Genth (Sill. Amer. J. [3] 28, 248) beschriebene schwer lösliche Salz.

diese Weise sehr geeignet zur Darstellung eines jeden Roseokobaltsalzes.

Chloropurpureokobaltbromid. $Cl_2.[Co_2, 10NH_3].Br_4$.

Dieses Salz kann dargestellt werden: 1) durch Fällen des normalen Chlorosulfats mit concentrirter Bromnatriumlösung, Waschen des Niederschlages mit Bromnatriumlösung, bis das Filtrat schwefelsäurefrei, und dann mit kaltem Wasser, und 2) auf dieselbe Weise aus dem Chloronitrat. Weit bequemer aber verfährt man 3) wie bei der Darstellung (2) des Nitrats, indem man die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte, etwa 50° heisse Chloridlösung in abgekühlte, starke Bromwasserstoffsäure einfiltrirt und zuerst mit schwacher Bromwasserstoffsäure, dann mit Weingeist wäscht. Auch 4) aus dem Chlorcarbonat (s. unten) durch Fällen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, Waschen mit Bromwasserstoffsäure und dann mit Weingeist wird reines Chlorobromid erhalten. Zwar erhält man nach Claudet[1]) beim Behandeln des Purpureochlorids mit Silbercarbonat und Wasser und Versetzen des Filtrats mit Bromwasserstoffsäure ein Salz, $[10\,NH_3, Co_2]\,Br_6$, es fragt sich aber, ob die Lösung, in welcher Claudet Purpureocarbonat — ein Begriff, welcher nach dieser Abhandlung einer genaueren Definition bedarf — annahm, nicht Roseocarbonat enthalten habe (vergl. unten), und ob daher nicht das von ihm als Purpureobromid beschriebene Salz in der That Roseobromid gewesen wäre. Auch erscheint es möglich, obwohl eben nicht wahrscheinlich, dass Claudet eine Roseokobaltcarbonatlösung mit Bromwasserstoffsäure andauernd gekocht hat; dann hätte er zwar ein Purpureobromid $[10\,NH_3, Co_2]\,Br_6$ erhalten, dasselbe ist aber Bromopurpureokobaltbromid $Br_2.[Co_2, 10\,NH_3].Br_4$, und auf dieses Salz, das ich in einer späteren Arbeit beschreiben werde, passt Claudet's Beschreibung nicht gut. — Das Chloropurpureobromid ist dem Purpureochlorid sehr ähn-

[1]) Chem. Soc. Qu. J. 4, 361.

lich; es krystallisirt wie letzteres in octaëdrischen Formen, welche jedoch mehr violettroth als die des Chlorids sind. Das gefällte steht Violet 4 auf Chevreul's 1. Zirkel am nächsten, ist aber von einer reineren Nüance. Aus heissem, mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser lässt es sich umkrystallisiren, obwohl mit erheblichem Verlust. Es löst sich leichter in Wasser als das Chlorid.

15,4815 Grm. der bei 13,7° gesättigten Lösung lieferten 0,0322 Grm. $CoSO_4$, d. h. 1 Th. des Chlorobromids löst sich bei 13,7° in 219 Th. Wasser.

11,8425 Grm. der bei 14,9° gesättigten Lösung gaben 0,0258 Grm. $CoSO_4$, d. h. 1 Th. des Chlorobromids löst sich bei 14,9° in 209 Th. Wasser.

Im Mittel löst sich folglich 1 Th. Salz in 214 Th. Wasser von 14,3°.

Darst. 1. 0,6565 Grm. (nicht ganz schwefelsäurefrei) gaben 0,1512 Grm. Co_3O_7 und 0,9706 Grm. Chlor- + Bromsilber, welche in 0,8092 Grm. Chlorsilber übergeführt wurden.

Darst. 2. 0,5124 Grm. lieferten 0,7774 Grm. Ag(Br, Cl) und 0,6440 Grm. AgCl.

0,4383 Grm. gaben nach einigem Erhitzen, jedoch nicht zum Glühen, dann mit Schwefelsäure eingedampft und schwach geglüht, 0,200 Grm. $CoSO_4$.

Darst. 3. 0,4133 Grm. gaben 0,1891 Grm. $CoSO_4$.

Darst. 4. 0,4719 Grm. lieferten 0,2151 Grm. $CoSO_4$.

0,6077 Grm. gaben 0,9147 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,7561 Grm. AgCl.

	Rechnung.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.
2 Co	17,38	17,49*	17,31	17,41	17,35
4 Br	47,14	45,85	46,81	—	46,02
2 Cl	10,46	10,15	10,34	—	9,96

Das lufttrockne Salz verliert fast nichts neben Vitriolöl oder bei 100°.

Chloropurpureokobaltjodid. $Cl_2.[Co_2, 10NH_3].J_4$.

Wird erhalten 1) beim Versetzen der lauwarmen Lösung des Chloronitrats mit festem Jodkalium in grossem Ueberschuss, wobei fast alles Chlorojodid sogleich in

mikroskopischen Octaëdern abgeschieden wird, welche etwas dunkler gefärbt sind als das Chlorid. Die Farbe entspricht ziemlich genau Chevreul's 3me Cercle, Violet 4. Man wäscht mit starker Jodkaliumlösung, dann mit jodwasserstoffsaurem schwachem Weingeist, zuletzt mit Weingeist von etwa 70° T. 2) Leichter erhält man das Salz rein, wenn man ganz ähnlich wie bei Darst. (3) des Chlorobromids verfährt. — Lässt sich unverändert aus heissem, mit wenig Jodwasserstoffsäure versetztem Wasser umkrystallisiren und wird dann als dunkel bräunlichviolette, millimetergrosse Octaëder erhalten. Weit löslicher als das entsprechende Chlorid oder Bromid.

16,8600 Grm. der bei 19,3° gesättigten Lösung hinterliessen bei freiwilligem Verdunsten 0,3305 Grm., d. h. 1 Th. Salz löst sich bei 19,3° in 50,0 Th. Wasser.

12,1925 Grm. der bei 15,6° gesättigten Lösung des umkrystallisirten Salzes hinterliessen 0,2220 Grm., d. h. 1 Th. Salz braucht bei 15,6° 54,4 Th. Wasser zur Lösung.

Die wässrige Lösung wird (vgl. Darstellungsweise 2) ebenso wie die des Chlorobromids durch kalte verdünnte Salzsäure unter Bildung von Purpureochlorid reichlich gefällt.

Darst. 1. 0,4692 Grm. gaben nach Kochen mit Natron 0,0865 Grm. Co_6O_7 und 0,6583 Grm. Ag(Cl, J), welche in 0,4600 Grm. AgCl verwandelt wurden.

Darst. 2. 0,5346 Grm. lieferten 0,0967 Grm. Co_6O_7 und 0,7601 Grm. Ag(Cl, J), welche in 0,5349 Grm. AgCl übergeführt wurden.

	Rechnung.	Gefunden. 1.	2.
2 Co	15,61	14,00*	13,74*
2 Cl	8,19	7,82	8,86
4 J	58,59	58,66	58,63

Die wässrige Lösung des Chloropurpureokobaltcarbonats (s. unten) liefert mit Jod in Jodwasserstoffsäure sofort lange, braune, metallglänzende Nadeln, an den Enden durch Domen abgestumpft, welche das Licht sehr kräftig polarisiren: ‖ schwach olivenbräunlich, ⊥ undurchsichtig. Dieselbe Verbindung wird aus dem Chlorojodid und Jod und aus dem Chloronitrat und Jod in Jodkalium erhalten,

in beiden Fällen jedoch erst beim Stehen. Sie besteht unzweifelhaft aus dem Chloropurpureokobaltsuperjodid, kann aber kaum in reinem Zustande erhalten werden; Wasser löst nämlich ziemlich leicht; Weingeist zersetzt unter Abscheidung des Chlorojodids.

Chloropurpureokobaltquecksilberchlorid.

Das sehr schwer lösliche Salz mit 6 Mol. $HgCl_2$ ist schon von Claudet, später von Carstanjen und Gibbs untersucht worden. Gibbs[1]) hat auch ein Salz mit 4 Mol. $HgCl_2$ beschrieben. Letzteres war, wenn man von der in gegenwärtiger Arbeit entwickelten Ansicht der Chloropurpureosalze ausgeht, als das normale Quecksilberchloriddoppelsalz zu erwarten. Das Salz mit 6 Mol. $HgCl_2$ scheint dagegen anomal, denn in Chloroplatindiammoniumsalzen, Chloropurpureokobaltsalzen und ähnlichen, welche eigenthümlich gebundenes — vor der Hand wollen wir es radikales nennen — Chlor enthalten, hat dasselbe nicht die Eigenschaft, zur Bildung von Doppelchloriden Veranlassung zu geben; das ist eben eine seiner Haupteigenthümlichkeiten. Da indessen das Salz mit 6 $HgCl_2$ immer aus Purpureochlorid und überschüssigem Quecksilberchlorid erhalten worden war, so habe ich versucht, durch Anwendung von Natriumquecksilberchlorid, folglich durch einfache Doppelzersetzung, das von Gibbs durch Anwendung von nicht überschüssigem Quecksilberchlorid erhaltene Salz mit 4 Mol. $HgCl_2$ darzustellen. Sowohl mit $NaHgCl_3$, als mit Na_4HgCl_6, beide in einer Menge von etwa 8 Mol. auf 1 Mol. Purpureochlorid angewandt, erhält man indessen das Salz mit 6 Mol. $HgCl_2$, obwohl sich das Salz in letzterem Falle erheblich langsamer abscheidet als in ersterem. Das erhaltene Salz ist, wie gewöhnlich, wasserfrei. Neben Vitriolöl getrocknet, ergab es bei der Analyse folgende Resultate:

---

[1]) Proceed. Amer. Acad. 10, 34.

0,6919 Grm. (aus $NaHgCl_3$) lieferten nach vorsichtigem Erhitzen, bis alles Quecksilberchlorid entfernt worden war, dann mit Schwefelsäure abgedampft, 0,0983 Grm. $CoSO_4$.

0,6377 Grm. (desgl.) wurden in lauwarmer Cyankaliumlösung gelöst und dann mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber als 0,4170 Grm. Sulfid gefällt.

0,6444 Grm. (aus Na_4HgCl_6) lieferten in derselben Weise 0,4156 Grm. HgS.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	5,55	5,53	—
6 Hg	56,42	56,36	55,70

Die eigenthümliche Zusammensetzung veranlasst Gibbs[1]) zu der Vermuthung, es liege hier ein Uebergang von der Purpureo- in die Roseoreihe vor. Bald nachher[2]) giebt er aber selbst diese Annahme auf, weil sich das aus Purpureochlorid dargestellte wasserfreie Salz und das aus Roseochlorid dargestellte Salz, $[10\,NH_3, Co_2]\,Cl_6, 6\,HgCl_2, 4\,H_2O$, bei Umkrystallisation nicht in einander überführen lassen. Ich habe mich direct davon berzeugt, dass das wasserfreie Salz in der That ein Chloropurpureosalz, das wie oben dargestellte wasserhaltige dagegen ein Roseosalz ist. Ersteres wird nämlich schon beim Schütteln mit kalter verdünnter Salzsäure zerlegt. Das Filtrat enthält alles Quecksilber, während Purpureochlorid zurückbleibt, welches nach Waschen mit verdünnter Salzsäure und dann mit Weingeist, rein ist und alle Reactionen der Chloropurpureokobaltsalze sehr schön liefert. Es löst sich sehr schwer in Wasser, und die violettrothe Lösung erzeugt mit Wasserstoffplatinchlorid und Fluorsiliciumwasserstoffsäure (s. unten) sofort die für die ganze Reihe charakteristischen Niederschläge. Behandelt man dagegen das aus Roseochlorid erhaltene Quecksilberdoppelsalz mit kalter concentrirter Salzsäure, so geht das Quecksilber in Lösung, und rothgelbes Roseochlorid bleibt zurück, welches nach Auswaschen mit concentrirter Salzsäure und dann mit Weingeist und kalt getrocknet, sich sehr leicht in Wasser löst; diese Lö

[1]) Proceed. Amer. Acad. 10, 84.

[2]) Ibid. 11, 20.

sung wird durch Wasserstoffplatinchlorid erst nach Zusatz von Weingeist gefällt, und der chamois gefärbte Niederschlag erscheint mit dem S. 220 erwähnten identisch.

Hiernach erscheint letzteres Quecksilberdoppelsalz als ein normales Roseosalz:

$$[Co_2, 10\,NH_3].(Hg\,Cl_3)'_6, 4\,H_2O,$$

wo, wie gewöhnlich in Doppelchloriden, das Chlor mehrwerthig erscheint, so dass $(HgCl_3)'$ gleich $-Cl=Cl-Cl=Hg$. Dagegen wird das Chloropurpureokobaltquecksilberchlorid mit 6 Mol. $HgCl_2$:

$$Cl_3.[Co_2, 10\,NH_3].(Hg_3\,Cl_8)''_3,$$

indem $(Hg_3\,Cl_8)'' = \begin{matrix} -Cl=Cl-Hg-Cl=Cl \\ -Cl=Cl-Hg-Cl=Cl \end{matrix}\rangle Hg$. Ein ähnliches Ammoniumquecksilberchlorid: $(NH_4)_3(Hg_3\,Cl_8)''$, $4\,H_2O$, ist von Holmes[1]) dargestellt, und in dem folgenden Salze soll eine Verbindung beschrieben werden, wo die Radicale $(Hg_3\,Br_8)''$ und $(Hg\,Br_3)'$ gleichzeitig auftreten.

Chloropurpureokobaltquecksilberbromid.

Versetzt man die lauwarme, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Purpureochlorids oder die des Chloronitrats mit wässrigem Natriumquecksilberbromid, $Na_2\,Hg\,Br_4$, so erscheinen bei Anwendung etwas concentrirter Lösungen sofort, bei verdünnteren erst nach einiger Zeit schöne, violettrothe, gewöhnlich rectanguläre, wasserfreie Nadeln, welche, langsam abgeschieden, oftmals eine Länge von mehreren Centimetern erreichen. Obwohl mit überschüssigem Natriumquecksilberchlorid (auf 1 Mol. Chloropurpureosalz etwa 8 Mol.) dargestellt, ergab das Salz bei der Analyse Zahlen, welche sehr annähernd der Formel $Cl_3.[Co_2, 10\,NH_3](Hg\,Br_3)'_4$ entsprachen. Anfangs glaubte ich daher dieses Salz vor mir zu haben, besonders weil einige Analysen, wo das Kobalt als Co_3O_7 bestimmt worden war, wie gewöhnlich, mir etwas zu viel (ca. 0,3 Proc.)

[1]) Chem. News 5, 351; 1862.

Kobalt hatten finden lassen. Erneute, sehr sorgfältige Untersuchungen haben mir indessen gelehrt, dass die Formel dieses schönen Salzes erheblich complicirter ist, nämlich:

$$Cl_4 . [Co_2, 10\,NH_3] \left\{ \begin{matrix} \cdots\cdots (Hg_3\,Br_8)'' \text{——} \\ (Hg\,Br_3)'_3 \quad (Br_3\,Hg)'_2 \end{matrix} \right\} [10\,NH_3, Co_2] . Cl_4.$$

Die Analysen beziehen sich auf neben Vitriolöl getrocknetes Salz.

0,7601 Grm. gaben, nach vorsichtigem Rösten und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure, schwefliger und Schwefelsäure, 0,1084 Grm. schwach geglühtes $CoSO_4$.

0,4967 Grm. lieferten 0,0677 Grm. $CoSO_4$.

0,9928 Grm. lieferten 0,1330 Grm $CoSO_4$.

0,5020 Grm. gaben, nach längerem Kochen mit Zink und Wasser, Filtriren, Auflösen des neben überschüssigem Zink und abgeschiedenem Quecksilber und Kobalt zurückbleibenden voluminösen basischen Bromzinks in Essigsäure und Fällen der vereinten Filtrate mit Silbernitrat und Salpetersäure, 0,6588 Grm. Ag (Cl, Br), welche in 0,5192 Grm. Ag Cl übergeführt wurden.

0,5127 Grm. gaben nach Lösen in lauwarmer Cyankaliumlösung und Fällung mit Schwefelwasserstoff 0,2328 Grm. HgS.

0,6697 Grm. lieferten 0,3085 Grm. HgS.

0,6384 Grm. lieferten 0,2913 Grm. HgS.

	Rechnung.	Gefunden.		
4 Co	5,13	5,18	5,19	5,10
4 Cl	3,09	3,09	—	—
26 Br	45,24	45,31	—	—
9 Hg	39,15	39,14	39,07	39,33

Chloropurpureokobaltquecksilberjodid.

n. $Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] (Hg\,J_3)'_4$. — Wird wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, nur mit Anwendung einer bei etwa 70° mit Quecksilberjodid gesättigten Jodkaliumlösung. Dieselbe wird in Ueberschuss angewandt und dazu die erwärmte Lösung des Chloronitrats gegeben. Fast augenblicklich scheidet sich a aus als braungelbe Nadeln, welche noch vor vollständigem Erkalten der Flüssigkeit abzufiltriren sind, sonst bildet sich zugleich b. Bei Anwendung kalter Lösungen scheidet sich zwar sogleich

a als fast gelbe Nadeln aus, welche jedoch schon nach ganz kurzer Zeit Blätter von b beigemischt enthalten. Die Verbindung wird möglichst schnell mit kaltem Wasser und unter Lichtabschluss gewaschen, sonst tritt theilweise Zersetzung und Abscheidung von rothem Quecksilberjodid ein. Wie das vorhergehende Salz lange, dünne, meistens rectanguläre Nadeln, schwer in Wasser löslich. Lufttrocken verlieren sie nichts an Gewicht neben Vitriolöl.

Die Analyse wurde wie die des vorhergehenden Salzes ausgeführt.

1,0584 Grm. lieferten 0,1184 Grm. $CoSO_4$.
0,4510 Grm. lieferten 0,5275 Grm. Ag (Cl, J) und 0,3427 Grm. AgCl
0,4955 Grm. lieferten wie oben 0,1741 Grm. HgS.

b. $Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].(HgJ_4)''_2$, wo $(HgJ_4)''$ gleich $-J=J-Hg-J=J-$. Versetzt man die Lösung des normalen Chlorosulfats oder des Chloronitrats reichlich mit Jodkaliumlösung und dann mit wässrigem Kaliumquecksilberjodid, K_2HgJ_4, so erscheint gewöhnlich sogleich kein Niederschlag, nach einiger Zeit aber bilden sich ungemein schöne, braune, glänzende, ziemlich breite und grosse, aber höchst unregelmässig ausgebildete Blätter von b. Das Salz wird wie a gereinigt, ist jedoch weit beständiger, auch gegen das Licht. Wie a schwer in Wasser löslich mit der gewöhnlichen Farbe der Chloropurpureosalze.

1,2582 Grm. gaben, wie oben, 0,2240 Grm. $CoSO_4$.
0,5022 Grm. gaben, wie oben, 0,6103 Grm. Ag (Cl, J), welche in 0,4040 Grm. AgCl übergeführt wurden.
0,4891 Grm. lieferten 0,1275 Grm. HgS.

Rechn. für a.		Gefunden.	Rechn. für b.		Gefunden.
2 Co	4,40	4,26	2 Co	6,65	6,78
2 Cl	2,65	2,85	2 Cl	4,00	3,97
12 J	56,80	56,87	8 J	57,24	57,02
4 Hg	29,92	30,23	2 Hg	22,54	22,47

Chloropurpureokobalt-Platinbromid.

$Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].(PtBr_6)_3$.

Die lauwarme Lösung des Chloronitrats liefert mit lauwarmem wässrigem Kaliumplatinbromid einen prächtig

glänzenden, gelbbraunen krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen rectangulären Tafeln bestehend. Er wird zweckmässig sofort nach dem Erkalten des Gemisches abfiltrirt (um Beimischung von Kaliumplatinbromid vorzubeugen) und mit kaltem Wasser gewaschen, in welchem es sehr schwer löslich ist. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,6948 Grm. lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,2258 Grm. Pt + Co_3O_7, aus welchen durch Eindampfen mit Schwefelsäure, schwaches Glühen und Ausziehen mit Wasser 0,1617 Grm. Pt und 0,1200 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden. Der ursprüngliche wässrige Auszug der Schmelze lieferte, wie gewöhnlich behandelt, 1,0234 Grm. Ag (Cl, Br), welche in 0,8086 Grm. AgCl verwandelt wurden.

	Rechnung.	Gefunden
2 Co	6,88	6,57
2 Pt	23,09	23,25
2 Cl	4,14	4,06
12 Br	55,98	55,59

Das Salz ist folglich dem von Claudet und später von Gibbs und Genth mit demselben Resultat untersuchten Platinchloriddoppelsalz, $Cl_3.[Co_2, 10NH_3].(PtCl_6)_2$ ganz entsprechend zusammengesetzt.

Aus den lauwarmen Lösungen des Purpureochlorids oder des Chloronitrats scheidet wässriges Ammoniumzinnchlorid oder Zinnchlorid glänzende rothe Octaëder und Prismen aus. Bei Zusatz von ganz wenig Salzsäure und Stehen löst sich leicht das a-Zinnsäurehydrat, welches hier gewöhnlich bei Anwendung neutraler Flüssigkeiten abgeschieden wird. Jene Krystalle scheinen Gibbs und Genth[1]) geneigt, für ein Zinnchloriddoppelsalz zu halten, und ich nahm dasselbe an. Sie halten aber nur Spuren von Zinn (gef. 0,56 Proc.) und bestehen aus Purpureochlorid (gef. 42,28 Proc. Cl, 23,15 Co; Rechn. 42,50 und 23,55). — Aus dem Chloronitrate und Kaliumzinnbromid wird ein ganz ähnlicher krystallinischer Niederschlag (welcher auch von abgeschiedenem Zinnsäurehydrat durch ein wenig freien Bromwasserstoff befreit werden musste); auch diese Kry-

[1]) Sill. Amer. J, [3] 28, 264.

stalle enthalten nur Spuren von Zinn, aber sowohl Brom wie Chlor. Unzweifelhaft bestehen sie aus dem Chlorobromid (gef. 17,78 Proc. Co; Rechn. 17,88).

Chloropurpureokobalt-Siliciumfluorid. $Cl_3.[Co_2, 10\,NH_3].(SiF_6)_3$.

Diese schöne Verbindung ist zuerst von Gibbs[1]) dargestellt durch Einfliessenlassen einer heissen Purpureochloridlösung in heisses wässriges Fluorsiliciumzink. Ich habe sie aus den verschiedensten Chloropurpureosalzen erhalten durch Zusatz der kalten Lösungen zu überschüssiger starker Fluorsiliciumwasserstoffsäure, welche dadurch ein ausgezeichnetes Reagens für Chloropurpureoverbindungen wird. Zur Darstellung wurde hauptsächlich das Chlornitrat benutzt. Bezüglich der Eigenschaften des Salzes kann ich hinzufügen, dass es in diamantglänzenden, ungemein scharf begrenzten, violettrothen, rhombischen Blättern (häufig reinen Rhomben) krystallisirt, in welchen der stumpfe Winkel in 6 Messungen (unter dem Mikroskop) nur von 106,25° bis 105,75° variirte. Sie sind dichroitisch: ‖ der langen Diagonale violett, + röthlichgelb. Gibbs nimmt nach einer einzelnen Analyse an, das Salz enthalte 3 Mol. Wasser (gef. 17,16 Proc. Co, 9,91 Cl; Rechn. 16,93 und 10,18). Ich kann nach meinen Analysen nicht anders annehmen, als dass das Salz, wie die meisten Chloropurpureosalze, wasserfrei ist, um so mehr, als das lufttrockne Salz höchst wenig neben Vitriolöl, das neben Vitriolöl getrocknete bei 100° nur 0,1 bis 0,3, und selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° nur etwa 0,5 Proc. an Gewicht verliert, was für ein Fluorsilicat mit etwa 8 Proc. Wasser im höchsten Grade unwahrscheinlich sein würde.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab Folgendes:

0,4472 Grm. lieferten, nach Erhitzen zum schwachen Glühen, dann mit Flussäure und Schwefelsäure vorsichtig eingedampft, 0,2140 Grm. $CoSO_4$.

[1]) Proceed. Amer. Acad. 11, 9.

0,4940 Grm. gaben 0,2866 Grm. $CoSO_4$.

0,6950 Grm. gaben 0,3277 Grm. $CoSO_4$.

0,9856 Grm. mit Bleichromat verbrannt, unter Anwendung einer 25 Cm. langen, sehr dicht gerollten und der Röhre genau sich anschliessenden, wie gewöhnlich reducirten, dann in trockner Kohlensäure geglühten Kupferdrahtnetzspirale, 0,4194 Grm. Wasser.

0,6092 Grm. (desgl.) gaben 0,2581 Grm. Wasser.

0,5540 Grm. lieferten 84,8 Ccm. feucht gemessenen Stickstoff bei 751,2 Mm. und 15,1°.

Rechn. f. wasserfreies Salz.		Gefunden.			Rechn. für Salz mit 5 H_2O.
2 Co	18,35	18,13	18,28	17,95	16,93
10 N	21,77	21,94	—	—	20.09
30 H	4,67	4,78	4,71	—	5,17

Dieses Salz hat ein nicht geringes Interesse, nicht nur weil die charakteristischen Eigenschaften und grosse Schwerlöslichkeit desselben, wie oben erwähnt, als Kennzeichen der Chloropurpureosalze dient, sondern auch, weil man durch Bildung desselben, sehr kleine Mengen Kieselsäure neben viel Flussäure, nachzuweisen vermag, was sonst mit nicht geringer Schwierigkeit verbunden ist. Das Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid ist nämlich in Flussäure sehr schwer löslich. Versetzt man daher die Flussäurelösung, in welcher man Kieselsäure sucht, mit 1—2 Ccm. kalt gesättigter Chloropurpureokobaltnitratlösung, so erscheint bei Gegenwart von z. B. 1 Proc. (des Gewichts der Flüssigkeit) an Kieselsäure sofort der glänzende, violettrothe Niederschlag des Chlorofluorsilicats; aber selbst bei Gegenwart weit geringerer Mengen scheidet sich dieses Salz nach einigen Stunden und dann gewöhnlich in verhältnissmässig grossen und wohl ausgebildeten Blättern ab. Nach scharfem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und Decantiren der Krystalle mit Weingeist von 90° T., bis der abgegossene Weingeist neutral reagirt, bringt man sie unter das Mikroskop, wo dann die Krystallform und der Dichroismus sich leicht beobachten lassen. In dieser Weise habe ich mit völliger Sicherheit 1,6 Mgrm. Kieselsäure in 3,05 Grm. 39procentiger Flussäure, d. h. 0,05 Proc. des Gewichts der Flüssigkeit nachgewiesen, ein Resultat, welches kaum auf andere Weise zu erreichen ist.

Der schon von Gibbs und Genth erwähnte schön gelbe Niederschlag, welchen pikrinsaures Natron in wässrigem Purpureochlorid erzeugt, bildet sich auch durch überschüssige wässrige Pikrinsäure sowohl in Purpureochlorid-, als in Chloronitratlösung. Er bildet prachtvolle, gelbe, spitze Nadeln, welche Chlor enthalten, und ist daher ohne allen Zweifel das Chloropikrat. Beim Erhitzen entweichen zuerst gelbe Dämpfe, dann tritt Explosion unter starker Feuererscheinung ein. Die Gewaltsamkeit, mit welcher das Salz sich, auch mit grossen Mengen kohlensauren Natrons oder Kalk oder Natronkalk gemengt, zersetzt, machten es mir unmöglich, dasselbe auf trocknem Wege zu analysiren.

Chloropurpureokobaltdithionat.

$$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . (S_2O_6)_2.$$

Schon die kalte wässrige Purpureochloridlösung scheidet mit unterschwefelsaurem Natron schnell, beim Schütteln sofort das Chlorodithionat als spitze Nadeln ab. Behandelt man das Chloronitrat auf dem Filtrum mit Wasser von etwa 50° und filtrirt die Flüssigkeit in eine kalte Lösung von unterschwefelsaurem Natron, so krystallisirt beim Stehen fast alles Chlorodithionat als sehr schöne, glänzende, mehrere Centimeter lange, gewöhnlich rectanguläre Prismen aus, mit kaltem Wasser schnell zu waschen. Die Farbe ist dem Violett 5 auf Chevreul's 1. Cercle sehr ähnlich, jedoch von reinerer Nüance. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren von Feuchtigkeit neben Vitriolöl oder bei 100°. Während alle anderen unterschwefelsauren Salze leicht löslich sind, ist dieses in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich.

0,4912 Grm. lieferten bei schwachem Glühen 0,2253 Grm. $CoSO_4$ und nach Befeuchten mit Schwefelsäure und schwachem Glühen 0,2245 Grm. $CoSO_4$.

0,5150 Grm. gaben nach Kochen mit Natron 0,2141 Grm. AgCl. Aus dem Filtrat wurde überschüssiges Silber durch Salzsäure entfernt, die Flüssigkeit stark eingeengt, dann wiederholt mit starker Salpetersalzsäure eingedampft, verdünnt mit Chlorbarium gefällt und in

dem schwefelsauren Baryt, nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron, die Schwefelsäure bestimmt. So wurden 0,7115 Grm. $BaSO_4$ erhalten.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	17,38	17,40	—
2 Cl	10,46	10,29	—
$2 S_2 O_6$	47,13	47,34	47,43

Chloropurpureokobalthyposulfit.

$Cl_2 . [Co_2, 10 NH_3] . (S_2 O_3)_2$.

Wie das vorhergehende Salz, jedoch am besten durch eine kalt gesättigte Lösung des Chloronitrats. Die abgeschiedenen Krystalle sind sofort abzufiltriren, da sonst leicht weitere Zersetzungen eintreten. Auch die kalte Purpureochloridlösung wird bald durch unterschwefligsaures Natron gefällt. Die Krystalle bilden scharf begrenzte rhombische Combinationen: $\infty P . \bar{P}\infty$ von bräunlich rother Farbe. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl; bei 100° beginnt es sich zu zersetzen, indem die Krystalle unter geringem Gewichtsverlust schwarzbraun werden. Auch bei langem Aufbewahren im trocknen Zustande färben sie sich dunkler. Die Analysen zeigen, dass das Salz wasserfrei ist, während fast alle anderen unterschwefligsauren Salze 1 Mol. Wasser enthalten. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer und wahrscheinlich unter theilweiser Zersetzung in siedendem Wasser löslich.

0,5180 Grm. gaben nach einigem Erhitzen, jedoch nicht zum Glühen, dann mit Salzsäure und Schwefelsäure abgedampft, 0,2746 Grm. $CoSO_4$.

0,4868 Grm. wurden mit Natron gekocht. Das abgeschiedene schwarze Kobaltoxydhydrat wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der Auszug eingedampft und der Rückstand schwach geglüht. So wurden 0,2109 Grm. $CoSO_4$ erhalten. Die Natronlösung wurde mit schwefelsäurefreiem übermangansaurem Kali bis zu deutlich rother Färbung versetzt, dann Alles in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdunstet und der wässrige Auszug nach starkem Verdünnen heiss mit heisser, verdünnter Chlorbariumlösung gefällt. So erhielt ich 0,6301 Grm. $BaSO_4$.

0,4789 Grm. wurden mit Natron gekocht. Das Filtrat wurde mit ganz schwacher Salpetersäure sorgfältig neutralisirt, dann mit über-

schüssigem schwachem Silbernitrat erhitzt. Das abgeschiedene Gemisch von AgCl und Ag_2S wurde ausgewaschen und durch Ammoniak getrennt; aus der ammoniakalischen Lösung wurde das Chlorsilber wieder durch Salpetersäure geschieden. So wurden 0,2815 Grm. AgCl und 0,4002 Grm. Ag_2S erhalten.

	Rechnung.	Gefunden.		
2 Co	20,24	20,27	20,22	—
2 Cl	12,18	—	—	11,97
2 S	10,98	—	—	10,79
4 S	21,96	—	22,37	—

Chloropurpureokobaltchromat.

$$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . (CrO_4)_3.$$

Man fällt das normale Chlorosulfat oder das Chloronitrat oder das Purpureochlorid in der Kälte mit normalem Kaliumchromat. Selbst eine verdünnte Purpureochloridlösung (1 : 600) wird fast sogleich fast vollständig gefällt. Das mit kaltem Wasser gewaschene, neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert nichts bei 100°. Ziegelrothes bis fleischfarbenes Pulver, aus sehr kleinen, selbst bei starker Vergrösserung undeutlichen Krystallen bestehend.

0,4278 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron 0,115 Grm. Co_3O_7. Das Filtrat ergab, auf gewöhnliche Weise behandelt, 0,2101 Grm. AgCl und 0,1185 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	19,95	20,42*
2 Cl	12,01	12,15
2 Cr	17,62	17,56

Chloropurpureokobaltdichromat.

$$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . (Cr_2O_7)_2.$$

Zur Darstellung versetzt man die lauwarmen Lösungen des normalen Chlorosulfats oder des Chloronitrats mit wässerigem dichromsaurem Kali, auch freie Chromsäure (schwefelsäurefrei, aus chromsaurem Baryt und Salpetersäure nach Siewert bereitet) fällt wenigstens das letztere Salz. Uebrigens wird ganz dasselbe Salz aus kaltem wässrigem Purpureochlorid und dichromsaurem Kali erhalten.

Sobald angenommen werden kann, dass alles Salz abgeschieden, wird dasselbe abfiltrirt und möglichst schnell mit kaltem Wasser gewaschen; bei längerem Stehen unter der Mutterlauge wird das Salz nämlich in dunklere Krystalle verändert.[1]) Das neben Vitriolöl getrocknete verliert etwa 1 Proc. an Gewicht bei 100°, was jedoch kaum auf Krystallwassergehalt beruht, denn der Verlust entspricht nur $^1/_2$ Mol. Wasser (Rechn. 1,12 Proc.), und das Salz verändert dadurch nicht sein Aussehen. Es bildet lange, schmale, schief abgeschnittene, fast goldglänzende, röthlichgelbe Blätter und löst sich erheblich leichter in Wasser, als das vorhergehende Salz, besonders bei schwachem Erwärmen. Die so erhaltene Lösung giebt sehr bald Reaction mit Fluorsiliciumwasserstoff (S. 231).

0,3827 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten 0,0671 Grm. Co_3O_7, 0,1186 Grm. AgCl und 0,1290 Grm. Cr_2O_3.

0,6125 Grm. lieferten 0,128 Grm. Co_3O_7, 0,2214 Grm. AgCl und 0,2381 Grm. Cr_2O_3.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	14,90	15,84*	15,25*
2 Cl	8,95	8,47	8,94
4 Cr	26,82	26,56.	26,68

Meine hier mitgetheilten Beobachtungen über die chromsauren Salze des Chloropurpureokobalts sind mit den Angaben gar nicht vereinbar, welche Braun[2]) über die

---

[1]) Diese Krystalle, welche am leichtesten in reinem Zustande erhalten werden beim Fällen des Chloronitrats mit wässriger Chromsäure und Decantation mit Wasser, indem man nach jeder Decantation die Krystalle unter der Flüssigkeit 24 Stunden stehen lässt, sind granatrothe, kurze, anscheinend rhombische Prismen, durch Pyramiden zugespitzt, und daher im Aeusseren dem oben beschriebenen Salze ganz unähnlich. Jedoch giebt ihre Lösung in lauwarmem Wasser fast sofort Reaction mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure, und das Salz enthält ebenfalls sehr annähernd die dem Chlorodichromat entsprechenden Mengen Kobalt und Chlor (gef. 15,43 Proc.* Co. 9,24 Cl; Rechn. 14,90. 8,95). Dieses Salz verliert, neben Vitriolöl getrocknet, nichts an Gewicht bei 90 bis 100°. Ob hier ein Dimorphismus vorliegt, mag dahingestellt bleiben.

[2]) Untersuch. über ammon. Kobaltverbindungen. Göttingen 1862, S. 22 ff.

Einwirkung des chromsauren und dichromsauren Kalis auf Purpureochlorid gemacht hat. Er will nämlich durch Eintragen von gepulvertem Purpureochlorid in concentrirte Lösungen von chromsaurem und dichromsaurem Kali (eine Weise, welche übrigens zur Darstellung reiner Verbindungen nicht sehr geeignet scheint) in beiden Fällen normales Roseochromat, $[Co_2, 10\,NH_3].(CrO_4)_3$, erhalten haben, obwohl das mit chromsaurem Kali gebildete ein ziemlich braunes Pulver, das mit dichromsaurem Kali erhaltene schön seidenglänzende Kryställchen bildete, welche bei längerem Waschen in ein braunrothes Krystallpulver verwandelt wurden.

Chloropurpureokobaltcarbonat.

$$Cl_3.[Co_2, 10\,NH_3].(CO_3)_2.$$

a. Mit $9\,H_2O$. Während das Purpureochlorid, wie oben erwähnt, mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser behandelt, Roseokobalthydrat erzeugt, lässt sich durch passendes Behandeln mit frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser Chloropurpureocarbonat erhalten. Zerreibt man Purpureochlorid mit überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd (aus saurer Lösung durch kohlensaures Natron gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen) und nicht viel mehr Wasser, als das Silbercarbonat nach Absetzen in einem Becherglase einschliesst, und lässt das Gemisch einige Stunden stehen, bevor man filtrirt, so enthält die Flüssigkeit allerdings nur oder doch fast nur Roseocarbonat und liefert daher mit verdünnter Salzsäure höchstens einen ganz geringen Niederschlag von Purpureochlorid, während das Roseochlorid gelöst bleibt. Wenn man aber sofort nach dem Zusammenreiben durch ein loses Filtrum filtrirt, so dass die Flüssigkeit nur eine ganz kurze Zeit in Berührung mit dem überschüssigen Silbercarbonat bleibt, so enthält das Filtrat fast nur Chloropurpureocarbonat (das Waschwasser aber schon mehr Roseocarbonat), und kann jetzt, falls es noch trübe ist, ohne Gefahr durch ein dichtes Filtrum filtrirt werden. Das so erhaltene tief

kirschrothe Filtrat wird fast vollständig durch verdünnte Salzsäure gefällt, und liefert, mit Salpetersäure neutralisirt, bei Zusatz von Fluorsiliciumwasserstoff eine fast vollständige Fällung von Chloropurpureofluorsilicat. Beim Stehen wird allerdings auch dieses Filtrat verändert, so das es nach längerer Zeit ein Gemisch von Roseochlorid und Roseocarbonat enthält; versetzt man aber sofort nach dem Filtriren die klare Flüssigkeit tropfenweise mit Weingeist bis eben und kaum bleibender Trübung, so scheidet sie nach einiger Zeit Stehen an einem kühlen Ort eine reichliche Menge prachtvoll violettrother, gewöhnlich rectangulärer, bisweilen mehrere Centimeter langer und bis 0,5 Centimeter breiter, glänzender Blätter des Chloropurpureocarbonats aus. Nach Abgiessen der Mutterlauge, welche jetzt schon nicht wenig Roseosalz enthält, werden sie mit kaltem Weingeist von 50° T. gewaschen, welcher gar nicht das Roseosalz fällt, während das Chloropurpureosalz darin ganz unlöslich ist und nicht davon angegriffen wird. Letzteres schöne Salz kann nicht in unverändertem Zustande aufbewahrt werden. Zwischen Papier gepresst beginnt es, unmittelbar nachdem die anhängende Feuchtigkeit entfernt worden ist, zu verwittern, so dass es kaum möglich ist, das Salz zur Bestimmung des Wassers genau abzuwägen. Es verliert so in offener Luft oder neben Vitriolöl fast alles Wasser, der Gewichtsverlust, welchen es danach bei 100° erleidet, ist ganz geringfügig. Das verwitterte Salz ist hell violettroth, sehr genau von derselben Farbe, wie das verwitterte normale Chlorosulfat. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser mit kirschrother Farbe und alkalischer Reaction. Mit Säuren neutralisirt, liefert die Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure Chloropurpureosalze. Die verdünnte Lösung giebt mit verdunntem salpetersaurem Kalk Calciumcarbonat, während das Filtrat Chloropurpureokobaltnitrat enthält.

0,3875 Grm. (zuerst neben Vitriolöl, dann bei 100° getrocknet) lieferten 0,1267 Grm. Co_6O_7 und 0,2267 Grm. AgCl.

0,4769 Grm. (desgl.) lieferten 0,1543 Grm. Co_6O_7 und 0,2727 Grm. AgCl.

0,5135 Grm. (desgl.) gaben 0,0903 Grm. CO_2 und 0,3015 Grm. H_2O.

0,6405 Grm, stark gepresst, verloren fast alles Wasser neben Vitriolöl, bei 100° nur noch etwa 1 Proc., im Ganzen 0,1618 Grm.

0,8650 Grm. (desgl.) verloren im Ganzen 0,2123 Grm.

2,4815 Grm. (desgl.) verloren im Ganzen 0,6525 Grm.

b. Mit 1 H_2O. Beim Auflösen des verwitterten Salzes a in wenig Wasser und Zusatz von Weingeist bis zur bleibenden Trübung habe ich einmal ein anderes Salz erhalten als dunkel violettrothen krystallinischen Niederschlag, aus kurzen 6- oder 4seitigen Prismen bestehend, deren Enden durch flache Domen begrenzt waren. Dieses Salz verwittert nicht neben Vitriolöl, verliert aber bei 100° 1 Mol. Wasser. Sonst verhält es sich wie a.

0,3938 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten nach Kochen mit Natron schwarzes Kobaltoxydhydrat, welches mit Salzsäure zur Trockne verdampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen 0,2529 Grm. $CoSO_4$ ergab, und 0,231 Grm. AgCl.

0,4090 Grm., neben Vitriolöl getrocknet, verloren bei 100° 0,0146 Grm.

Rechn. für wasserfreies Salz.		Gefunden in a.		in b.
2 Co	24,63	24,84°	24,81°	24,45
2 Cl	14,82	14,47	14,14	14,51
2 C	5,01	4,80	—	—
30 H	6,26	6,52	—	—

Rechn. für 9 H_2O: 25,24. Gef. in a: 25,26; 24,54; 26,29.
Rechn. für 1 H_2O: 3,62. Gef. in b: 3,55.

Es scheint ein leichtes lösliches saures Salz zu geben, denn beim Einleiten von Kohlensäure in die Flüssigkeit, in welcher sich bei Weingeistzusatz und Stehen reichlich Krystalle abgeschieden haben, löst sich wieder Alles.

Chloropurpureokobaltoxalat.

$$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . (C_2O_4)_3.$$

Dieses Salz ist zuerst von Gibbs und Genth[1]) dargestellt. Dieselben übersahen jedoch den Chlorgehalt und gaben die Formel $10\,NH_3$, Co_2O_3, $2\,C_2O_3$, $3\,H_2O$, welche

[1]) Sill. Amer. J. [2] 23, 320.

in der That fast genau dieselbe Menge Kobalt und Kohlenstoff wie die obige verlangt. Später zeigte Krok[1]), dass das Salz chlorhaltig und von in der Ueberschrift angegebener Zusammensetzung ist. Gibbs[2]) erklärt nun neuerdings, dass die Formel Krok's zwar richtig, dass aber die Zusammensetzung in verschiedenen Präparaten sehr variirt. Dies mag indessen nur dem aus dem Chlorid, möglicher Weise bei etwas hoher Temperatur, dargestellten Salze gelten; denn das aus dem Chloronitrate erhaltene gab mir in zwei verschiedenen Präparaten genau den theoretischen Chlorgehalt.

0,5171 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2778 Grm. AgCl.

0,6260 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3333 Grm. AgCl.

Rechnung.	Gefunden.	
13,27	13,29	13,17

Es ist aber wichtig, dieses Salz, wie die meisten anderen Chloropurpureosalze, bei gewöhnlicher Temperatur oder doch nur bei schwacher Wärme darzustellen. Das Salz krystallisirt in rectangulären Prismen, häufig zu kurzen, aber breiten, besenförmigen Aggregaten vereinigt.

Saures Chloropurpureokobalttartrat.

$$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . (C_4\,H_5\,O_6)_4, 5\,H_2O.$$

1. Man übersättigt das Chlorocarbonat stark mit wässriger Weinsäure, versetzt mit Weingeist bis zu kaum erscheinender Trübung und lässt kurze Zeit stehen. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. — 2. Man verfährt wie bei Darstellung des kohlensauren Salzes, nur mit Anwendung von Silbertartrat. Das tief kirschrothe Filtrat wird mit Weinsäure stark versetzt und dann nach (1) behandelt. Das Salz bildet prachtvolle, centimeterlange, glänzende,

[1]) Lunds Univers. Årsskrift 1870.

[2]) Proceed. Amer. Acad. 11, 4.

violettrothe, schief abgeschnittene Nadeln, welche, in lufttrocknem Zustande, neben Vitriolöl nur Spuren hygroskopischen Wassers, bei 100° aber 5 Mol. Wasser verlieren. Sie lösen sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt sauer und liefert mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure das Chlorosiliciumfluorid, und auf Zusatz von essigsaurem Kali und Essigsäure beim Schütteln einen reichlichen Niederschlag von Weinstein.

0,4899 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) verloren bei 100° 0,0418 Grm. und hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,0746 Grm. Co_3O_7.

0,4635 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0394 Grm. und lieferten an der Luft geglüht, dann mit Salzsäure, schwefliger Säure und Schwefelsäure zur Trockne verdampft und schwach geglüht, 0,1876 Grm. $CoSO_4$.

0,5059 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0440 Grm.; dann wurden sie mit Natron längere Zeit gekocht, wobei jedoch Spuren von Kobalt gelöst blieben (das ausgeschiedene Kobaltoxydhydrat, an der Luft geglüht, wog 0,0740 Grm. = 12,17 Proc. Co in dem entwässerten Salze). Das Filtrat lieferte nach Uebersättigen mit Salpetersäure ein kobalthaltiges Chlorsilber, welches, nach Auswaschen in Ammoniak gelöst, wieder mit Salpetersäure abgeschieden und in Chlor geglüht, 0,1418 Grm. wog, aber noch schwache Spuren Kobalt enthielt.

0,3661 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten bei der Elementaranalyse 0,1577 Grm. H_2O und 0,2700 Grm. CO_2.

	Rechn. für das wasserfreie Salz.		Gefunden.		
2 Co	12,86		12,65*	12,85	—
2 Cl	7,43		7,59	—	—
50 H	5,24		—	5,07	—
16 C	20,10		—	20,11	—
Rechnung für 5 H_2O	8,61		8,53	8,50	8,70

Chloropurpureokobaltpyrophosphat.

a. Saures. $Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].(P_2O_7H_2)_2$. — Man löst das Chloronitrat in möglichst wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur und versetzt die filtrirte Lösung entweder 1) mit einer kalten Lösung von saurem pyrophosphorsaurem Natron mit wenig freier Pyrophosphorsäure, oder 2) mit Pyrophosphorsäure allein, und dann in beiden Fällen mit Weingeist bis zu anfangender Trübung. Nach 12- bis 24stündigem Stehen findet sich dann a als schön

violettrothe, glänzende Aggregate von schmalen, oftmals farrenkrautblattähnlich zusammengewachsenen, parallel geordneten Nadeln abgeschieden. Die Aggregate sind häufig centimeterlang und zeigen, besonders nach (2), die Nadeln sehr schön und deutlich und unter einem Winkel von 52,5° abgeschnitten. Das Salz wird mit kaltem, schwachem Weingeist gewaschen; lufttrocken oder neben Vitriolöl getrocknet verliert es nur Spuren von Feuchtigkeit bei 100°. Es löst sich schwierig und besonders langsam in kaltem Wasser, weit leichter beim Erwärmen. Die Lösung reagirt sauer und liefert mit kalter schwacher Salzsäure sofort Purpureochlorid, mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure sehr bald Chlorosiliciumfluorid. Aus der Kaltwasserlösung scheidet Silbernitrat pyrophosphorsaures Silberoxyd, leicht und vollständig in einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure löslich, aber kein Chlorsilber.

Darst. 1. — 0,4285 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten nach Kochen mit Natron 0,0942 Grm. Co_6O_7 und 0,1659 Grm. AgCl.

0,4592 (desgl.) gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1010 Grm. C_6O_7 und 0,2874 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Darst. 2. — 0,4022 Grm. lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,0900 Grm. Co_6O_7, 0,1600 Grm. AgCl und 0,2500 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

		Gefunden.		
Rechnung.		(1)	(1)	(2)
2 Co	16,60	16,70*	16,71*	17,00*
2 Cl	9,99	9,58	—	9,84
$2P_2O_5$	39,94	—	40,03	39,76

b. Normales. $Cl_2.[Co_2, 10NH_3].P_2O_7, xH_2O$. — Die Einwirkung des pyrophosphorsauren Natrons auf Purpureochlorid ist früher von Braun[1]) und Gibbs[2]) studirt worden mit wesentlich übereinstimmenden Resultaten. Da indessen beide ihre Salze aus Ammoniak umkrystallisirt haben, und sicherlich kein Chloropurpureosalz diese Behandlung ohne Zersetzung verträgt, so haben sie ein chlorfreies Salz erhalten, welches Gibbs für ein dipyrophos-

[1]) Unters. über ammon. Kobaltverb. Göttingen 1862, S. 26.

[2]) Proceed. Amer. Acad. 11, 6.

phorsaures Salz hält, dessen Constitution jedoch noch kaum als sicher festgestellt betrachtet werden kann. Dagegen habe ich aus dem Chloronitrat ein wirkliches normales Chloropurpureokobaltpyrophosphat erhalten beim Vermischen von 1 Mol. Chloronitrat mit wenig mehr als 1 Mol. Natriumpyrophosphat, Zusatz von Wasser in kleinen Antheilen unter stetigem Schütteln, bis Alles gelöst worden ist, schnelles Filtriren und Versetzen des Filtrats mit Weingeist in kleinen Antheilen unter Schütteln, bis sich Krystalle abzuscheiden beginnen, und dann allmählich mit mehr Weingeist, bis fast alles Salz ausgeschieden. Die Krystalle sind mit Weingeist von 40° T. zu waschen und an der Luft zu trocknen. Das Salz ist in Masse schön violettroth und besteht aus langen, schmalen und dünnen Nadeln, gewöhnlich schief abgeschnitten. Ziemlich leicht in Wasser löslich mit tief violettrother Farbe. Die Lösung reagirt schwach alkalisch und giebt mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure eine fast vollständige prachtvolle Fällung des Chlorosiliciumfluorids; mit ein wenig Essigsäure und etwas Weingeist versetzt, beim Stehen Krystalle von a; mit Silbernitrat pyrophosphorsaures Silberoxyd, leicht in einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure löslich, aber kein Chlorsilber; mit Salpetersäure das Chloronitrat. Das lufttrockne Salz enthält 3 bis 4 Mol. Wasser. Dasselbe entweicht leicht bei 100°; anfangs ziemlich leicht, schliesslich sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur neben Vitriolöl. Wegen der grossen Oberfläche des Salzes ist es nicht möglich, bei verschiedenen Versuchen übereinstimmende Resultate zu erhalten. So verlor ein Präparat im lufttrocknen Zustande 10,73, ein anderes 11,83 Proc. bei 100° und mehrere andere gaben zwischen diesen liegende Zahlen. Das ersterwähnte verlor ziemlich gleichmässig 8,61 Proc. an Gewicht bei 72stündigem Stehen neben Vitriolöl, dann immer langsamer mehr, bis es nach mehreren Wochen im Ganzen 10,13 Proc. verloren hatte, folglich noch 0,6 Proc. Wasser enthielt. 3 Mol. Wasser entsprechen 9,20, $3^1/_2$ Mol. 10,57, 4 Mol. 11,90 Proc. Gewichtsverlust.

0,3894 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1159 Grm. Co_3O_7, 0,1610 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 0,2061 Grm. AgCl.

0,4341 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron 0,1295 Grm. Co_3O_7 und 0,2271 Grm. AgCl.

	Rechn. f. wasserfreies Salz.	Gefunden.	
2 Co	22,14	22,61*	22,66*
2 Cl	13,32	13,09	12,94
P_2O_5	26,64	26,45	—

Chloropurpureokobalt-Diphosphorpentamolybdat.

a. Saures. $Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].(5\,Mo\,O_3, 2\,PO_4H)$. — Man fällt eine kalte Lösung von Purpureochlorid mit einer kalten Lösung von Molybdänsäure in sehr überschüssiger Phosphorsäure, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und trocknet ihn neben Vitriolöl. Zur Darstellung der Molybdänsäurelösung habe ich das von Millinge[1]) in meinem Laboratorium untersuchte gelbe Molybdänsäurehydrat gebraucht, welches sich leicht in erwärmter Phosphorsäure löst; die erkaltete Lösung ist farblos. Der Niederschlag ist rosenroth und, wenigstens unter dem Mikroskop, deutlich krystallinisch (Rosetten flacher Nadeln). Wird die Kobaltlösung in die Molybdänlösung getropft, so löst sich anfangs der sofort erzeugte, wahrscheinlich amorphe Niederschlag, scheidet sich aber bald wieder aus, und zwar grosskrystallinischer und dunkler als sonst. Bei überschüssiger Molybdänsäurelösung ist die Fällung fast vollständig; die überstehende Flüssigkeit ist höchst schwach gefärbt. Das Salz ist auch in reinem Wasser fast unlöslich, jedoch reagirt die wässrige Lösung sauer. Wenig verdünnte Salpetersäure löst, mehr scheidet das Chloronitrat ab unter fast vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Aus erwärmter verdünnter Schwefelsäure scheint sich das phosphormolybdänsaure Salz unverändert umkrystallisiren zu lassen. Das neben

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie 2, 2. Abth. S. 170.

Vitriolöl getrocknete Salz verliert etwa 1 Proc. (gef. 1,29 und 0,97 Proc.) Wasser bei 100°. Dabei wechselt es jedoch nicht Aussehen und behält seinen Glanz, so dass ich wenig geneigt bin, in dem Salze 1 Mol. Wasser (Rechn. 1,39 Proc.) anzunehmen. Die Analysen beziehen sich auf das bei 100° getrocknete Salz.

0,6117 Grm. lieferten, nach Kochen mit Natron, 0,0778 Grm. Co_6O_7. Das Filtrat wurde wiederholt mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der gelbe Rückstand in Ammoniak gelöst. Hierbei blieben Spuren von Kieselsäure. Das Filtrat lieferte mit Ammoniummagnesiumchlorid u. s. w. 0,1067 Grm. $Mg_2P_2O_7$. Das Filtrat wurde 24 Stunden mit überschüssigem gelbem Schwefelammonium hingestellt, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt u. s. w. Schliesslich wurde eine Menge in Wasserstoff geglühtes MoS_2 erhalten, welches für den ganzen Niederschlag 0,3827 Grm. entsprach.

0,7028 Grm. einer anderen Darstellung lieferten nach Kochen mit Natron 0,0868 Grm. Co_6O_7. Das Filtrat mit gelbem Schwefelammonium hingestellt, dann nach Filtriren von Spuren von Kieselsäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt u. s. w., lieferte im Ganzen 0,4398 Grm. MoS_2. Das Filtrat ergab, nach Liechti und Kempe's vorzüglicher Weise mit Salpetersäure bei umgekehrter Kühlröhre gekocht u. s. w., 0,1558 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	9,28	9,66*	9,38*
P_2O_5	11,17	11,16	—
5 MoO_3	56,65	56,31	56,32
2 Cl	5,69	—	5,51

b. Normales Ammoniumsalz. $Cl_3.[Co_2, 10\,NH_3].(5\,MoO_3, 2\,PO_4\,NH_4)$. — Wird ganz wie a dargestellt, nur wendet man statt einer Lösung der Molybdänsäure in Phosphorsäure eine Lösung des farblosen und leicht löslichen diphosphorpentamolybdänsauren Ammoniumoxyds an. Der hierdurch in Chloropurpureosalzen erzeugte Niederschlag ist sogleich amorph, wird aber beim Stehen unter der Flüssigkeit krystallinisch. Sonst ist es dem vorhergehenden ganz ähnlich und eben so schwer in Wasser löslich; jedoch unterscheidet es sich davon dadurch, dass die wässrige Lösung neutral reagirt, und dass es, mit Kalkmilch zusammengerieben und in einer Flasche, in deren Stopfen ein Stück feuchtes Curcumapapier eingeklemmt ist,

hingestellt, augenblicklich letzteres bräunt, während das vorhergehende Salz selbst nach 10 Minuten nicht das Curcumapapier färbt. Bei längerem Stehen tritt zwar Bräunung ein, dies ist aber mit allen Chloropurpureokobaltsalzen der Fall. — Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert 2,62 bis 2,31 Proc. an Gewicht bei 100°; ob dies als Krystallwasser (2 Mol. = 2,67) aufgefasst werden soll, muss dahingestellt bleiben. Das Salz veränderte dabei nicht sein Aussehen. Die Analysen beziehen sich auf das bei 100° getrocknete.

0,7240 Grm. lieferten, wie a (2. Analyse) behandelt, 0,0911 Grm. Co_6O_7, 0,1682 Grm. AgCl und im Ganzen 0,4395 Grm. MoS_2.

0,6468 Grm. lieferten, wie a (1. Anal.) behandelt, 0,0717 Grm. Co_6O_7 und 0,1095 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,7565 Grm. lieferten 0,0960 Grm. Co_6O_7 und 0,1268 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,5559 Grm. gaben 60 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 745,1 Mm. und 14,6°.

0,5086 Grm. gaben 57,2 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 746,7 Mm. und 15,1°.

	Rechnung.	Gefunden.				
2 Co	9,04	9,54*	—	—	9,59*	9,61*
14 N	12,87	—	12,39 [1]	13,20	—	—
5 MoO_3	55,17	54,83	—	—	—	—
P_2O_5	10,88	—	—	—	10,85	10,72
2 Cl	5,44	5,59	—	—	—	—

Bezüglich der in dieser Arbeit angewandten analytischen Methoden soll hier nur Folgendes bemerkt werden.

Das Kobalt ist, so weit möglich, als Sulfat bestimmt worden, und diese Methode hat mir immer vorzügliche Resultate geliefert. Wo diese Weise nicht anwendbar war, habe ich gewöhnlich mit Natron gekocht, bis alles Ammoniak ausgetrieben, und das abgeschiedene schwarze Ko-

[1]) Fiel durch ein Unheil zu niedrig aus.

baltoxydhydrat nach Glühen als Co_6O_7 gewogen. Die so erhaltenen Resultate sind aber fast immer etwas zu hoch ausgefallen (in den oben aufgeführten Procentzahlen sind diese Analysen mit * bezeichnet) und zwar hauptsächlich, weil das Kobaltoxydhydrat beim Kochen mit Natron in einer Porcellanschale Spuren von Kieselsäure (und vielleicht Thonerde) aufnimmt. Denn beim Auflösen des Kobaltoxydoxyduls, Co_6O_7, in Salzsäure, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure (wo Spuren von Kieselsäure bleiben) und Bestimmung als Sulfat werden fast immer ganz genaue Resultate erhalten.

Den Stickstoff habe ich versucht, beim Kochen mit Natron als Ammoniak zu bestimmen, eine Weise, welche Krok[1]) recht gute, obwohl gewöhnlich ein wenig zu niedrige Resultate geliefert hat; ich habe aber diese Methode ganz aufgeben müssen. Sie liefert, wie auch Gibbs und Genth[2]) gefunden haben, worauf ich leider zu spät aufmerksam wurde, in diesen Verbindungen 1,3 bis 2 Proc. Stickstoff zu wenig. Ich habe verschiedene Variationen versucht, so habe ich Schwefelnatrium statt Natron angewandt, die Resultate werden aber nicht viel besser (das heftige Stossen, welches das ausgeschiedene Schwefelkobalt hervorruft, lässt sich bei Anwendung von Kolben mit flachem Boden beseitigen). Etwas bessere Resultate lieferte eine Lösung von Zinnchlorür in Natron; es scheidet sich in diesem Falle nicht schwarzes Kobaltoxydhydrat, sondern ein blauvioletter Niederschlag ab (wahrscheinlich zinnsaures Kobaltoxydul), welcher ein gewaltsames Stossen verursacht, das jedoch beim Einlegen von etwas Stanniol sehr vermindert wird. Auch hier erhielt ich jedoch 0,8 bis 1 Proc. Stickstoff zu wenig. Ich habe daher den Stickstoff als solchen bestimmt, indem ich die Substanz mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Kupferoxydul verbrannte und hinter dem Gemenge kohlensaures Manganoxydul,

---

[1]) Lunds Univers. Årsskr. 1870.
[2]) Sill. Amer. Journ. [2] 23, 238.

vor demselben zuerst körniges Kupferoxyd, dann eine über einem Kern von gedrehtem Kupferdraht sehr dicht gerollte und der Röhre sich sehr genau anschliessende Kupferdrahtnetzspirale anbrachte, welch letztere zuerst, wie gewöhnlich, oberflächlich oxydirt und reducirt, dann in Kohlensäure geglüht wurde. Sonst wurde nach Simpson's Weise verfahren.

Die übrigen Bestandtheile sind gewöhnlich nach Kochen mit Natron im Filtrate vom Kobaltoxydhydrate oder bei einzelnen Verbindungen nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron bestimmt. Die nöthigen Erläuterungen finden sich bei den einzelnen Analysen.

Nach den Resultaten, zu welchen obige Arbeit geführt hat, kann es nicht zweifelhaft erscheinen, dass wir in der Chemie der Kobaltbasen ganz ähnliche Verhältnisse wiederfinden werden als die, welche durch Blomstrand's und Cleve's schöne Arbeiten und Auseinandersetzungen die Chemie der Platinammoniakverbindungen so sehr aufgeklärt haben. Nur werden die theoretischen Verhältnisse bei den Kobaltbasen sich voraussichtlich weit complicirter herausstellen. Nähere Betrachtungen hierüber scheinen indessen verfrüht; jedoch scheint eine Arbeit über die Roseosalze, mit welcher ich beschäftigt bin, in dieser Beziehung wichtige Aufschlüsse liefern zu sollen.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, August 1878.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

Als Nachtrag zu der vorhergehenden Abhandlung theile ich vorläufig mit, dass es mir gelungen ist, bei Oxydation einer ammoniakalischen Lösung des Chromchlorürs, $CrCl_2$, wobei die ursprünglich himmelblaue Flüssigkeit sich schön roth färbt, und beim Kochen der oxydirten Lösung mit Salzsäure ein Chloropurpureochromchlorid darzustellen. Die Formel desselben ist $Cl_2.[Cr_2, 10NH_3].Cl_4$. In Schwerlöslichkeit steht es der entsprechenden Kobaltverbindung wenigstens sehr nahe und scheint überhaupt mit letzterer ganz analog zu sein. So wird es aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure völlig gefällt; mit concentrirter Salpetersäure giebt die wässrige Lösung ein prachtvoll carminrothes Chloronitrat von der Zusammensetzung $Cl_2.[Cr_2, 10NH_3].4NO_3$, in welcher das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch Silbernitrat nachgewiesen werden kann, und mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure ein Chloropurpureochromsiliciumfluorid von der Formel $Cl_2.[Cr_2, 10NH_3].2SiF_6$, welches unter dem Mikroskop von der entsprechenden Kobaltverbindung nicht zu unterscheiden ist und damit völlig isomorph erscheint. Ich habe ebenfalls sichere Zeugnisse von der Existenz von Luteo- und besonders von Roseochromverbindungen. Mit der weiteren Untersuchung des umfangreichen Gegenstandes bin ich beschäftigt.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, im August 1878.

Zur Kenntniss der Phenolbildung bei der Fäulniss der Eiweisskörper;

von

Dr. **Wilhelm Odermatt.**

Das Phenol ist als Produkt der Fäulniss der Eiweisskörper zuerst von Baumann[1]) gefunden worden. Von Brieger[2]) ist es sodann als Produkt der Dickdarmfäulniss aus menschlichen Excrementen isolirt worden, wenn auch in minimaler Menge: aus 50 Kil. Fäces erhielt Brieger 0,2496 Grm. Tribromphenol = 0,0708 Grm. Phenol. — Nencki[3]), welcher zeigte, dass durch Schmelzen von Eiweissstoffen mit Kalihydrat alle die charakteristischen Fäulnissprodukte gebildet werden, erhielt aus 40,2 Grm. käuflichem Eiereiweiss 0,043 Grm. oder 0,102 % Phenol.

Die letzten Untersuchungen von Dr. Brieger im hiesigen Laboratorium, sowie die eben publicirte Abhandlung von Salkowski[4]) zeigen, dass die Phenolbildung, resp. deren Ausscheidung bei Krankheiten eine ausserordentlich variable ist. Die Menge des in 24 Stunden vom gesunden Menschen ausgeschiedenen Phenols, die normalerweise etwa 0,015 Grm. beträgt, kann bei gewissen Krankheiten, wie Peritonitis und Septicämie, das Vierzigfache davon betragen. Die Kenntniss der Mengen des im Harne auftretenden Phenols bei Krankheiten lässt uns daher den Grad der Intensität der Fäulniss, die im Organismus unter diesen Verhältnissen stattfindet, beurtheilen und kann wahrscheinlich für gewisse pathologische Zustände als diagnostisches Moment verwerthet werden. — Es war daher wünschenswerth, genauer die Bedingungen kennen zu lernen, unter

---

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie 1, 63.
[2]) Dies. Journ. [2] 17, 134.
[3]) Daselbst S. 103.
[4]) Virchow's Archiv Bd. 78, 3. Heft, S. 409.

welchen Phenol bei der Eiweissfäulniss entsteht. Auch war zu erwarten, dass je nach der Natur der Eiweisssubstanzen, der Dauer der Fäulniss, der Temperatur u. s. w. die Mengen des gebildeten Phenols variiren würden. — Die einzige hierauf bezügliche Angabe rührt von Baumann[1]) her, dass bei der Eiweissfäulniss mit Pankreas bei der Bruttemperatur nach 48 Stunden Phenol noch nicht nachweisbar ist; nach 6tägiger Fäulniss aber von 100,0 Grm. frischem Pankreas mit 100,0 Grm. nassem Fibrin in 250 Ccm. Wasser vertheilt, erhielt Baumann 0,078 Grm. Tribromphenol = 0,022 Grm. Phenol. Ferner bemerkt der gleiche Autor, dass Phenol am reichlichsten aus denjenigen Flüssigkeiten erhalten werde, welche auch sehr viel Indol enthielten, — eine Angabe, die, wie man unten aus den von mir mitgetheilten Zahlen ersehen wird, unrichtig ist.

Ich habe auf Wunsch des Herrn Prof. Nencki Fäulnissversuche mit verschiedenen Eiweissstoffen und verschiedener Zeitdauer bei 40° C. und Luftzutritt ausgeführt und dabei die Quantitäten des gebildeten Phenols und Indols bestimmt. Das Verfahren hierbei war im Allgemeinen folgendes:

Die faulende Flüssigkeit wurde in eine tubulirte Retorte gebracht und je nach dem Gehalte an unzersetzter Eiweisssubstanz mit mehr oder weniger Essigsäure angesäuert, alsdann destillirt und zwar so lange, bis das übergehende Destillat durch Bromwasser nicht mehr getrübt wurde. — Bekanntlich wird das Phenol aus der wässrigen Lösung mit Bromwasser als Tribromphenol gefällt; doch auch auf Indol, wie ich gesehen habe, ist Bromwasser ein sehr feines Reagens. Stark verdünnte wässrige Indol-Lösungen werden durch Bromwasser milchig getrübt und nach kurzer Zeit setzt sich ein gelblicher Niederschlag ab, der jedoch amorph ist, und dadurch sich von den rhombischen Krystallnadeln des Tribromphenols unterscheidet. — Wenn in einer Probe des Destillates Bromwasser keine Trübung mehr erzeugte, wurde die Destillation unter-

[1]) A. a. O. S. 64.

brochen, das Destillat filtrirt, mit Kalilauge neutralisirt und mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bis auf einen kleinen Rest wurde der letztere in eine kleine tubulirte Retorte abgegossen, mit Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt waren, vermischt und der letzte Rest des Aethers durch Hinstellen der Retorte in ein warmes Wasserbad verdunstet. Hierauf wurde der Retorteninhalt so lange auf dem Sandbade destillirt, eventuell unter erneutem Zusatz von destillirtem Wasser, bis eine Probe des Destillates mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure keine rothe Färbung mehr zeigte. Das in dem Destillat gelöste Indol wurde mit rother rauchender Salpetersäure gefällt. Der so abgeschiedene Farbstoff, der nach Nencki's [1]) Analysen die empirische Zusammensetzung $C_8 H_7 N_3 O_2$ hat, wurde auf ein getrocknetes gewogenes Filter gebracht und nach dem Trocknen über $H_2 SO_4$ gewogen. Hieraus wurde die Menge des gebildeten Indols berechnet. Der erkaltete Retortenrückstand wurde nunmehr von Neuem mit dest. Wasser und verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und so lange destillirt, bis im Destillate durch Bromwasser kein Phenol mehr nachweisbar war. Das im Gesammtdestillat als Tribromphenol gefällte Phenol ergab nach dem Trocknen die Quantität des gebildeten Phenols. — Dabei ist nur zu beachten, dass beim Abdestilliren des Indols aus der alkalischen Lösung hinreichend Wasser zugesetzt wird, widrigenfalls sich das Indol krystallinisch im Kühlrohre absetzt und die quantitative Bestimmung beeinträchtigt.

Meine Versuche erstrecken sich über das Eiereiweiss, das Serumeiweiss, das Fibrin, das Eiweiss des Pankreas und des Muskelfleisches. — Das Eiereiweiss habe ich frisch bereitet durch Schlagen des Weissen der Hühnereier unter Wasser und Filtriren durch ein Tuch. Die Lösung wurde annähernd auf eine 5procentige gebracht. Im Mittel aus zwei genau stimmenden Bestimmungen enthielt die Lösung

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 723.

4,77 % trockner Eiweisssubstanzen. 5560 Grm. dieser Lösung wurden in drei gleiche Theile getheilt, wovon also jeder 87,43 Grm. trocknes Eiweiss enthielt und mit 10 Grm. frischen Ochsenpankreas versetzt $2^1/_2$, 7 und 28 Tage lang bei der Temperatur von 35—40° digerirt. Das verdampfende Wasser wurde von Zeit zu Zeit nachgegossen. — Die Zersetzung trat hier verhältnissmässig spät ein, so dass ich bei der Destillation am 3., sowie am 7. Tage weder Indol noch Phenol fand. Daher liess ich die dritte Portion 28 Tage lang faulen, bis beim Erhitzen einer herausgenommenen Probe nur eine minimale Menge Eiweiss coagulirte. Die Flüssigkeit hatte einen intensiv stinkenden Geruch und von dem zugesetzten Pankreas war nichts mehr zu sehen. Ich isolirte nach der oben angegebenen Methode aus dieser Flüssigkeit 0,0997 Grm. Indol und 0,09985 Grm. Phenol.

Das Ochsenpankreas enthielt im Mittel aus zwei Bestimmungen 14,72 % Albumin. Es wurden davon drei Proben aufgestellt und zwar je 500,0 Grm. frischen, präparirten Ochsenpankreas; also 73,6 Grm. trockner Eiweisssubstanz wurden mit 2000 Ccm. Wasser bei 40° digerirt, und zwar $1^1/_2$, 4 und 14 Tage lang. Schon nach $1^1/_2$ tägiger Fäulniss erhielt ich sehr viel Indol und kein Phenol, nach 4 Tagen 0,0348 Grm. Indol und ebenfalls kein Phenol, nach 14tägiger Digestion noch weniger Indol, nämlich 0,0284 Grm. Die Menge des krystallinisch abgeschiedenen Tribromphenols war nicht wägbar. Es scheint, dass bei der Fäulniss des Drüseneiweisses relativ nur sehr wenig Phenol gebildet werde.

Als Serumeiweiss verwendete ich das käufliche Albumin aus Blut, das, bis zu constantem Gewichte getrocknet, 15,08 % Wasser verlor und nach dem Glühen 11,41 % Asche hinterliess. Je 100 Grm. davon wurden mit 50 Grm. frischen Ochsenpankreas versetzt, im Ganzen also 80,87 Grm. trockner und aschefreier Eiweisssubstanz, sodann mit 2000 Ccm. Wasser übergossen und 5, 7, 10 und 19 Tage bei 40° digerirt. Die hier für das Phenol erhaltenen Zahlen zeigen einen mit der Dauer der Zeit steigenden Werth.

Während nach 5tägigem Digeriren die erhaltenen Krystalle des Tribromphenols nicht wägbar waren, so erhielt ich nach 7 Tagen 0,00516 Grm., nach 10 Tagen 0,1010 Grm. und nach 19 Tagen 0,2946 Grm. Phenol, — die höchste Ziffer für Phenol, die ich überhaupt zu verzeichnen habe.

Nicht so hohe Zahlen erhielt ich bei der Fäulniss des Muskelfleisches, wovon je 450,0 Grm. und 50,0 Grm. frischen Pankreas, zusammen = 97,9 Grm. trockner Eiweisssubstanz, mit 2000 Ccm. Wasser $2^1/_2$, 8 und 17 Tage lang digerirt wurden. Auch hier, wie in allen anderen Versuchen, nahm die Menge des gebildeten Phenols mit der Dauer der Fäulniss zu: im Maximum nach 17tägiger Fäulniss 0,0982 Grm. Phenol.

Bei der Fäulniss des Blutfibrins erhielt ich in zwei Versuchen, wo im ersten 86,0 Grm. Fibrin = 28,46 Grm. trockner Eiweisssubstanz mit 86,0 Grm. frischen Pankreas = 12,65 Grm. trockner Proteïnsubstanz 6 Tage lang und 142,0 Grm. Fibrin mit 142,0 Grm. Pankreas, zusammen = 67,9 Grm. trocknen Eiweisses, 12 Tage lang digerirten, — nach 6 Tagen 0,00085 Grm. Phenol und nach 12 Tagen 0,0122 Grm. Phenol. — Das hierzu verwendete Fibrin wurde gewonnen, indem man das Fibrin des Ochsenblutes in Leinwandsäckchen so lange unter Wasser knetete, bis dieselben ganz farblos wurden.

Endlich muss ich bemerken, dass die von mir erhaltenen Zahlen absolut genommen ein wenig zu niedrig ausfallen, da nach der einmaligen Extraction mit Aether noch immer etwas Indol und Phenol in der wässrigen Lösung zurückbleibt. Ich erhielt aber bei wiederholter Extraction mit Aether nur unwägbare Mengen dieser Substanzen.

Die bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Zahlen folgen in nachstehender Tabelle:

Eiweissubstanzen.	Dauer der Fäulniss.	Menge des erhaltenen rothen Farbstoffes.
I. Hühnereiweiss.		
1) 1838 Ccm. einer 4,77 proctg. Eiweisslösung + 10,0 Grm. Ochsenpankreas oder 87,484 Grm. + 1,472 Grm. = 88,906 Grm. trockner Eiweissubstanz.	$2^1/_2$ Tage	0
2) desgleichen.	7 „	0
3) desgleichen.	28 „	0,1390 Grm.
II. Ochsenpankreas.		
1) 500,0 Grm. Pankreas + 2000,0 Ccm. dest. aq. = 73,6 Grm. Eiweissubstanz (trockner).	$1^1/_2$ Tage	relativ viel
2) desgleichen.	4 „	0,0485 Grm.
3) desgleichen.	14 „	0,0396 „
III. Bluteiweiss (käufliches).		
1) 50,0 Grm. Pankreas + 100,0 Grm. Bluteiweiss = 80,87 Grm. trocknen u. aschefreien Eiweisses in 2 Liter dest. aq. gelöst.	5 Tage	0,0655 Grm.
2) desgleichen.	7 „	0,1458 „
3) desgleichen.	10 „	0,172 „
4) desgleichen.	19 „	0,0295 „
IV. Muskelfleisch.		
1) 450,0 Grm. präparirtes und zerhacktes Ochsenfleisch + 50,0 Grm. Pankreas + 2000,0 Ccm. dest. aq. = 80,1 Grm. + 7,36 Grm. = 87,46 Grm. trockner Eiweissubstanz.	$2^1/_2$ Tage	0,1445 Grm.
2) desgleichen.	8 „	0,0229 „
3) desgleichen.	17 „	0,0122 „
V. Blutfibrin.		
1) 86,0 Grm. Pankreas + 86,0 Grm. Fibrin + 215 Ccm. dest. aq. = 28,46 Grm. + 12,65 Grm. = 41,11 Grm. trockner Eiweissubstanz.	6 Tage	0,0802 Grm.
2) 142,0 Grm. Pankreas + 142,0 Grm. Fibrin + 355 Ccm. aq. dest. = 47,0 Grm. + 20,9 Grm. = 67,9 Grm. trockner Proteïnsubstanz.	12 „	0,1655 „

Menge des erhaltenen Tribromphenols.	Menge des Indols.	Menge des Phenols.	Indol in %.	Phenol in %.
0	0	0	0	0
0 0,3469 Grm.	0 0,0997 Grm.	0 0,0985 Grm.	0 0,1121 %	0 0,1107 %
0	relativ viel	0	relativ hoch	0
0 nicht wägbare Tribromphenolkrystalle	0,0348 Grm. 0,0284 „	0 nicht berechenbar	0,0472 % 0,0385 „	0 nicht berechenbar
krystallin. nicht wägbare Nadeln	0,0470 Grm.	nicht berechenbar	0,058 %	—
0,0181 Grm.	0,1046 „	0,00516 Grm.	0,18 „	0,0064 %
0,3559 „	0,1234 „	0,1010 „	0,153 „	0,125 „
0,9897 „	0,0211 „	0,281 „	0,025 „	0,347 „
0	0,1037 Grm.	0	0,1185 %	nicht berechenbar
0,0879 Grm.	0,0164 „	0,0249 Grm.	0,0187 „	0,0284 %
0,3215 „	0,0087 „	0,0913 „	0,0099 „	0,112 „
0,0030 Grm.	0,0575 Grm.	0,0065 Grm.	0,1398 %	0,0206 %
0,0432 „	0,119 „	0,0122 „	0,175 „	0,0179 „

Uebersieht man nun die angegebenen Zahlen, so ergiebt sich, dass die Menge des gebildeten Indols in den ersten 8 bis 12 Tagen wächst, sodann aber bei längerer Dauer der Fäulniss sichtlich abnimmt, was jedenfalls auf einer Verflüchtigung des Indols beruht. Die Menge des gebildeten Phenols nimmt dagegen mit der Zeit immer zu, so dass es den Anschein hat, als ob das Phenol in den faulenden Flüssigkeiten in einer nicht flüchtigen Form enthalten sei und sehr allmählich aus dem Eiweiss gebildet werde. Dieser Umstand ist von hohem Interesse. Er zeigt, dass die Indolbildung durchaus nicht parallel läuft mit der Phenolbildung, womit auch die von Brieger und Salkowski über die Indican- und Phenolausscheidung erhaltenen Zahlen bei Krankheiten übereinstimmen. Man kann annehmen, dass in denjenigen Krankheitsfällen, wo abnorm grosse Mengen Phenol im Harne ausgeschieden werden, im Darmrohr vor der Resorption eine sehr langdauernde Fäulniss stattfindet.

Die von mir erhaltene höchste Zahl für die Phenolbildung aus Eiweiss übersteigt die von Baumann[1]) angegebene ungefähr um das 16fache. Die faule Flüssigkeit, aus welcher ich nach 19tägiger Fäulniss 0,347 % Phenol erhielt, war fast ganz geruchlos, und wie auch die Indolbestimmung ergab, waren in ihr nur minimale Mengen davon.

Der Umstand, dass mit dem Abnehmen des Indols die Menge des Phenols ansteigt, liess an die Möglichkeit denken, dass vielleicht das Phenol erst secundär aus dem Indol hervorgehe. Die Gleichung, wonach diese Umsetzung stattfände, wäre sehr einfach:

$$C_8H_7N + 5H_2O = C_6H_6O + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2.$$

Ich habe daher 0,25 Grm. reines Indol und 10,0 Grm. frisches, präparirtes und fein zerhacktes Ochsenpankreas in einem Liter dest. aq. bei 40° 7 Tage lang stehen gelassen. Die Fäulniss stellte sich hier sehr spät ein; erst am folgenden Tage, den 12. Juni — nach ungefähr 18

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie Bd. I, S. 64.

Stunden — war ein Theil der Drüsenstückchen auf die Oberfläche der Flüssigkeit gestiegen, — ein Zeichen der beginnenden Fäulniss. Den 12. Juni um Mittag ergab sich folgender mikroskopischer Befund (Seibert'sches Immersionssystem, Ocular III, Immersion VII): in der Flüssigkeit sind nur molekular bewegliche, vereinzelte oder zu Diplococcen vereinte Coccen im Durchmesser von 0,5 bis 1,9 Mikrom., sodann ebenfalls nur molekular bewegliche, mit dem Flüssigkeitsstrome fliessende kurze Stäbchen von 3—4 Mikrom. Länge; keine sich selbständig bewegende Bacillen und auch keine Streptobacterien oder Streptococcen. — Am 13. Juni, Vormittags 10 Uhr lag auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Bacillenhaut; nunmehr zeigten sich auch Bacillen mit Eigenbewegung. — Den 14. Juni Vormittags 10 Uhr präsentirten sich lebhafte Bacillen. — Am 15. Juni Vormittags 11 Uhr hatte sich das Pankreas gesenkt; die Bacillen liessen nicht mehr so lebhafte Eigenbewegungen wahrnehmen. — Am 18. Juni Abends 7 Uhr ist der Indolgeruch verschwunden. — Den 19. Juni weist die neutral, eher sauer reagirende Lösung ganz kurze Stäbchen und Coccen mit nur molekularer Bewegung auf.

Die Lösung wird nun filtrirt und mit Kalilauge versetzt, um allfälliges Phenol zu binden. Das Destillat zeigt auf Zusatz von rother rauchender Salpetersäure eine ganz schwache Indolreaction, aber keinen rothen Niederschlag von Nitroso-Indol. Der Retortenrückstand wird mit verdünnter H_2SO_4 versetzt und von Neuem in einer kleinen tubulirten Retorte destillirt; ich konnte jedoch aus dem Destillate durch Bromwasser kein Tribromphenol abscheiden. Phenol wird also aus Indol nicht gebildet; hingegen ergiebt sich aus dem Verhalten der Indollösung, dass das Indol fäulnisswidrig wirkt, und erst in dem Maasse, als sich dasselbe verflüchtigt, stellt sich allmählich die Fäulniss ein.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Zur Auffindung und Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels und Selens durch Metallfärbungen;

von

Eugen Obach.

Als ich vor einiger Zeit mit Versuchen über Reinigung von Schwefelkohlenstoff beschäftigt war, benutzte ich vielfach das metallische Quecksilber zur Prüfung der Destillate auf freien Schwefel, da sich bekanntlich das Vorhandensein des letzteren je nach seiner Menge entweder durch Bildung von schwarzem pulverförmigem Schwefelquecksilber oder nur durch mehr oder weniger intensive braungelbe Färbung der Quecksilberoberfläche kundgiebt. Ich hatte hierbei Gelegenheit, die ausserordentliche Empfindlichkeit dieser Reaction aus eigener Anschauung kennen zu lernen, auf welche unter Anderen namentlich Sidot schon vor mehreren Jahren aufmerksam gemacht hat. Ausserdem beobachtete ich, dass die Reaction bei Lösungen von gleichem Gehalte an Schwefel stets merklich gleich verlief, während sie bei Lösungen von ungleichem Gehalte charakteristische Verschiedenheiten zeigte. Dies veranlasste mich zu versuchen, ob sich jenes Verhalten nicht dazu eigne, den Gehalt des Schwefelkohlenstoffs an freiem Schwefel einfach und rasch, wenigstens mit dem geringen Grade von Schärfe, zu bestimmen, welcher für die Eingangs erwähnten Versuche schon ausreichend war, aber auch, wie ich glaube, für die meisten Fälle der Praxis genügen würde.

Da ausser Quecksilber auch noch einige andere Metalle, so namentlich Kupfer und Silber, ähnliche Färbungen durch freien Schwefel erleiden, so wurden auch diese mit in Untersuchung gezogen.

Endlich wurden analoge Versuche mit Lösungen von

Selen in reinem Schwefelkohlenstoff ausgeführt, da ich bei einer anderen Untersuchungsreihe häufig den Gehalt solcher Selenlösungen zu ermitteln hatte.

Wie schon erwähnt, war es mir bei den hier vorliegenden Versuchen hauptsächlich darum zu thun, einen Weg zur Bestimmung des Gehaltes an Schwefel oder Selen ausfindig zu machen, welcher mit möglichst geringem Aufwande von Zeit und Mühe zum Ziele führt, und war eine ziemlich weite Grenze der Genauigkeit schon ausreichend.

Nachfolgend gebe ich eine Beschreibung dieser Versuche und ihrer Ergebnisse.

I. Nachweis des Schwefels.

Beschaffenheit der Lösungen.

Schwefelblumen wurden mit völlig reinem Schwefelkohlenstoff von rein ätherischem Geruche übergossen und damit einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde der Schwefelgehalt der filtrirten Lösung durch vorsichtiges Abdestilliren des Lösungsmittels aus dem Wasserbade und Wägen bestimmt. 50 Cc. der Lösung hinterliessen 1,254 Grm. Schwefel, somit war 1 Grm. Schwefel in 39,8 Cc. der Lösung enthalten. Diese Menge wurde in einen 100 Cc. fassenden Mischcylinder gebracht und durch Hinzufügen von reinem Schwefelkohlenstoff genau auf 100 Cc. verdünnt. Hiervon wurden je 30 Cc. in drei kleine Probefläschchen aus weissem Glase gebracht, die übrig bleibenden 10 Cc. wiederum auf 100 Cc. verdünnt und so wurde fortgefahren, bis im Ganzen 33 Fläschchen in 11 verschiedenen Concentrationen gefüllt waren. Die nachstehende Zusammenstellung giebt die Bezeichnung und den Schwefelgehalt dieser Lösungen.

Tabelle I.

No. der Lösung.	Gehalt an Schwefel im Liter.	S-Menge bei der Reaction (in 30 Cc.)
I.	10 000 Mgrm.	300 Mgrm.
II.	1 000	30
III.	100	3
IV.	10	0,3
V.	1	0,03
VI.	0,1	0,003
VII.	0,01	0,000 3
VIII.	0,001	0,000 03
IX.	0,000 1	0,000 003
X.	0,000 01	0,000 000 3
XI.	0,000 001	0,000 000 03

Verhalten gegen Quecksilber.

In je eines der 3 Fläschchen jeder Concentration wurde 1 Cc. reines (von fremden Metallen freies) Quecksilber gebracht und einige Zeit mit der Lösung geschüttelt. Das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Lösungen hierbei ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle II.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction mit Quecksilber.
I.	Es scheiden sich sofort überaus reichliche Mengen von schwarzem pulverigem Schwefelquecksilber ab, welches beim Schütteln die ganze Flüssigkeit erfüllt. Das übrig bleibende Quecksilber ist nach dem Schütteln blank und ungefärbt.
II.	Es scheiden sich reichlich Mengen von schwarzem pulverigem Schwefelquecksilber, jedoch merklich weniger als bei Lösung I ab. Das Quecksilber bleibt ebenfalls ungefärbt.
III.	Es scheidet sich braunschwarzes Schwefelquecksilber ab, welches der Menge nach nicht auffällig von dem bei Lösung II verschieden ist. Das Quecksilber ist nach dem Schütteln braungelb gefärbt. Diese Färbung ist nach einigen Tagen wiederum verschwunden.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction mit Quecksilber.
IV.	Es scheidet sich nur wenig pulverförmiges Schwefelquecksilber ab. Das Quecksilber ist dagegen mit einer intensiv braungelben Haut überzogen. Nach ca. einem Monat sind diese Verhältnisse noch ebenso.
V.	Es scheidet sich kein pulverförmiges Schwefelquecksilber ab. Das Quecksilber bekleidet sich völlig mit braungelber Haut. Diese Reaction ist deutlich von der vorhergehenden verschieden und ist nach ca. einem Monat noch unverändert geblieben.
VI.	Das Quecksilber wird mit einer braungelben Haut bedeckt, welche jedoch bei Weitem nicht so intensiv gefärbt ist, als im vorhergehenden Falle. Nach einigen Wochen ist diese Reaction noch unverändert.
VII.	Das Quecksilber wird etwas schwächer gelb gefärbt, als im vorhergehenden Falle, jedoch ist der Unterschied nicht sehr auffällig. Nach 4 Wochen ist diese Färbung noch deutlich sichtbar.
VIII.	Das Quecksilber wird etwas weniger intensiv gelb gefärbt als bei VII, von dem es jedoch nicht sehr verschieden ist. Nach 4 Wochen ist die Färbung kaum mehr erkennbar.
IX.	Das Quecksilber ist schwach gelblich gefärbt und ist die Färbung unmittelbar nach dem ersten Schütteln, besonders neben reinem Quecksilber, deutlich sichtbar. Nach mehreren Wochen erscheint es kaum mehr gefärbt.
X.	Das Quecksilber ist äusserst schwach gelblich gefärbt. Die Färbung ist nur in der ersten Zeit und neben blankem Quecksilber sicher erkennbar. Nach einigen Wochen ist die Färbung verschwunden.
XI.	Das Quecksilber bleibt während des Schüttelns und nach demselben wochenlang so blank und glänzend, als in ganz reinem Schwefelkohlenstoff.

Lösung X mit einem hunderttausendstel Milligramm Schwefel im Liter bildet somit für die bestehenden Versuchsverhältnisse die ungefähre Grenze des Nachweises von freiem Schwefel durch metallisches Quecksilber. Eine noch grössere Empfindlichkeit dieser Reaction liesse sich, wenn nöthig, voraussichtlich dadurch erreichen, dass eine kleinere Quecksilbermenge, etwa nur ein Tropfen, zur

Probe benutzt würde, auf dessen kleinerer Oberfläche alsdann die Färbung entsprechend intensiver auftreten müsste.

Die Schwefelmenge, welche bei der Reaction mit Lösung X zugegen war, beträgt $\frac{3}{10\,000\,000}$ Mgrm. oder in runden Zahlen $\frac{1}{3\,000\,000}$ Mgrm., was der Grenzempfindlichkeit des spectroskopischen Nachweises des Natriums gleichkommt.[1]) Bei dieser enormen Empfindlichkeit des Quecksilbers für freien Schwefel im Schwefelkohlenstoff musste bei den vorliegenden Versuchen selbstverständlich mit äusserster Peinlichkeit zu Wege gegangen werden, um zuverlässige und übereinstimmende Resultate zu erzielen, und in der That wurden zu Anfang derselben nicht selten scheinbar einander widersprechende Beobachtungen gemacht. Das alleinige Berühren des Korkes oder des oberen Randes des Reactionsfläschchens mit Fingern, mit welchen vorher eine Flasche mit gewöhnlichem Schwefelkohlenstoff oder dgl. angefasst worden war, genügt, um eine merkbare Färbung des Quecksilbers auch da zu erhalten, wo sonst keine Spur derselben sich zeigen würde. Die Reinigung der schon einmal benutzten Probefläschchen mit Sand und Wasser oder dgl. war nicht ausreichend, es war nöthig, dieselben mit rother rauchender Salpetersäure warm auszuspülen. Beim nachherigen Trocknen mit dem Blasebalg musste ein Rohr mit Baumwolle zwischengeschaltet wurden, um den Schwefelstaub der vulkanisirten Gummiröhren zurückzuhalten. Allein selbst bei reinem Glas und Stöpsel können noch trügerische Resultate erhalten werden, wenn nämlich das benutzte Quecksilber nicht völlig rein, d. h. nicht frei von fremden Metallen ist.

Wird völlig schwefelfreier Schwefelkohlenstoff mit ganz reinem Quecksilber beliebig lange geschüttelt, so zeigt sich nicht die geringste Färbung. Wird alsdann dem Quecksilber eine geringe Menge eines darin auflöslichen Metalles, z. B. Zink, Blei etc., zugefügt, so erhält man beim Umschütteln überaus reichliche Mengen eines mehr

---

[1]) Vgl. hierüber u. A. Roscoe, die Spectralanalyse, deutsch von Schorlemmer. 2. Aufl. 1873, S. 52.

oder weniger dunkel gefärbten pulverigen Körpers ausgeschieden. Unter Anderem war dies z. B. der Fall, als auf 15 Grm. Quecksilber 8 Mgrm. Blei oder dem Gewichte nach $\frac{1}{2000}$ zugesetzt wurden. Hierbei ist es gleichgiltig, ob das Metall zuerst in dem Quecksilber aufgelöst und das amalgambaltige Quecksilber mit dem Schwefelkohlenstoff zusammengebracht wird, oder ob das fremde Metall in das bereits unter Schwefelkohlenstoff befindliche Quecksilber hineingeworfen wird. Für verschiedene Metalle ist die Farbe des so gebildeten Körpers etwas verschieden. Ueber seine Natur habe ich mir bis jetzt noch keinen hinreichenden Aufschluss verschafft und muss ich mir vorbehalten, dies späterhin zu thun. Man wird an die vor etwa 11 Jahren von O. Loew in New-York gemachte Beobachtung erinnert, dass Schwefelkohlenstoff durch Natriumamalgam zu braunem pulverförmigem Kohlenstoffsesquisulfid (C_2S_3) reducirt wird. Es scheint hiernach wahrscheinlich, dass nicht blos die Amalgame der Alkalimetalle, sondern auch diejenigen einiger schweren Metalle den Schwefelkohlenstoff zu einer niedrigeren Schwefelungsstufe zu reduciren vermögen. Die fraglichen Produkte würden alsdann als Gemenge (Verbindungen?) der betreffenden Schwefelmetalle mit Kohlenstoffsesquisulfid anzusehen sein, doch müssen, wie gesagt, erst weitere Versuche diese Frage entscheiden.

Nach dieser Abschweifung kehre ich wieder zu meinem eigentlichen Thema zurück.

Wie aus Tabelle II hervorgeht, können die Lösungen I bis XI mit Rücksicht auf ihr Verhalten gegen Quecksilber zuvörderst in drei Gruppen unterschieden werden. Die erste Gruppe [A] umfasst diejenigen Lösungen, welche eine Ausscheidung von schwarzem pulverförmigem Schwefelquecksilber hervorrufen. Die zweite Gruppe [B] begreift die Lösungen in sich, welche nur eine mehr oder weniger intensive Färbung des Quecksilbers erzeugen. Die dritte Gruppe [C] endlich umfasst Lösungen, welche überhaupt keinerlei Reaction mit Quecksilber ergeben.

Zur ersteren gehören Lösungen von der Sättigung

herab bis zu No. IV, d. h. bis zu 10 Mgrm. Schwefel pro Liter, zur zweiten die Lösungen V bis X, also von 1 Mgrm. bis zu $\frac{1}{100000}$ Mgrm. Schwefel pro Liter, während zur dritten Gruppe die Lösungen von $\frac{1}{1000000}$ Mgrm. Schwefel und weniger pro Liter zu rechnen sind. Werden in Gruppe A einerseits die beiden Lösungen No. I und No. II, andererseits No. III und No. IV zusammengenommen, so können diese beiden neu gebildeten Gruppen A_1 und A_2 dadurch von einander unterschieden werden, dass die zur ersteren gehörigen Lösungen das Quecksilber nach dem Schütteln durch das schwarze Pulver hindurch blank und glänzend erscheinen lassen, während die zu A_2 gehörigen neben der Ausscheidung von pulverförmigem Schwefelquecksilber das übrig bleibende metallische Quecksilber selbst noch mehr oder weniger färben; man hat somit:

1) A_1. Lösung I (10 Grm.) und Lösung II (1 Grm.), schwarzes Pulver und blankes Quecksilber.
2) A_2. Lösung III (100 Mgrm.) und Lösung IV (10 Mgrm.), schwarzes Pulver und gefärbtes Quecksilber.

Es wird sich übrigens späterhin zeigen, dass Kupfer und Silber ein Mittel abgeben, die zur Gruppe A gehörenden Lösungen mit grösserer Schärfe und zugleich bequemer von einander zu unterscheiden, als es durch die bisherigen Merkmale geschehen kann.

Innerhalb Gruppe B kann man ebenfalls passend die Lösungen zu je zweien zusammenfassen, wodurch folgende drei Unterabtheilungen entstehen:

3) B_1. Lösung V (1 Mgrm.) und Lösung VI (0,1 Mgrm.), intensiv braungelbe Färbung.
4) B_2. Lösung VII (0,01 Mgrm.) und Lösung VIII (0,001 Mgrm.), deutlich gelbe Färbung.
5) B_3. Lösung IX (0,0001 Mgrm.) und Lösung X (0,00001 Mgrm.), schwache gelbliche Färbung.

Als 6. Gruppe schliessen sich hieran noch die nahezu schwefelfreien Lösungen C.

In vielen Fällen der Praxis wird es schon ausreichend sein, einen auf seinen Gehalt an freiem Schwefel zu prüfenden Schwefelkohlenstoff in einer der eben genannten

6 Abtheilungen unterzubringen, was kaum eine Schwierigkeit haben dürfte und nur wenig Erfahrung erfordert. Mit etwas mehr Uebung lässt sich jedoch auch eine Spaltung in alle 10 Concentrationen erreichen, insofern dies wünschenswerth sein sollte.

Verhalten gegen Kupfer.

In elf mit den früher erwähnten Lösungen gefüllte Probefläschchen wurden je einige Kupferdrehspähne gebracht, wie solche zuweilen zur organischen Analyse Verwendung finden und ca. 5 Wochen in der Lösung belassen. Innerhalb dieses Zeitraumes ergaben nur die 6 ersten Lösungen eine Färbung der vor dem Versuche nicht erst besonders gereinigten Spähne durch Schwefelkupfer, während die 5 übrigen das Kupfer ungefärbt und blank liessen.[1]) Das Verhalten der Lösungen I bis VI gegen die Kupferspähne war folgendes:

Tabelle III.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction mit Kupfer.
I.	Auf den Spähnen zeigten sich unmittelbar nach dem Schütteln schwarze Flecke, nach etwa 20 Minuten war die ganze Oberfläche schwarz, und nach längerer Zeit waren die Spähne völlig in Schwefelkupfer umgewandelt.
II.	Die Spähne waren nach dem Schütteln noch völlig blank, nach etwa 20 Minuten zeigte sich jedoch schwarzes Schwefelkupfer an den rauhen Stellen und nach 3 Tagen waren die Spähne ganz schwarz und brüchig.
III.	Die Spähne fingen erst nach etwa $1^1/_2$ Stunden an sich zu schwärzen, und selbst nach 5 Wochen waren dieselben nur an den Kanten und rauhen Stellen schwarz, im Uebrigen dagegen nur bräunlich angelaufen.

[1]) Nach Verlauf mehrerer Monate zeigten auch einige Spähne in den sehr schwefelarmen Lösungen schwache, aber unverkennbare Färbung, es bleibt jedoch dahingestellt, ob dieselbe thatsächlich von dem ursprünglich vorhandenen freien Schwefel herrührte oder ob der CS_2 durch das lange Stehen über Kupfer im diffusen Tageslichte etwas zersetzt worden war.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction mit Kupfer.
IV.	Die Spähne waren nach 8 Stunden noch völlig blank, 8 Tage später wurden einzelne schwarze Stellen beobachtet und nach 5 Wochen war hierin kein weiterer Fortschritt bemerkbar.
V.	Das Kupfer war nach 5 Tagen noch völlig blank und ungefärbt, nach 5 Wochen dagegen angelaufen.
VI.	Es zeigte sich erst nach 5 Wochen eine schwache, aber unverkennbare Färbung der Spähne.

Von diesen sechs Reactionen vollzieht sich nur die erste Hälfte innerhalb eines Zeitraumes, wie er gewöhnlich für praktische Zwecke zulässig ist, während die übrigen Tage und selbst Wochen zu ihrem Verlaufe in Anspruch nehmen; es sollen deshalb nur diese 3 ersten hier weiter in Betracht gezogen werden. Für dieselben gelten folgende Unterscheidungsmerkmale:

Lösung I (10 Grm.), die Kupferspähne werden sogleich geschwärzt.

Lösung II (1 Grm.), die Kupferspähne werden erst nach mehreren Minuten geschwärzt.

Lösung III (0,1 Grm.), die Kupferspähne werden erst nach 1 bis 2 Stunden geschwärzt.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass diese Reactionen insgesammt etwas rascher verlaufen, wenn bei denselben das Kupfer in Form eines frisch mit Smirgelpapier gereinigten Stückes weichen Drahtes zur Anwendung kommt, wie dies später noch des Näheren gezeigt werden wird. Kupferdraht, wie er zu elektrischen Zwecken dient (gut leitender, weicher), eignet sich sehr gut zu diesen Proben.

Nach Entfernung der gänzlich in Schwefelkupfer umgewandelten Spähne aus Lösung I wurde ein in dieselbe getauchter Draht sogleich schwarz überzogen. Bei Lösung III dagegen war aller freie Schwefel durch die Spähne fortgeschafft worden, welchen Kupfer überhaupt aufzunehmen vermag, und ein nachträglich eingetauchter Draht blieb in Folge dessen noch nach Stunden blank. Als zu den Spähnen in Lösung IV, welche, wie bereits erwähnt

wurde, selbst nach 5 Wochen nur einzelne schwarze Stellen zeigten, ein Stückchen blanken Drahtes gebracht wurde, überzog sich dasselbe nach einigen Tagen vollständig mit schwarzem Schwefelkupfer, während die Spähne selbst noch immer ihr früheres Aussehen hatten. Aehnliches wurde bei Lösung V beobachtet. Dies zeigt deutlich den Einfluss der Reinheit der Metalloberfläche auf den Verlauf dieser Reactionen. Die Lösungen VI bis X wurden nach Herausnehmen der Drehspähne mit Quecksilber geprüft, wobei sie die bereits bekannten Färbungen in unveränderter Stärke ergaben. Dies ist einerseits als eine Bestätigung der früheren Beobachtungen anzusehen, anderseits beweis es, dass die wochenlange Gegenwart der Kupferspähne den Schwefelgehalt dieser Lösungen nicht merkbar verändert hatte.

Verhalten gegen Silber.

Das Silber wurde in Form kleiner Granularien in Lösungen der elf genannten Concentrationen gebracht, ohne dass jedoch ihre Oberfläche erst besonders gereinigt worden wäre.

Das Verhalten war folgendes:

Tabelle IV.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction mit Silber.
I.	Nach 8 Stunden war das Silber noch völlig blank und ungefärbt, leider zerbrach das Probefläschchen nach dieser Zeit, so dass die Reaction nicht weiter verfolgt werden konnte.
II.	Die Silberkörner waren noch nach 8 Tagen ungefärbt, nach einigen Wochen zeigten sie jedoch eine schwache gelbliche Färbung.
III—XI.	Diese 9 Lösungen brachten selbst nach 5 Wochen nicht die geringste Färbung des Silbers hervor.

In den letzt genannten Lösungen erzeugten nach Herausnehmen des Silbers Kupfer und Quecksilber die früher beschriebenen Reactionen in unverminderter Stärke.

Wiederholung einiger bisheriger Versuche.

Zur Prüfung der früheren Beobachtungen wurden einige Monate später die Reactionen mit gänzlich neu bereiteten Lösungen der Concentrationen I bis IV wiederholt, und es wurde ausserdem noch eine Lösung vom zehnfachen Schwefelgehalte der concentrirtesten der bisher untersuchten Lösungen hinzugenommen.

Eine ungefähr zur Hälfte mit Schwefelblumen gefüllte Flasche wurde mit reinem Schwefelkohlenstoff vollgegossen. Nach mehrtägigem Stehen ergab eine Abdampfprobe 11,5125 Grm. Schwefel in 50 Cc. der filtrirten Lösung, und es waren somit 10 Grm. Schwefel in 43,43 Cc. derselben enthalten. Diese Menge auf 100 Cc. verdünnt gab die Ausgangslösung ✝ mit 100 Grm. Schwefel pro Liter und 3 Grm. pro 30 Cc., welches die bei den Reactionen angewendete Flüssigkeitsmenge repräsentirt. Durch weiteres Verdünnen wurden die Lösungen I bis IV erhalten, welche genau den früheren, gleich bezeichneten entsprechen. Mit diesen neu bereiteten Lösungen wurden nachstehende Resultate erzielt:

1) Mit Quecksilber.

Tabelle IIa.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction.
✝	Beim Schütteln wurden sogleich sehr reichliche Mengen von schwarzem pulverigem Schwefelquecksilber abgeschieden, während das zurückbleibende Quecksilber blank und ungefärbt blieb. Die von Hause aus gelbe Lösung behielt diese Farbe bei.
I.	Verhielt sich wie die vorhergehende Nummer, mit dem Unterschiede jedoch, dass die ursprünglich gelbe Lösung dieses Mal entfärbt wurde.
II.	Verhielt sich im Wesentlichen wie die beiden vorhergehenden. Das Quecksilber war unmittelbar nach dem Umschütteln blank, färbte sich jedoch bei längerem Stehen an einzelnen Stellen gelb.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction.
III.	Es wurde ziemlich viel pulveriges Schwefelquecksilber abgeschieden und das Quecksilber wurde intensiv gelb gefärbt. Die auf demselben gebildete Haut verursachte, dass sich das Metall beim Schütteln zu Kugeln zertheilte.
IV.	Es wurde nur wenig pulveriges Schwefelmetall gebildet, dagegen war das Quecksilber mit einer dicken braungelben Haut bedeckt.

2) Mit Kupfer.

Frisch gereinigter, weicher Draht (ca. 3 Cent. lang, 1,5 Mm. dick).

Tabelle IIIa.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction.
✝	Der Draht wurde momentan vollständig schwarz. Ein zweiter, etwas später eingetauchter Draht wurde nach einigen Augenblicken ebenfalls ganz schwarz. Die Lösung behielt eine schwach gelbliche Farbe bei.
I.	Der Draht wurde momentan schwarz wie zuvor, ein zweites Stück nach kurzer Zeit ebenfalls.
II.	Das Kupfer fing nach einigen Secunden an sich zu schwärzen und war nach weniger als einer Minute ganz schwarz. Ein zweites Stück wurde ebenfalls rasch geschwärzt.
III.	Der Draht zeigte nach einer halben Minute erst einzelne schwarze Stellen und war nach Verlauf einer Stunde noch nicht ganz mit Schwefelkupfer bedeckt; nach mehreren Stunden jedoch war er vollständig schwarz.
IV.	Der Draht zeigte selbst nach einer Stunde noch keine Spur von Färbung; nach vielen Stunden waren einzelne Stellen schwarz gefärbt.

3) Mit Silber.

Flach geklopfte und blank geschabte Granularie.

Tabelle IVa.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction.
♱	Das Silber war nach ca. 20 Minuten schwach gelblich gefärbt. Nach mehreren Stunden war das Silberplättchen auf beiden Seiten stahlblau angelaufen.
I.	Das Silber zeigte sich erst nach vielen Stunden gelblich gefärbt.
II—IV.	In diesen Lösungen war das Silber selbst nach längerer Zeit nicht merkbar gefärbt.

Die Ergebnisse dieser Controlversuche stimmen, wie man sieht, hinreichend mit den früheren Beobachtungen überein, um als eine Bestätigung derselben angesehen werden zu können. Dass die Reactionen mit Kupfer und mit Silber dieses Mal sämmtlich etwas rascher und intensiver verliefen als früher, hat, wie gesagt seinen Grund darin, dass jetzt diese Metalle unmittelbar vor ihrer Verwendung frisch gereinigt wurden, während dies früher nicht geschehen war. Blanke und frische Metalloberflächen lassen sich jederzeit rasch herstellen und sind für die vorliegenden Zwecke jedenfalls die geeignetsten. Da ausser der Reinheit auch noch die mehr oder weniger rauhe Beschaffenheit der Oberfläche von einigem, wenn auch geringerem Einflusse auf den zeitlichen Verlauf dieser Metallfärbungen ist, so erscheint es zweckmässig, die Drähte u. dgl. stets auf die nämliche Weise, z. B. mit derselben Nummer Smirgelpapier blank zu scheuern, dieselben hierauf mit Filtrirpapier abzuwischen und sie sogleich, ohne sie mit den Fingern anzufassen, in die zu prüfende Flüssigkeit einzuwerfen. Bei den von jetzt ab noch zu erwähnenden Versuchen wurden die festen Metalle stets erst nach solcher Vorbereitung zur Reaction verwendet.

Verhalten einiger Metalle und Legirungen gegen sehr schwefelreiche Lösungen.

Diese Versuche wurden hauptsächlich von dem praktischen Gesichtspunkte aus unternommen, zu erfahren, mit welchen Metallen resp. Metallgemischen schwefelhaltiger Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht werden darf, ohne eine Aenderung seines Schwefelgehaltes zu erleiden, also ohne die betreffenden Metalle anzugreifen.

1) Gesättigte Lösung.

280 Grm. Schwefel pro Liter.

Dieselbe ist deutlich gelb gefärbt.

Silber bräunte sich nach einigen Minuten, nach 24 Stunden war das Plättchen auf beiden Flächen schwarz überzogen, am abgerundeten, nicht besonders gereinigten Rande dagegen nur schwach gelblich gefärbt.

Zinn zeigte nach 24 Stunden noch keinerlei Färbung; nach 3 Tagen war es deutlich braungelb angelaufen, und zwar an den Kanten dunkler als im Uebrigen.

Blei fing nach etwa $^1/_2$ Stunde an, sich an den Kanten dunkler zu färben; nach 24 Stunden waren die Flächen schwach gelblich gefärbt und nach 8 Tagen war das Täfelchen braungelb angelaufen, mit schwarzen Rändern.

Blei-Zinn-Legirung (Weichloth) war nach 5 Minuten noch ungefärbt, nach einer Stunde schwach gelblich angelaufen und nach mehreren Stunden deutlich gefärbt.

Kupfer-Zink-Legirung (Messing) zeigte nach etwa 3 Minuten einzelne braune Flecke und war nach einer Stunde zum Theil braunschwarz gefärbt.

Zink war selbst nach langer Zeit noch glänzend und ohne Anlauffarben.

2) Schwächere Lösung.

25 Grm. Schwefel pro Liter.

Dieselbe ist schwach grünlich-gelb gefärbt.

Kupfer wurde auf der Stelle schwarz. Das gebildete Schwefelkupfer löste sich mit der Zeit ab, so dass

sich neue Mengen desselben bilden konnten, wodurch der ganze Draht allmählich in Schwefelmetall umgewandelt wurde.

Silber war nach längerem Verweilen in der Lösung noch ungefärbt. Nach einer Stunde etwa zeigten sich jedoch deutliche Anlauffarben, welche mit der Zeit noch an Intensität zunahmen.

Zinn (Stanniol) war selbst nach 2 Monaten noch ungefärbt.

Messing fing nach 24 Stunden an sich zu färben, nach 48 Stunden zeigte es zahlreiche schwarze Streifen, war jedoch selbst nach vielen Wochen noch nicht völlig schwarz geworden.

Wismuth zeigte auch nach Monaten keinerlei Färbung.

Es geht aus diesen Beobachtungen, in Uebereinstimmung mit dem bereits hierüber Bekannten, hervor, dass sehr schwefelhaltiger Schwefelkohlenstoff, wenn thunlich, nicht mit Gegenständen und Apparattheilen aus Kupfer, Silber, Zinn, Blei oder Messing in Berührung gebracht werden sollte, dass dagegen Zink (verzinktes Metall) seiner zerstörenden Einwirkung nachhaltig zu widerstehen scheint; kalte Lösungen, welche nur wenig freien Schwefel enthalten, können für nicht zu lange Zeit auch mit Zinn, resp. verzinnten Gegenständen in Berührung sein, ohne diesem Metalle merkbar zu schaden.

Verhalten einiger Metalle zu den in gewöhnlichem Schwefelkohlenstoff vorhandenen fremden Schwefelverbindungen.

Um zu erfahren, welchen Antheil die in käuflichem Schwefelkohlenstoff stets vorhandenen senfölartigen Körper an den Metallfärbungen haben, wurden in dieser Richtung einige Versuche angestellt. — Ungefähr 100 Cc. eines sehr übelriechenden Schwefelkohlenstoffs wurden mit 10 Cc. reinem Quecksilber geschüttelt, hierauf wurde das gebildete Schwefelquecksilber durch Filtration getrennt, beides von Neuem zusammengeschüttelt und dies so oft wieder-

holt, bis das Quecksilber nicht im Geringsten mehr gefärbt wurde. Hier ergab sich beim

1. Schütteln reichlich schwarzes pulveriges Schwefelquecksilber und eine dicke braungelbe Haut;
2. „ eine braungelbe Haut;
3. „ eine deutlich gelbe Haut;
4. „ eine schwache Gelbfärbung;
5. „ ein sehr schwacher gelblicher Hauch;
6. „ keine Spur von Färbung selbst nach 15stündigem Stehen.

Es hatte somit nach 5maligem Behandeln das Quecksilber dem Schwefelkohlenstoff an Schwefel entzogen, was es überhaupt zu entziehen vermochte. Nichtsdestoweniger zeigte die Flüssigkeit noch immer einen äusserst unangenehmen Geruch und hinterliess beim Abdampfen auf dem Wasserbade kleine, fast farblose Oeltröpfchen von widerlichem Senfölgeruch. Beim Abdunsten auf zarteren Hautstellen erzeugte der so behandelte Schwefelkohlenstoff noch dasselbe brennende Gefühl wie der ursprüngliche.

Durch besondere Versuche habe ich mich davon überzeugt, dass weder ganz reiner Schwefelkohlenstoff, noch auch solcher, welcher nur freien Schwefel enthält (selbst wenn er ganz damit gesättigt ist), dieses „Brennen" auf trocknen Hautflächen verursacht, so dass diese Probe, neben derjenigen durch den Geruch, mit Sicherheit die Gegenwart von Senfölen anzeigt. Es hatte somit das Quecksilber zwar allen freien Schwefel weggeschafft, dagegen nicht merkbar auf die fremden Schwefelverbindungen eingewirkt. Diese Beobachtung steht im Widerspruch mit den Angaben, welche Sidot vor einigen Jahren gemacht hat, dahin gehend, dass käuflicher Schwefelkohlenstoff durch wiederholtes Schütteln mit Quecksilber völlig rein und von ätherischem Geruche erhalten werden könne.

Proben des durch Quecksilber entschwefelten Schwefelkohlenstoffs wurden mit Kupfer und mit Silber längere Zeit in Berührung belassen, ohne dass sich jedoch der

üble Geruch irgendwie vermindert hätte. Das Silber blieb hierbei völlig blank, während das Kupfer nach Verlauf einiger Wochen schwach angelaufen war.

Aus dem eben Mitgetheilten geht die für die vorliegenden Zwecke wichtige Thatsache hervor, dass die Gegenwart der fremden Schwefelverbindungen im Schwefelkohlenstoff die Reaction der Metalle auf freien Schwefel nicht merkbar beeinflussen.

Schema der Metallfärbungen durch freien Schwefel.

Um an der Hand der bisher gewonnenen Erfahrungen den Gehalt an freiem Schwefel im Schwefelkohlenstoff zu ermitteln, kann man wie folgt zu Wege gehen. Man bringt zunächst ein circa zolllanges Stückchen eines frisch gereinigten weichen Kupferdrahtes in die Flüssigkeit und sieht zu, ob sich derselbe sogleich schwärzt, oder erst nach einigen Secunden, oder endlich nach mehr, als einer Minute. Wird das Kupfer momentan schwarz, so wird eine zweite Probe mit Silber geprüft und darauf geachtet, ob dasselbe nach $^1/_4$ bis einer Stunde eine Färbung zeigt oder nicht. Ist das Kupfer dagegen selbst nach mehreren Minuten noch nicht angelaufen, so wird es herausgenommen und an seiner Statt ungefähr 1 Cc. reines Quecksilber in das Probefläschchen gegossen, dasselbe hierauf zugestöpselt (nicht mit dem Finger verschlossen!) und einige Zeit umgeschüttelt. Hierbei kann entweder:

A) pulverförmiges Schwefelquecksilber abgeschieden werden;

B) das Quecksilber nur mehr oder weniger stark gefärbt werden;

C) das Metall völlig blank und ungefärbt bleiben.

Dieses Verhalten lässt sich zu einer ersten Classificirung des in Untersuchung befindlichen Schwefelkohlenstoffs benutzen, indem man denselben etwa „schwefelreich", „schwefelarm", „schwefelfrei" heissen kann, je nachdem er sich wie A, B oder C verhält.

Reactions-Schema.

Der Verlauf der Reaction mit reinen blanken Metallen ist folgender:					Ungefährer Gehalt an freiem Schwefel pro Liter.
I. Beim Schütteln mit Quecksilber scheidet sich:	A. mehr oder weniger schwarzes pulverförmiges Schwefelquecksilber ab, das Quecksilber selbst ist nicht oder ist gefärbt. (Gesättigt bis 10 Mg pro Liter.)	II. Die ursprüngliche Flüssigkeit färbt Kupfer	sogleich ganz schwarz	III. Die ursprüngliche Flüssigkeit färbt Silber noch: einigen Minuten	200 Grm.
				$\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde	100 „
				einer Stunde	25 „
				mehreren Stunden	10 „
			nach wenigen Secunden		1 „
			nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute		0,1 „
			erst nach Stunden		0,01 „
	B. kein schwarzes Pulver ab, dagegen wird das Quecksilber mehr oder weniger intensiv gefärbt. (1 Mg. bis 0,000 01 Mg. pro Lit.)	Die Färbung des Quecksilbers ist:	intensiv braungelb		1 Mg. bis 0,1 Mg.
			deutlich gelb		0,01 bis 0,001
			schwach gelblich		0,0001 bis 0,00001
	C. weder schwarzes Pulver ab, noch wird das Quecksilber irgendwie gefärbt. (0,000 001 Mgrm. und weniger.)				0,000 001 Mgrm. und weniger.

Zur Erleichterung der Ausführung solcher Bestimmungen gebe ich die vorstehende schematische Zusammenstellung der charakteristischsten Metallfärbungen.

Durchführung einiger Schwefelbestimmungen nach der Methode der Metallfärbungen.

Zur Prüfung des Grades von Zuverlässigkeit und Genauigkeit einer derartigen Ermittelung des Schwefelgehaltes wurde folgender Versuch ausgeführt.

Ungefähr 200 Cc. völlig reiner Schwefelkohlenstoff wurden mit einigen Tropfen einer concentrirten Schwefellösung versetzt und der Schwefel einmal nach der neuen Art unter Benutzung der im vorigen Abschnitte mitgetheilten Reactionstabelle und dann direct durch vorsichtiges Abdunsten bestimmt.

Beim Schütteln mit Quecksilber schied sich ziemlich viel schwarzes pulverförmiges Schwefelquecksilber ab, so dass die zu prüfende Flüssigkeit den „schwefelreichen" Lösungen zuzuzählen sein würde. Kupferdraht wurde nach circa $^1/_4$ Minute deutlich gefärbt und war nach weniger als $^1/_3$ Minute ganz schwarz geworden; ein Gleiches war mit einem zweiten, etwas später eingebrachten Drahtstücke der Fall. Dem Schema zufolge musste somit der Schwefelgehalt der geprüften Lösung etwa in der Mitte zwischen 1 Grm. und 0,1 Grm., d. h. bei ungefähr 0,5 Grm. pro Liter liegen.

Als 100 Cc. der Lösung vorsichtig durch Abdestilliren vom Lösungsmittel befreit worden waren, hinterblieben 0,0553 Grm. Schwefel, während nur Spuren desselben im Destillate nachweisbar waren. In Wirklichkeit kamen somit 0,553 Grm. Schwefel auf das Liter, während durch Metallreactionen der Schwefelgehalt zu 0,5 Grm. festgestellt worden war.

Als praktische Beispiele füge ich noch die Untersuchung zweier käuflichen Schwefelkohlenstoffsorten bei.

Die erste Sorte war in der Menge von einigen Centnern von einem englischen Lieferanten bezogen, bei dem

sie ohne besondere Ansprüche auf Reinheit bestellt worden war. Dieser Schwefelkohlenstoff war klar und völlig farblos, jedoch von unangenehmem Geruch, welcher besonders stark sich nach dem Abdunsten auf der Hand zeigte, wobei sich ein ziemlich starkes brennendes Gefühl bemerkbar machte. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade hinterblieben sowohl etwas fester Schwefel, als auch ölige übelriechende Tröpfchen.

Beim Schütteln mit Quecksilber trat sogleich eine intensive Braunfärbung desselben ein, und es schied sich eine geringe Menge pulveriges Schwefelquecksilber ab. Kupfer war selbst nach 15stündigem Stehen noch ganz blank; erst nach 24 Stunden zeigten sich bräunliche Flecke und nach einigen Tagen war der Draht beinahe ganz geschwärzt. Der vorliegende Schwefelkohlenstoff hatte somit einen Schwefelgehalt von 5 bis 10 Mgrm. pro Liter.

Mit demselben Schwefelkohlenstoff wurde noch ein Versuch angestellt, welcher zum Zwecke hatte, in Erfahrung zu bringen, ob und in wie weit die Gegenwart von Wasser die Reaction mit Quecksilber beeinflusst, da bisher ausschliesslich mit völlig wasserfreien Lösungen experimentirt worden war. Zu dem Ende wurde eine in einem kleinen Probefläschchen befindliche Menge des Schwefelkohlenstoffs mit etwas Wasser überschichtet und alsdann mit Quecksilber gehörig durchgeschüttelt. Die Reaction verlief ebenso, wie mit dem trocknen Schwefelkohlenstoff, nur sank jetzt das pulverige Schwefelquecksilber nicht mehr zu Boden, wie früher, sondern blieb an der Grenzfläche des Wassers hängen.

Die zweite in Untersuchung gebrachte Sorte war in der Quantität von einigen Litern als Muster des reinsten im englischen Markte erhältlichen Materials beschafft worden. Dieser Schwefelkohlenstoff war nicht völlig trocken, beim Verdunsten auf der Hand verursachte er kaum ein Brennen und hinterliess nur wenig Geruch. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade hinterblieben ein Geringes mehr Schwefel als vorhin, und ebenso etwas mehr Flüssigkeitströpfchen, die jedoch dieses Mal keinen Senföl-

geruch besassen, sondern einen an Fett erinnernden, so dass das fragliche Produkt wahrscheinlich eine Reinigung über Pflanzenfett erfahren hatte.

Quecksilber wurde unter Ausscheidung einer geringen Menge von Pulver sogleich braungelb gefärbt. Kupfer war nach einer halben Stunde noch blank, nach 15 Stunden jedoch beinahe ganz schwarz. Der Gehalt dieser Sorte an freiem Schwefel beträgt demnach ungefähr 10 Mgrm. pro Liter.

Wie man hieraus ersieht, sind die beiden untersuchten Sorten von käuflichem Schwefelkohlenstoff in Bezug auf ihren Gehalt an freiem Schwefel nur unbedeutend von einander verschieden, dagegen zeigen sie in ihrem Schwefelgehalt einen nennenswerthen Unterschied.

Hiermit schliesse ich meine Mittheilungen über das Verhalten einiger Metalle zu schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff und gehe zur Beschreibung analoger Versuche mit selenhaltigem Schwefelkohlenstoff über.

II. Nachweis des Selens.

Beschaffenheit der Lösungen.

Bei der Bereitung der Selenlösungen von bestimmtem Gehalte wurde in etwas anderer Weise verfahren, als bei der Bereitung der Schwefellösungen.

30,942 Grm. einer Lösung von Selen in reinem Schwefelkohlenstoff, mit einem Selengehalt von genau 9 Mgrm., wurden durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff auf 30 Cc. verdünnt. Von diesen 30 Cc. wurden 10 Cc. in ein zweites Probefläschchen abgegossen, 20 Cc. dagegen zur Reaction zurückbehalten. Die abgegossenen 10 Cc. wurden wiederum auf 30 Cc. verdünnt und so fortgefahren, bis im Ganzen 7 verschieden concentrirte Lösungen erhalten wurden. Zur Erleichterung dieser Arbeit war jedes Fläschchen durch 3 Diamantstriche in 10, 20 und 30 Cc. getheilt. Die folgende Tabelle giebt eine Beschreibung der 7 Lösungen.

Tabelle V.

No. der Lösung.	Farbe der Flüssigkeit.	Selengehalt pro Liter.	Enthält 1 Theil Selen gelöst in	Selenmenge bei der Reaction (in 20 Cc.)
I.	intensiv gelb	300 Mgrm.	4200 Thln.	6 Mgrm.
II.	deutlich gelb	100	12600	2
III.	schwach gelblich	33,3	37800	0,67
IV.	Stich in's Grünliche	11,1	113400	0,22
V.	farblos, scheint jedoch weniger lichtbrechend als reiner CS_2	3,7	340200	0,074
VI.		1,23	1020600	0,0246
VII.	farblos u. stark lichtbrechend	0,41	3061800	0,0082

Verhalten gegen Quecksilber.

Da die Gegenwart des Selens bei den Lösungen I bis III schon durch ihre mehr oder weniger starke Färbung gekennzeichnet war, so wurde die Quecksilberprobe erst von IV ab zur Anwendung gebracht. Es ergaben sich hierbei folgende Reactionen.

Tabelle VI.

No. der Lösung.	Verlauf der Reaction mit Quecksilber.
IV.	Beim Umschütteln bedeckte sich das Quecksilber mit einer intensiv braungelben Haut.
V.	Das Quecksilber wurde deutlich braungelb gefärbt.
VI.	Das Quecksilber wurde nach längerem Schütteln sehr schwach bräunlichgelb gefärbt.
VII.	Das Quecksilber wurde nicht merkbar gefärbt, erschien jedoch im Vergleich mit reinem etwas trübe.

Die Selenlösung II entspricht hinsichtlich ihrer Concentration genau der Schwefellösung III, indem beide 100 Mgrm. im Liter enthalten. Die Selenlösung IV ist etwas stärker, als die gleich bezeichnete S-Lösung, ihr Verhalten zu Quecksilber ist so ziemlich dasselbe. Die Se-Lösung VI enthält etwas über 1 Mgrm. pro Liter und correspondirt somit nahezu mit der S-Lösung V; während jedoch

letztere Quecksilber stark bräunt, verursacht erstere nur eine noch eben bemerkbare Färbung.

Es ist früher erwähnt worden, dass eine S-Lösung, welche ein hunderttausendstel Milligramm Schwefel im Liter enthält, noch eine unverkennbare Färbung des Quecksilbers hervorruft. Die obigen Versuche zeigen, dass bei Selenlösungen die Grenze des Nachweises durch Quecksilber bei circa 1 Mgrm. Selengehalt pro Liter liegt. Dies zeigt deutlich die beträchtlich grössere Empfindlichkeit des Quecksilbers für freien Schwefel im Schwefelkohlenstoff, als für gelöstes Selen.

Verhalten einiger Metalle und Legirungen gegen eine selenreiche Lösung.

Diese Versuche wurden wiederum, wie die früher erwähnten analogen mit Schwefellösungen, hauptsächlich deshalb unternommen, um zu sehen, welche Metalle mit Selenlösungen zusammengebracht werden dürfen, ohne deren Selengehalt zu beeinflussen. Die hierzu verwendete Selenlösung enthielt 220 Mgrm. Selen im Liter und war intensiv gelb gefärbt; sie lieferte folgende Resultate:

Quecksilber wurde intensiv braungelb gefärbt unter gleichzeitiger Abscheidung von schwarzem pulverigem Selenquecksilber. Nach Absetzen der letzteren zeigte sich die Flüssigkeit entfärbt.

Silber, flach geklopftes Korn, blank geschabt, wurde auf der Stelle grauschwarz mit einzelnen sammetschwarzen Flecken. Die Lösung war in der ersten Zeit noch intensiv gefärbt, nach einigen Tagen jedoch farblos.

Kupfer-Draht wurde nach einigen Augenblicken violettbraun und dann schwarz. Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit noch gelb, nach einigen Tagen farblos. Der Draht war beim Herausnehmen mit einer dicken Kruste von Selenkupfer bedeckt.

Zinn in Form eines kleinen Stückchens Blockzinn zeigte nach Verfluss einiger Tage eine Schwärzung der Kanten.

Blei-Blech, blank geschabtes, wurde nach einiger Zeit an den Kanten dunkler gefärbt und war nach 24 Stunden ganz mit violettschwarzem Selenblei bekleidet. Nach mehreren Tagen war das Blei sammetschwarz geworden, die Flüssigkeit aber immer noch gelb gefärbt.

Zink, ein kleines Stück einer gegossenen Platte, hatte noch nach vielen Tagen seine ursprüngliche Farbe und seinen Glanz.

Kupfer-Zink, Messingdraht war nach kurzer Zeit an einzelnen Stellen bräunlich gefärbt, jedoch selbst nach mehreren Tagen nicht ganz überzogen.

Blei-Zinn, Klempnerloth verhielt sich ähnlich wie reines Zinn, indem es erst nach längerer Zeit und ebenfalls nur an den Kanten geschwärzt wurde.

Unter den untersuchten Metallen wirken somit Zink gar nicht und Zinn und Zinnloth nur sehr langsam auf Selenlösungen ein, während die übrigen denselben mehr oder weniger rasch und vollständig Selen entziehen.

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen wurden seiner Zeit einzig und allein zur eigenen Belehrung ausgeführt und waren nicht für die Veröffentlichung bestimmt, nach ihrer Beendigung schien es mir jedoch, dass manche der Resultate, welche sie ergeben haben, und einige der Erfahrungen, die ich bei ihrer Durchführung zu sammeln Gelegenheit fand, auch für weitere Kreise nicht ganz ohne Interesse sein dürften, und dies veranlasste mich, dieselben hier mitzutheilen. In diesem Vorhaben wurde ich noch durch die Thatsache bestärkt, dass das Gebiet der technischen Verwendung des Schwefelkohlenstoffs ein fortwährend sich vergrösserndes ist und in Folge dessen die Ansprüche an seine Reinheit mehr und mehr gesteigerte werden.

Woolwich, im September 1878.

Ueber die Ausscheidung des dem Thierkörper zugeführten Phenols;

von

Dr. **Friedrich Schaffer.**

Aus den Bestimmungen des Herrn Odermatt geht hervor, dass das Phenol relativ ein später auftretendes Produkt der Eiweissfäulniss ist und dass die Bildung des Indols bei der Fäulniss der des Phenols vorangeht. Beide Substanzen aber sind specifische Produkte der Fäulniss. Durch die Einwirkung der Verdauungssäfte auf Eiweiss entstehen sie nach den Untersuchungen von Prof. Nencki nicht. Das im Darme entstandene Indol tritt im Harne als die indigbildende Substanz und das Phenol, nach Baumann, als Phenolätherschwefelsäure: C_6H_5-O-SO_3H auf. Eine vermehrte Indigurie lässt demnach auf eine intensivere Darmfäulniss in ihrem ersten Stadium schliessen, während eine vermehrte Phenolausscheidung anzeigen würde, dass das Eiweiss längere Zeit im Darme verweilt und dort der Fäulniss unterliegt. Um aber aus der Menge des im Harne ausgeschiedenen Phenols die Intensität dieser protrahirten Darmfäulniss beurtheilen zu können, müsste erst festgestellt werden, ob alles in einem bestimmten Zeitraume im Darme befindliche Phenol durch die Nieren als Phenolätherschwefelsäure ausgeschieden wird. Diese Frage könnte leicht durch Fütterung von Thieren mit bestimmten Mengen Phenol und Bestimmung des darauf im Harne ausgeschiedenen Phenols beantwortet werden. Es ist dies Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Zu derartigen Versuchen eignen sich vorzüglich Hunde, schon aus dem Grunde, weil ihr Harn mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, in der Regel keine oder nur minimale Mengen Phenol liefert.

Der von mir benutzte Hund war 20 Kilo schwer und seine tägliche Nahrung bestand in einem halben Pfund frischem Ochsenfleisch, einem Pfund Brod und beliebiger

Menge Wasser. Der Hund war so dressirt, dass er täglich Morgens und Abends seinen Harn in ein untergehaltenes Gefäss entleerte, so dass nicht ein Tropfen verloren ging. Auch war der Hund gewohnt, seinen Koth ebenfalls in ein untergehaltenes Gefäss zu entleeren. Das Phenol wurde dem Hunde in einer 1,5 pro Mille haltigen wässrigen Lösung mit etwas Milch vermischt verabreicht, welche er auch ohne Widerwillen zu sich nahm. Aus je 50 Ccm. dieser Lösung wurden mit Bromwasser bei der ersten Bestimmung 0,2676 Grm. und bei der zweiten Bestimmung 0,2646 Grm. Tribromphenol gefällt.

Somit kommen auf 100 Ccm. 0,5322 Grm. Tribromphenol oder 0,1511 Grm. Phenol.

Die Bestimmung des Phenols im Harne geschah auf folgende Weise: eine abgemessene Menge Harns wurde mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass der Harn etwa 3 % SO_4H_2 enthielt, sodann aus einer tubulirten Retorte so lange destillirt, bis in einer Probe durch Bromwasser keine Trübung entstand. Aus dem Gesammtdestillate wurde das Phenol als Tribromphenol gefällt, auf ein getrocknetes gewogenes Filtrum gebracht, ausgewaschen und sodann im Exsiccator bis zu constantem Gewichte getrocknet.

Zunächst musste festgestellt werden, wie viel von dem gefütterten Phenol im Harne wieder erscheint.

Versuch I.

1. Tag. Der Harn von 24 Stunden vor der Fütterung mit Phenol giebt mit Brom gar keinen Niederschlag.
2. Tag. Der Hund mit 200 Ccm. der Phenollösung = 0,3023 Grm. Phenol gefüttert. Harnmenge 1250 Ccm. (!) Niederschlag von Tribromphenol 0,6568 Grm.
3. Tag. Harnmenge 530 Ccm. Bromniederschlag 0,0074 Grm.
4. Tag. Harnmenge 380 Ccm. Unwägbare Menge $C_6H_2Br_3OH$.
5. Tag. Harnmenge 800 Ccm. Kein $C_6H_2Br_3OH$.

Sämmtliches ausgeschiedene $C_6H_2Br_3OH$ = 0,6697 Grm. = 0,1884 Grm. Phenol oder 62,35 % des gefütterten Phenols. Der am Tage der Phenolfütterung gelassene Koth wurde mit Wasser angerührt, mit verdünnter SO_4H_2

angesäuert und destillirt; im Destillat war kein Phenol nachweisbar.

Versuch II.

1. Tag. Kein Phenol im Harne.
2. Tag. Eingabe von 100 Ccm. der Lösung = 0,1511 Grm. Phenol Harnmenge 750 Ccm. Bromniederschlag 0,3309 Grm. = 0,0989 Grm. Phenol = 62,19 %.
3. Tag. Harnmenge 800 Ccm. Unwägbare Spuren von $C_6H_2Br_3OH$.
4. Tag. Harnmenge 330 Ccm. Kein Phenol im Harne.

Somit ist erwiesen, dass von dem eingegebenen Phenol nur etwas über 60 % als Phenolätherschwefelsäure ausgeschieden wird. Das Deficit ist ein viel zu grosses, um zu der Annahme zu berechtigen, dass es nur durch derartigen physiologischen Versuchen eigene Fehlerquellen verursacht werde, und es fragte sich nun zunächst, was aus der kleineren Hälfte des Phenols im Organismus geworden sei.

Ueber die Oxydationsprodukte des Phenols liegen Angaben von Wichelhaus vor[1]), welcher Phenol mit Chromsäure oxydirte und daraus Phenochinon erhielt. Man konnte daher vermuthen, dass ähnlich wie durch Chromsäure das Phenol auch im Thierkörper oxydirt werde. Da nun nach den Untersuchungen von Baumann und Herter eine grosse Anzahl aromatischer Substanzen dem Thierkörper einverleibt als gepaarte Aetherschwefelsäuren ausgeschieden werden, so konnte man erwarten, dass auch das Oxydationsprodukt des Phenols im Thierkörper als gepaarte SH_2O_4 ausgeschieden wird. Es wäre dies leicht experimentell zu entscheiden. Im Mittel aus mehreren Bestimmungen durfte ich erfahren, wie viel gepaarte Aetherschwefelsäure mein Hund normaler Weise ausscheidet. An dem Tage, wo der Hund Phenol erhielt, müsste die vermehrte gepaarte SH_2O_4 genau dem im Harne ausgeschiedenen Phenol entsprechen. Ein Ueberschuss der gepaarten SH_2O_4 über die normale und über die dem ausgeschiedenen Phenol entsprechende Menge würde andeuten, dass ausser dem Phenol noch eine andere Substanz und zwar

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 248 u. 846.

als gepaarte SH_2O_4 im Harne sich vorfindet. Ich habe daher einen neuen Fütterungsversuch mit Phenol am Hunde ausgeführt und zwar so, dass während der ganzen Versuchszeit sowohl die Schwefelsäure der Salze, als auch die gepaarte nach der Methode von E. Baumann[1]) bestimmt wurde: ich fällte aus je 50 Ccm. des mit Essigsäure angesäuerten Harns durch Zusatz von $BaCl_2$ im Ueberschuss zuerst die SH_2O_4 aus den im Harne vorhandenen Sulfaten, und dann aus dem mit den Waschwassern vereinigten und noch mit etwas verdünnter Salzsäure versetzten Filtrate, das ich auf dem Sandbade bis zum Aufkochen erwärmte, die gepaarte Schwefelsäure als schwefelsaures Barium.

Das Ergebniss ist folgendes:

1. Tag. Harnmenge 440 Ccm.
Das Destillat giebt keinen Niederschlag mit Brom.
SH_2O_4 aus Salzen 1,2244 Grm.
„ gepaart 0,1166 „

2. Tag. Dem Hunde 0,1511 Grm. Phenol gefüttert.
Harnmenge 783 Ccm.
Niederschlag von $C_6H_2Br_3OH$ aus 683 Ccm. Harn = 0,2831 Grm. = 0,0662 Grm. Phenol oder auf die Gesammtmenge des Harns, 783 Ccm., berechnet 0,0759 Grm. Phenol oder 50,23 %.
Schwefelsäurebestimmungen:
a.[2]) SH_2O_4 aus Salzen 1,3219 Grm.
„ gepaart 0,2680 „
b. SH_2O_4 aus Salzen 1,4513 Grm.
„ gepaart 0,2720 „

3. Tag. Harnmenge 530 Ccm.
Unwägbare Spuren von $C_6H_2Br_3OH$.
SH_2O_4 aus Salzen 1,2982 Grm.
„ gepaart 0,1288 „

4. Tag. Harnmenge 300 Ccm.
Kein Phenol im Harne.
SH_2O_4 aus Salzen 1,0975 Grm.
„ gepaart 0,0883 „

---

[1]) Zeitschrift für physiolog. Chemie 1, 71.

[2]) Um die Fehlergrenze bei derartigen Bestimmungen kennen zu lernen, wurden an dem Phenoltage zwei Bestimmungen in je 50 Ccm. Harn ausgeführt.

Subtrahiren wir die Summe der am 1. und 4. Tage (an welchen also kein Phenol im Harne nachweisbar war) von der Summe der im Mittel am 2. Tage und der am 3. Tage ausgeschiedenen gepaarten Schwefelsäure, so finden wir, dass während der Ausscheidung des Phenols 0,1939 Grm. Aetherschwefelsäure mehr ausgeschieden wurden, als dies normaler Weise geschah. Dem ausgeschiedenen Phenol würden 0,0791 Grm. SH_2O_3 entsprechen. Es ergiebt sich also hieraus, dass in der That an dem Tage, wo der Hund Phenol erhielt, mehr gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden wurde, als zur Deckung des im Harne ausgeschiedenen Phenols nothwendig war. Um sicher zu sein, dass dieses Plus von gepaarten Schwefelsäuren nicht Zufälligkeit war, habe ich 2 Tage später dem Hunde von Neuem 0,1511 Grm. Phenol eingegeben und die Schwefelsäuren der Salze, so wie die Aetherschwefelsäuren bestimmt. Da ferner in einer kürzlich publicirten Abhandlung Prof. E. Salkowski [1]) die Vermuthung ausgesprochen hat, dass das Phenol im Thierkörper vielleicht zu Oxalsäure oxydirt werde, so wurde in dieser letzten Versuchsreihe ausserdem noch täglich die Oxalsäure bestimmt. Es geschah dies, weil sich die in den Handbüchern der zoochemischen Analyse empfohlene Bestimmungsmethode nach Schultzen [2]) als unbrauchbar erwies, auf folgende Weise: 100 Ccm. des zuvor durch unbefeuchtetes Filter filtrirten Harnes wurden mit Essigsäure (2—5 Ccm.) angesäuert und mit etwa einem Ccm. einer 10proc. Lösung von essigsaurem Kalk versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde der gefällte oxalsaure Kalk auf gewogenes Filtrum gebracht, mit Wasser bis zum Verschwinden des Cl ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Die minimalen Mengen des in den charakteristischen Krystallformen abgeschiedenen Kalkoxalates waren zu gering, um sie in Kalkcarbonat überzuführen. So ergaben sich auf die 24stündige Harnmenge berechnet die Resulte wie folgt:

---

[1]) Virchow's Archiv f. pathol. Anat. etc. Bd. 73. 1878.

[2]) Reichert u. du Bois-Reymond's Archiv 1869, S. 719.

1. Tag. Harnmenge 340 Ccm.
Kein Phenol im Harne.
SH_2O_4 aus Salzen 1,1935 Grm.
„ gepaart 0,0775 „
Oxalsaurer Kalk 0,0597 „
oder Oxalsäure 0,0367 „

2. Tag. Eingabe von 0,1511 Grm. Phenol.
Harnmenge 590 Ccm.
Niederschlag mit Brom = 0,3929 Grm. = 0,0987 Grm. C_6H_5OH oder 62,01 %.
Schwefelsäurebestimmungen:
a. SH_2O_4 aus Salzen 0,9569 Grm.
„ gepaart 0,2456 „
b. SH_2O_4 aus Salzen 1,0377 „
„ gepaart 0,2298 „
Oxalsaurer Kalk 0,0408 „
oder Oxalsäure 0,0252 „

3. Tag. Harnmenge 875 Ccm.
Bromniederschlag 0,0369 „
(mit dem Phenol des 2. Tages berechnet).
SH_2O_4 aus Salzen 0,9455 Grm.
„ gepaart 0,0964 „
Oxalsaurer Kalk 0,0552 „
oder Oxalsäure 0,0340 „

4. Tag. Harnmenge 240 Ccm.
Unwägbare Spuren Phenol.
SH_2O_4 aus Salzen 1,0767 Grm.
„ gepaart 0,0878 „
Oxalsaurer Kalk 0,0305 „
oder Oxalsäure 0,0188 „

Aus diesen Zahlen geht für die Tage, wo Phenol ausgeschieden wurde, auf gleiche Weise wie oben berechnet, ein Ueberschuss an gepaarter Schwefelsäure von 0,1688 Grm. hervor. Dem im Harne gefundenen Phenol entsprechen 0,0977 Grm. Aetherschwefelsäure; somit haben wir auch hier in Bezug auf die ausgeschiedene gepaarte SH_2O_4 das gleiche Resultat, wie beim vorhergehenden Versuche.

Da nun, wie aus den gefundenen Zahlen ersichtlich, nach Fütterung des Phenols gar keine Vermehrung der Oxalsäure im Harne sich zeigt, so kommen wir zu dem Schlusse, dass noch irgend eine andere aromatische Sub-

stanz als gepaarte Aetherschwefelsäure ausgeschieden werde. Diese Substanz herauszufinden war jedoch vorläufig nicht möglich, namentlich weil dem Hunde keine grösseren Dosen Phenol gegeben werden konnten, ohne bei ihm toxische Zustände zu bewirken.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Die Oxydation des Acetophenons im Thierkörper;

von

M. Nencki.

In dem zehnten Bande der Berliner chemischen Berichte beschreiben die Herren H. Hübner und K. Buchka[1]), sowie L. Claisen[2]) eine von ihnen durch Zersetzung des Cyanbenzoyls erhaltene Säure, welcher Kolbe[3]) mit Recht den Namen: Benzoylcarbonsäure beilegt.

$$\underbrace{C_6H_5CO.CN}_{\text{Cyanbenzoyl.}} + 2H_2O = \underbrace{C_6H_5CO.COOH}_{\text{Benzoylcarbonsäure.}} + H_3N.$$

Unsere Erfahrungen über die Oxydation aromatischer Verbindungen im Thierkörper haben mich auf die Vermuthung gebracht, dass die Benzoylcarbonsäure vielleicht durch Oxydation des Acetophenons im Thierkörper gebildet werde.

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + 3O = C_6H_5\text{-}CO\text{-}CO_2H + H_2O.$$

Allerdings erhielt Popoff[4]) bei der Oxydation des Acetophenons mittelst Chromsäure nur Benzoësäure und Kohlensäure. Doch habe ich erwartet, da die Oxydation

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, 10, 479.
[2]) Daselbst 1877, 10, 429 u. 844.
[3]) Dies. Journ. [2] 16, 29.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 161, 295.

im Thierkörper in schwach alkalischer Lösung und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur vor sich geht, dass die Methylgruppe des Acetophenons nur zu Carboxyl oxydirt werde, ohne Abspaltung von Kohlensäure; auch konnte man erwarten, dass die entstandene Benzoylcarbonsäure im Thierkörper mit Glykokoll sich verbinden und so vor weiterer Zersetzung geschützt werde. Der Versuch hat nun gezeigt, dass diese Vermuthung nicht richtig war. Acetophenon wird ähnlich wie durch Chromsäure im Thierkörper glatt zu Benzoësäure und Kohlensäure gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH_3 + O_4 = C_6H_5.CO_2H + CO_2 + H_2O$$

oxydirt.

Ein Hund, 20 Kilo schwer, erhielt mit seiner gewöhnlichen Nahrung, aus Fleisch und Brod bestehend, 2 Grm. reines (Siedepunkt 198° bei 718 Mm. Barst.) Acetophenon. Die Substanz erzeugte bei dem Hunde allem Anscheine nach heftige Leibschmerzen, worauf nach Acetophenon riechende Darmentleerungen stattfanden. Ein Theil davon entging also wahrscheinlich der Resorption. Der nach der Eingabe innerhalb 24 Stunden gelassene Harn wurde auf dem Wasserbade verdunstet, der syrupige Rückstand nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess einen syrupigen Rückstand, der bald krystallinisch erstarrte. Die Krystalle, mikroskopisch untersucht, erwiesen sich als aus für die Hippursäure charakteristischen klinorhombischen Prismen bestehend.

Ich erhielt über ein Gramm des Rohproduktes. Durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser wurde die Säure bald rein und weiss erhalten. Sie war stickstoffhaltig und eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab mit der Formel der Hippursäure übereinstimmende Zahlen.

Ueber die unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen;

von

Ernst von Meyer.

Horstmann[1]) hat neuerdings die unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht, nachdem zuerst Bunsen vor 25 Jahren dasselbe Problem behandelt hatte und zu merkwürdigen Resultaten gelangt war. Dieser fand bei Anwendung constanter Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische und bei Variirung der Kohlenoxydmengen sprungweise Aenderungen des Verhältnisses, in welchem die verbrannten Gase zu einander stehen, derart, dass sich das jeweilige molekulare Verhältniss von Kohlensäure zu Wasserdampf in einfachen ganzen Zahlen ausdrücken lässt. — Durch einige Versuchsreihen[2]) glaubte ich diese von Bunsen beobachtete Gesetzmässigkeit bestätigen zu können. Horstmann ist nun durch mehrere, aus einer grossen Zahl von Einzelbeobachtungen bestehende Versuchsreihen zu dem Ergebniss geführt worden, dass jenes Verhältniss der verbrannten Gase kein sprungweise wechselndes ist.

Nachdem ich nun selbst einige weitere Versuche zu meiner Belehrung angestellt habe, bin ich zu dem Schluss gekommen, dass der Vorwurf Horstmann's, „meine Arbeit enthalte keine zusammenhängende Reihe von Versuchen, welche die Constanz des fraglichen Verhältnisses über eine gewisse Beobachtungsstrecke deutlich erkennen lasse", berechtigt ist. Weil meine Versuche, sowie die Bunsen's fragmentarisch geblieben sind, sind die aus denselben gezogenen Schlüsse nicht zutreffend gewesen.

Bunsen[3]) hat seine Versuche unter wenig geänderten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **190**, 228.

[2]) Dies. Journ. [2] **10**, 276 ff.

[3]) Gasometr. Methoden, 2. Aufl. S. 353.

Bedingungen wiederholt und ist zu dem Ergebniss gelangt, dass bei stetig abnehmendem Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches das Verhältniss zwischen Wasserdampf und Kohlensäure nicht sprungweise, sondern stetig wächst. Bunsen nimmt an, dass das Statthaben der von ihm beobachteten einfachen Verhältnisse in einem Zusammentreffen zufälliger Umstände zu suchen ist.

Die folgenden, von mir mit feuchten Gasen ausgeführten Versuche zeigen, dass sich wohl die Verhältnisse von Wasserdampf zu Kohlensäure ganzen Zahlen nähern; aus den Versuchen geht aber auch mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass von einer sprungweisen Aenderung oder einer längeren Constanz jener Verhältnisse nichts zu merken ist.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff zum Ausgangspunkt gewählt, und in diesem Gemenge der Gehalt an Wasserstoff durch Zulassen kleiner Quantitäten dieses Gases vermehrt, so dass also das Verhältniss von Kohlenoxyd zu Sauerstoff constant blieb. Das ursprüngliche Gemisch enthielt in 100 Vol. 16,63 Vol. Sauerstoff, 52,43 Vol. Kohlenoxyd und 30,94 Vol. Wasserstoff. Im Folgenden sind die Verbrennungsresultate kurz so zusammengestellt, dass die Zusammensetzung der untersuchten Gemische auf 10 Vol. Sauerstoff berechnet ist; in der letzten Columne findet sich das Verhältniss der verbrannten Gase.

Zusammensetzung der Gasgemenge:

	Sauerstoff.	Kohlenoxyd.	Wasserstoff.	Quotient H:CO.
Vers. 1.	10	31,53	18,60	1,321
— 2.	10	31,53	21,80	1,562
— 3.	10	31,53	21,90	1,820
— 4.	10	31,53	23,46	1,900
— 5.	10	31,53	26,80	2,544

Die Quotienten der letzten Columne lassen sich zwar innerhalb der Versuchsfehlergrenzen auf ganze Zahlen abrunden, doch lässt sich aus den gefundenen Werthen nicht der Schluss ziehen, dass über eine gewisse Beobachtungsstrecke hinaus das Verhältniss der verbrannten Gase con-

stant bleibt. — Eine zweite, in ähnlicher Weise ausgeführte Versuchsreihe führte zu einem gleichen Resultat.

Nachdem Horstmann durch seine Versuche gezeigt hatte, dass das Verhältniss der zur Verbrennung gelangten Gase sich erheblich ändert, je nachdem dieselben feucht oder trocken verpufft werden, konnte die Frage aufgeworfen werden, ob nicht auch Wasser, welches in flüssiger Form und in wechselnder Menge vorhanden war, auf jenes Verhältniss influiren könne. Zu den folgenden Versuchen wurde ein Gasgemisch angewandt, welches in 100 Vol. 14,1 Vol. Sauerstoff enthielt; die übrigen 85,9 Vol. waren Kohlenoxyd und Wasserstoff, letzterer im Ueberschuss.

	Verhältn. H:CO
Vers. I. An der Eudiometerwand 1 linsengrosser Wassertropfen	4,294
„ II. Etwa die doppelte Menge Wasser	4,212
„ III. An den Wänden des Eudiometers reichlich Wasser.	4,212

Nach diesen Zahlen übt das in flüssiger Form vorhandene Wasser keinen merklichen Einfluss auf den Verbrennungsprocess aus. Der etwas zu hoch gefundene Quotient des Vers. I wird mit denen der Vers. II und III zu vollständiger Uebereinstimmung gebracht, wenn man einen geringen Versuchsfehler zulässt. Bei Vers. I wurden nämlich als verbrannt gefunden: 14,73 Vol. H und 3,43 Vol. CO. Nimmt man an, dass der letztere Werth um $^{7}/_{100}$ Vol. zu gering ausgefallen ist, so resultirt das Verhältniss 4,210.

Endlich habe ich einige Versuchsreihen über den Einfluss des Stickstoffs auf das Verhältniss des verbrennenden Wasserstoffs und Kohlenoxyds angestellt. Die frühere Beobachtung[1]), dass durch Zusatz von Stickstoff mehr Kohlenoxyd, weniger Wasserstoff verbrennen, wurde in vollstem Umfange bestätigt. Es sei hier nur eine Versuchsreihe im Auszug mitgetheilt. Das ursprüngliche Gemisch enthielt in 100 Vol. 16,20 Vol. O, 55,75 CO und 28,05 H.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 10, 289.

	Zusammensetzung der Gemische.				
	O	CO	H	N	Verhältn. H : CO.
Vers. 1.	16,20	55,75	28,05	0	1,256
„ 2.	16,20	55,75	28,05	29,14	1,171
„ 3.	16,20	55,75	28,05	33,18	1,164
„ 4.	16,20	55,75	28,05	60,45	1,006

Auch bei dieser Versuchsreihe, sowie bei zwei anderen, konnte eine Constanz des Verhältnisses der verbrennenden Gase nicht mit der nöthigen Sicherheit ermittelt werden, wenn auch die gefundenen Quotienten sich leicht in einfachen ganzen Zahlen ausdrücken lassen: Vers. 1. 5 : 4 = 1,25. Vers. 2 und 3. 7 : 6 = 1,166, und Vers. 4. 1 : 1. — Hier liegt jedenfalls ein merkwürdiges Zusammentreffen zufälliger Umstände vor.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, October 1878.

Ueber Brommethyl und Brommethylhydrat;

von

Dr. N. F. Merrill.

Das Brommethyl wurde zuerst von Pierre[1]) im Jahre 1864 durch Einwirkung von Brom und gewöhnlichem Phosphor auf Methylalkohol dargestellt. Pierre fand den Siedepunkt der Verbindung bei + 13°[2]) und das specifische Gewicht = 1,664 bei 0°.

Später beobachtete Bunsen[3]), dass Brommethyl als Produkt der Zersetzung des kakodylsauren Kakodylsuperbromids auftritt, und sich schon einige Grade unter 17° in ein dünnflüssiges durchsichtiges Liquidum verwandelt.

Mit der Darstellung einer grösseren Menge von Brommethyl beschäftigt, versuchte ich, die Verbindung mittelst

1) Ann. chim. phys. [3] 15, 325.
2) Compt. rend. 75, 1440.
3) Ann. Chem. Pharm. 46, 44.

amorphen Phosphors statt des gewöhnlichen zu gewinnen, da mir Pierre's Methode keine gute Ausbeute geliefert hatte. Meine Versuche ergaben, dass bei Anwendung von rothem Phosphor die Menge des entstehenden Brommethyls eine relativ grössere ist, und dass dieses Verfahren, auch der leichteren Ausführbarkeit wegen, den Vorzug verdient.

In eine geräumige, durch Eiwasser kalt gehaltene und mit Rückflusskühler verbundene Retorte werden 133 Grm. amorphen Phosphors nebst 800 Grm. Methylalkohol gegeben und mittelst eines Tropftrichters allmählich 800 Grm. Brom zugefügt. Das nach Ablauf einiger Stunden durch gelindes Erhitzen in die mit einer Kältemischung umgebene Vorlage Uebergehende wird mit alkalischem Wasser gewaschen, darauf durch etwa vierundzwanzigstündiges Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und destillirt. Wenn bei der oben besprochenen Behandlung des Produktes mit alkalischem Wasser sich eine feste, weisse Masse ausscheidet (Brommethylhydrat, siehe unten), so braucht man dieselbe nur gelinde zu erwärmen, um das zur Bildung des Hydrates aufgenommene Brommethyl wieder zu gewinnen.

Zu meinem Befremden siedete diese Substanz nicht, wie das von Pierre beschriebene Produkt, bei + 13°, sondern bei + 4,5° bis 5,5°. Das Destillat ging ganz constant bei + 4,5° über (unter einem Druck von 757,6 Mm.). Auch das mit Hülfe der Mohr'schen Wage bestimmte specifische Gewicht = 1,732 bei 0° (Wasser von 0° = 1) weicht nicht unerheblich von Pierre's Angabe (1,664) ab. Dieser Verschiedenheit wegen wiederholte ich meine Versuche[1]) mehrmals sorgfältig, nachdem durch Analyse und Dampfdichtebestimmung die Reinheit der Substanz erwiesen war.

Analyse:

I. 1,0610 Grm. Substanzgaben (nach Carius) 2,0896 Grm. AgBr = 0,88912 Grm. Br.

---

[1]) Das zur Bestimmung des Siedepunktes verwendete Thermometer zeigte Zehntelgrade an und war auf seine Richtigkeit mit Sorgfalt geprüft. Die Thermometerkugel tauchte in die Flüssigkeit, in welcher sich eine Platinspirale befand, ein.

II 0,9522 Grm. Substanz, mit CuO, chroms. Blei und metall. Kupfer verbrannt, erzeugten 0,4454 Grm. CO_2 und 0,2814 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C=12	12,63	—	12,75
H_3=3	3,16	—	3,28
Br=80	84,21	83,80	—
	95	100,00	

Zwei nach Hofmann's Methode ausgeführte Bestimmungen der Dampfdichte lieferten folgende Zahlen:

	I.	II.
Substanz	0,2448 Grm.	0,2454 Grm.
Beobacht. Vol.	150,5 Cc.	149,4 Cc.
Temp. des Bades	100°.	100°.
Temp. des Zimmers	19,5°.	19,4°.
Barometerstand	748,8 Mm.	748,5 Mm.
Quecksilbersäule im Dampfmantel	252,5 Mm.	252,1 Mm.
Quecksilbersäule unterhalb d. Dampfmantels	97 Mm.	97 Mm.
Spannung der Quecksilberdämpfe bei 100°	0,75 Mm.	0,75 Mm.

Hieraus ergiebt sich das Moleculargewicht der Substanz:

Gefunden. I.	II.	Berechnet.
94,03	94,96	95

Das so gewonnene reine Brommethyl bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem, ein wenig an Chloroform erinnernden Geruch und brennendem Geschmack. Wird eine Flamme dem Brommethylgase genähert, so verbrennt dasselbe mit grünlichbrauner, schwach russender Flamme unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff. Entfernt man die Flamme, so erlischt das Gas sogleich. Flüssiges Brommethyl ist mit Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mischbar. Durch Abkühlen bis zu — 20° wird die reine Verbindung nicht verändert, die wasserhaltige Substanz jedoch trübt sich deutlich.

Um die Eigenschaften des mittelst gewöhnlichen Phosphors dargestellten Produktes mit denjenigen der oben

beschriebenen, mit rothem Phosphor gewonnenen Verbindung zu vergleichen, bezog ich von F. A. Kahlbaum in Berlin ein Präparat, welches wesentlich nach Pierre's Verfahren dargestellt war. Ich liess dasselbe zwei Tage lang mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung und fand darauf den Siedepunkt (wie oben angegeben bestimmt) bei + 4,6° bis 5,5° (Barometerstand = 751 Mm.), das spec. Gew. = 1,7116 bei 0°.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass das von Pierre untersuchte Produkt noch etwas Wasser enthalten hat und deshalb höheren Siedepunkt und geringeres spec. Gew. besass. Der mit einer kleinen Probe ausgeführte Versuch ergab, dass mit einigen Tropfen Wasser versetztes Brommethyl in der That um einige Grade höher siedet, als die reine Substanz.

In kälterer Jahreszeit beabsichtige ich, auf die experimentelle Prüfung dieser Frage zurückzukommen. Auch die Aenderung des spec. Gewichtes des Brommethyls, durch Beimengung kleiner Quantitäten von Wasser, soll durch genauere Versuche festgestellt werden.

Brommethylhydrat.

Wird stark abgekühltes Brommethyl in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine weisse krystallinische Masse aus, welche man auf den ersten Blick für Eis zu halten geneigt hat. Der Umstand jedoch, dass die Substanz noch über + 4° längere Zeit fest bleibt, ohne sich im Geringsten zu verändern, zeigt alsbald, dass Eis nicht die Ursache der Krystallisation sein kann.

Führt man der festen Masse allmählich Wärme zu, so beginnt bei nahezu + 5° eine Gasentwicklung, welche mit steigender Temperatur zunimmt und bei ungefähr + 12° ihr Ende erreicht. In einem Falle ist es gelungen, in Wasser von + 8° bis zu 15° steigender Temperatur kleine Flocken fast eine Stunde lang zu erhalten.

Alles dieses deutet darauf hin, dass man es hier mit einer Verbindung von Brommethyl und Wasser zu thun

hat. Ein Hydrat des Chlormethyls wurde schon vor längerer Zeit von Baeyer[1]) beschrieben, jedoch nicht genauer untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass beide Verbindungen, welche in ihren äusseren Eigenschaften den Hydraten von Chlor und Brom sehr ähnlich sind, analoge Zusammensetzung haben.

Das aus dem Brommethylhydrat, von etwa $+5^0$ an, übergehende Gas ist durch seine charakteristischen Eigenschaften leicht erkennbar; nach beendigter Gasentwicklung bleibt reines Wasser zurück, welches bei rascher Zersetzung der Verbindung, in Folge der Verdunstungskälte, gefriert. Bemerkenswerth ist, dass die Gegenwart einer sehr kleinen Menge Kalihydrat die Bildung des Hydrates zu beschleunigen scheint.

Da in der gegenwärtigen warmen Jahreszeit die Handhabung eines Körpers, der sich bei einer so niedrigen Temperatur zersetzt, äusserst schwierig ist, so konnte die Zusammensetzung des Brommethylhydrates nur annähernd ermittelt werden.

In einer gewogenen Glasröhre von 10 Cm. Länge und 2 Cm. Weite, welche an beiden Enden durch gut eingeschliffene Glashähne verschlossen werden konnte, wurde abgekühltes Brommethyl mit Wasser vermischt. Nachdem ein grosser Theil des Röhreninhalts erstarrt und die Temperatur des Gefässes auf einige Grade über 0^0 gestiegen war, wurde alles flüssig Gebliebene mit Hülfe der Luftpumpe abgesogen. Aus der nun wieder gewogenen Röhre strömte beim Oeffnen eines der beiden Hähne durch gelindes Erwärmen das Brommethylgas aus; es wurde über Chlorcalcium geleitet und in einer Röhre über Quecksilber aufgefangen.

I. 2,557 Grm. Substanz gaben 124,85 Cc. (auf 0^0, 760 Mm. reducirt) trocknes Gas = 0,520 Grm. CH_3Br.

II. 4,177 Grm. Substanz gaben 210,88 Cc. trocknes Gas = 0,894 Grm. CH_3Br.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 103, 181.

Die Resultate dieser Versuche entsprechen annähernd der Formel: $CH_3Br + 20$ aq., welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
CH_3Br	20,88 %	20,67 %	21,41 %

Diese Zahlen können jedoch kein grosses Vertrauen beanspruchen, da die Substanz möglicherweise etwas Eis beigemengt enthielt.

Im Laufe des kommenden Winters hoffe ich diesen Gegenstand wieder aufnehmen zu können, um die Zusammensetzung des Brommethylhydrates, wenn möglich, mit Sicherheit festzustellen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Juli 1878.

Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel;

von

Oscar Loew.

Die rasche Oxydation des Kupfers durch gasförmigen Sauerstoff beim Contact mit Ammoniak gewinnt dadurch noch ein erhöhtes Interesse, dass ein Theil des Ammoniaks hierbei in salpetrige Säure übergeht. Nach Berthelot[1]) nimmt das Metall genau doppelt soviel Sauerstoff auf, als das Ammoniak. Schönbein beobachtete diese Nitritbildung auch bei Berührung von Kupferoxydulammoniak mit Luft und beim „langsamen Auflösen von Kupferoxydhydrat in Ammoniak bei Luftzutritt" und schliesst hieraus, dass „das Kupfer im metallischen wie oxydirten Zustande die Fähigkeit besitze, den Sauerstoff zur Nitrification zu veranlassen[2])". Hiermit ist jedoch nur eine Umschreibung, aber keine Erklärung geliefert.

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 1, 384.

[2]) Dies. Journ. 82 u. 84.

Dass eine Auflösung von blauem Kupferoxydhydrat in concentrirter Ammoniakflüssigkeit schon nach halbstündigem Erwärmen in einer geräumigen lufthaltigen Flasche — also auch ohne den Vorgang des „langsamen Auflösens" — eine reichliche Menge salpetrige Säure bildet, davon kann man sich durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Einhängen eines mit Jodkaliumkleister bestrichenen Papierstreifen sofort überzeugen. Diese Nitritbildung sowohl, als auch die erwähnte Beziehung zwischen den Mengen des gebildeten Kupferoxyds und der salpetrigen Säure beim Behandeln metallischen Kupfers mit Ammoniak kann dadurch erklärt werden, dass intermediär höhere Oxyde des Kupfers entstehen, welche sofort wieder einen Theil des Sauerstoffs an das Ammoniak abgeben. Die Berthelot'sche Beobachtung kann dann durch folgende Gleichung interpretirt werden:

$$3\,Cu_2O_3 + H_3N = 6\,CuO + NO_3H + H_2O.$$

Ammoniak veranlasst sogar noch in manchen Salzen das Kupfer zur Sauerstoffaufnahme; so bildet letzteres bald eine beträchtliche Menge eines Doppelsalzes von Kupferchlorid und Salmiak, wenn es mit Salmiaklösung benetzt wird. Salpetrige Säure entsteht hierbei nicht. Dieselbe kann ebensowenig beobachtet werden, wenn schwefelsaures Kupferoxyd, in überschüssigem Ammoniak gelöst, bei mässiger Wärme mit Luft geschüttelt wird. Hier ist es offenbar die Gegenwart der an das Kupfer angelagerten electronegativen Gruppe SO_4, welche der Neigung zur intermediären Bildung höherer Oxyde zuvorkommt; denn wird etwas Kalilauge zur ammoniakalischen Lösung des Kupfervitriols gesetzt, so ist sofort die Bedingung zur Nitritbildung gegeben. Wie das Kupfer bei Anwesenheit gewisser Ammoniakverbindungen zur Sauerstoffaufnahme bewogen wird, so kann andererseits Ammoniak auch gewisse Verbindungen des Metalls hierzu veranlassen; so wird frisch gefälltes Schwefelkupfer sehr rasch gelöst unter Bildung von schwefliger und Schwefelsäure. — Jene Nitritbildung leitete mich zur Vermuthung, dass das Kupferoxyd-Ammoniak manchen Körpern gegenüber als Oxy-

dationsmittel fungiren könne, und dieses ist in der That der Fall. So wird z. B. unterschwefligsaures Natron, in diesem Reagens[1]) gelöst (1 Grm. auf etwa 100 Cc.), beim Schütteln mit Luft rasch in Sulfat übergeführt und organische Körper, besonders stickstoffhaltige, erleiden weitgehende Veränderungen.

1 Grm. Harnsäure wurde mit zur Bildung des neutralen Salzes hinreichender Menge Kalilauge versetzt und mit 100 Cc. Kupferoxydammoniak mehrere Tage in einem Kolben unter gelindem Erwärmen mit öfters erneuter Luft geschüttelt, die eingeengte Flüssigkeit mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt (eine saure Reaction muss wegen des gebildeten Nitrits auf das sorgfältigste vermieden werden), und nach dem Verdunsten zur Trockne mit Alkohol ausgezogen. Der beim Verdunsten des Alkohols erhaltene krystallinische Rückstand wurde mit salpetersaurem Quecksilberoxyd unter Zusatz kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat lieferte beim Verdunsten reinen Harnstoff. Der im Alkohol unlöslich gebliebene Theil enthielt eine erhebliche Menge Oxalsäure.

1 Grm. Kreatin, mit 50 Cc. Kupferoxydammoniak auf ähnliche Weise behandelt, lieferte nach dem Verdunsten der Flüssigkeit ein alkoholisches Extract, welches keinen Harnstoff, wohl aber eine mit Goldchlorid prachtvolle Nadeln gebende Verbindung enthielt — wahrscheinlich Methylguanidin, das auch ein Product der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin ist. Der in Alkohol unlösliche Theil, in Ammoniak gelöst, gab starke Reaction auf Oxalsäure und bestand zum grossen Theile aus oxalsaurem Kupferoxyd. — Glycocoll und Asparagin werden angegriffen unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure.

Auch auf Eiweiss versuchte ich das Reagens wirken

---

[1]) Das zu den folgenden Versuchen dienende, aus blauem feinvertheiltem Kupferoxydhydrat und concentrirter Ammoniakflüssigkeit bereitete Präparat enthielt 1,8 pCt. CuO und besass energische Lösungsfähigkeit für Cellulose.

zu lassen, da ich einige Hoffnung, dasselbe in Harnstoff überzuführen, daran knüpfte. 5 Grm. trocknes Albumin wurden in einem sehr geräumigen Kolben mit 100 Cc. Kupferoxyd-Ammoniakflüssigkeit übergossen und nach erfolgter Lösung unter öfterem Durchleiten von Luft 24 Stunden lang auf 50—55° erwärmt. Der grössere Theil der hierbei entstehenden Producte besteht aus amorphen und syrupösen Körpern, welche keinerlei Proteinreactionen mehr geben und wahrscheinlich bei fortgesetzter Behandlung eine weitere Oxydation erleiden würden. Nach Versetzen der bläulich grünen Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kalilauge und Eindampfen wurde mit heissem Weingeist das salpetrigsaure Kali (mit einem Theile der organischen Körper) entfernt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die filtrirte Lösung gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Abfiltriren der hierbei ausgeschiedenen gelben Flocken starke Reactionen auf Schwefelsäure und Oxalsäure [1]). Von Harnstoff war in dem erwähnten alkoholischen Auszug keine Spur vorhanden. Wenn man die Thatsache, dass Eiweiss durch keinerlei Oxydationsmittel in Harnstoff übergeführt werden kann, mit der von Salomon [2]) neuerdings gemachten Beobachtung, dass bei der Eiweissverdauung durch Pankreas Sarkin als Spaltungsproduct auftritt, zusammenhält, so wird man der Voit'schen Ansicht, dass Eiweiss auch in der thierischen Zelle nie direct zu Harnstoff oxydirt werde, sondern vor dem Auftreten des letzteren weitgehende Spaltungen, sei es durch Zellenthätigkeit, sei es durch ungeformte Fermente erfahre, eine hohe Bedeutung zuerkennen müssen.

Ausser einer Lösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak prüfte ich noch eine mit Kali versetzte Lösung von Cuprammonsulfat in Ammoniak auf oxydirende Wirkungen.

---

[1]) Oxalsäure erhielt ich auch beim längeren Stehenlassen einer mit Kupferspähnen in Berührung befindlichen Lösung von Eiweis in Ammoniakflüssigkeit. Zeitschrift f. Biologie II, 1878. Aehnlich wie Eiweiss verhält sich Pepton.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878.

Eiweiss wird in dieser Mischung langsam oxydirt, wie das stetig sich verringernde Coagulum andeutet, welches Salpetersäure hervorbringt, doch bleibt die Energie der Wirkung hinter der des reinen Präparats zurück.

Die allmähliche Veränderung der Fehling'schen Lösung ist ohne Zweifel ebenfalls auf eine Sauerstoffabsorption, resp. Oxydation der Weinsäure zurückzuführen; man beobachtete, dass sie um so eher verdirbt, je mehr Luft das Gefäss enthält und dass sie in vollgefüllten Gläsern auf lange Zeit unverändert bleibt. Versetzt man selbst reducirende Lösung mit Schwefelsäure, so lässt sich mit Aether-Alkohol eine stark reducirende Substanz in geringer Menge ausziehen. — Der Umstand, dass das Kupferoxydammoniak nicht unbegrenzte Mengen organischer Körper zu oxydiren vermag, beruht auf der Thatsache, dass die Bildung von Säuren die Sauerstoff absorbirende Eigenschaft auch wenn das Ammoniak noch so sehr vorherrscht aufhebt, oder wenigstens bedeutend vermindert. Oben wurde bereits erwähnt, dass ammoniakalische Cuprammonsulfatlösung ohne Kalizusatz keine salpetrige Säure bildet. Hätten wir keine Kenntniss von den höheren Oxyden des Kupfers, so erschienen jene Wirkungen ebenso mysteriös wie beim Platinmohr und würden zu den katalytischen Erscheinungen gerechnet. Ein directer Nachweiss ihrer intermediären Bildung ist mir zwar nicht gelungen,[1]) indess dürfte mein sich auf dieselbe stützender Erklärungsversuch[2]) wohl kaum Anstoss erregen.

---

[1]) Als ich am Boden eines geräumigen Gefässes eine dünne Schicht Kupferoxydamoniak 3 Tage lang sich selbst überliess, erhielt ich auf Zusatz von Schwefelsäure einen deutlichen Ozongeruch, was mir auf die Existenz eines Superoxyds in der Lösung zu deuten schien.

[2]) Bei manchen, sehr leicht der Oxydation zugänglichen Körpern, wird jene Wirkung wahrscheinlich noch durch die Neigung des Kupferoxyds in Oxydul überzugehen, unterstützt; diess scheint besonders bei den an Hydroxylen relativ reichen Körpern der Fall zu sein. —

Ueber die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch Alkalien;

von

E. Drechsel.

In seiner ausgezeichneten Arbeit: „Ueber das Verhalden Wassesstoffsuperoxydes zu den Alkalien[1])“ giebt E. Schöne eine Erklärung der sog. katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch Alkalien, nach welcher dieselbe als das Resultat einer Reihe auf einander folgender und sich regelmässig wiederholender Reactionen zu betrachten ist. Folgende Gleichungen (l. c. S. 295) geben ein Bild dieser Zersetzungen:

I. $2ROH + 3H_2O_2 = R_2H_4O_6 + 2H_2O$
II. $R_2H_4O_6 = R_2O_4 + 2H_2O$
III. $R_2O_4 = R_2O_2 + O_2$ (in Berührung mit Wasser)
IV. $R_2O_2 + 2H_2O_2 = R_2H_4O_6$
V. $3R_2O_2 + 2H_2O = R_2O_4 + 4ROH$
VI. $3R_2O_2 + 4H_2O = R_2H_4O_6 + 4ROH$.

Die Versuche Schöne's lassen nun zwar keinen Zweifel darüber aufkommen, dass die weitaus grösste Menge des H_2O_2 oder R_2O_2 wirklich in der angegebenen Art und Weise zersetzt wird, indessen geht aus obigen Gleichungen unzweifelhaft hervor, dass dies durchaus nicht mit der ganzen Menge der Fall sein kann. Schöne nimmt an, dass das in III entstehende R_2O_2 sich mit noch vorhandenem H_2O_2 nach IV verbinde, worauf der Kreislauf mit II von neuem beginne, „bis endlich das letztere (H_2O_2) vollständig verschwunden ist“. Wenn alsdann alles vorhandene H_2O_2 verbraucht sei, bleibe nach III noch R_2O_2 zurück, welches nach V oder VI zerlegt werde, worauf der Kreislauf mit III oder II wieder beginne, „bis schliesslich auch hier nur Metallhydrat in der Flüssigkeit bleibt“. Identische Ansichten finden sich auch auf S. 288 entwickelt.

Betrachtet man die mitgetheilten Gleichungen näher, so bemerkt man, dass nicht nur auf der linken, sondern auch ausnahmslos auf der rechten Seite derselben ein Tetroxyd oder Superoxyd vorkömmt, welcher Umstand eben beweist, dass unmöglich alles vorhandene Superoxyd bei diesen Reactionen zerstört werden kann. In IV werden zur Neubildung der Verbindung $R_2H_4O_6$ zwei Moleküle H_2O_2 erfordert; wenn demnach die Anzahl der ursprüng-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 193, 241 sqq. —

lich vorhandenen Moleküle H_2O_2 eine gerade war, so werden nach und nach alle verbraucht; war sie aber eine ungerade, so muss schliesslich ein Molekül übrig bleiben, welches selbstverständlich nach IV nicht verbraucht werden kann, da zu dieser Reaction eben zwei Moleküle nöthig sind. Ebenso verlangen die Gleichungen V und VI stets drei Moleküle R_2O_2, und wenn schliesslich gerade noch 3 R_2O_2 vorhanden sind, so geben diese doch nach V oder VI und II und III wieder 1 R_2O_2, welches sich als einzelnes Molekül eben nicht nach V oder VI zersetzen kann.

Ueber das weitere Schicksal dieser übrigbleibenden 1 oder 2 Moleküle H_2O_2, resp. R_2O_2 lassen sich nur Vermuthungen aufstellen, da wir natürlich völlig ausser Stande sind, dieselben in der Reactionsflüssigkeit direct nachzuweisen — sind sie darin doch in mehr als billionenfacher Verdünnung enthalten. Trotzdem ist an ihrer Anwesenheit nicht zu zweifeln, wenn man nicht annehmen will, dass neben den durch obige Gleichungen ausgedrückten Reactionen noch eine andere verläuft, der sie zum Opfer fallen — einer solchen Annahme sind aber Schöne's Versuche durchaus nicht günstig. Bleiben also jene einzelnen Moleküle bestehen, so müssen sie auch unter bestimmten Verhältnissen eine chemische Wirkung ausüben können, und dieser Umstand ist von grosser Bedeutung. Wir brauchen nur einen Blick auf die Gleichungen IV, II und III zu werfen, um uns zu überzeugen, dass ein einziges Molekül K_2O_2, also eine für uns vollkommen unauffindbare Menge, hinreicht, um eine beliebig grosse Anzahl Moleküle H_2O_2 nach und nach zu zersetzen; da nun bekanntlich Wasser aus Glas stets etwas Alkali, wenn auch nur unreizbare Spuren auszieht, so liegt hierin jedenfalls der Grund, warum sich auch ganz reines H_2O_2 in Glasgefässen allmählich zersetzt. Und wie in diesem wird es sich auch in anderen Fällen verhalten, wo wir bis jetzt noch keine Vorstellung haben, warum die beobachtete Zersetzung eines leicht veränderlichen Körpers erfolgt; wir werden aber durch das eingehende Studium aller Reactionen solcher Verbindungen vielleicht finden, dass winzige, durchaus nicht mehr nachweisbare Mengen einer anderen Substanz genügen, um einen Kreisprocess einzuleiten, der schliesslich die Zersetzung der gesammten Menge der fraglichen Verbindung herbeiführt. Dass aber eine solche Wirkung der gewisser Fermente ganz ähnlich ist, liegt auf der Hand.

Ueber einige neue Platinverbindungen: die Knallplatine;

von

Ernst von Meyer.

Obwohl das Gebiet der stickstoffhaltigen Platinverbindungen, der sogen. Platinbasen, durch die bis in die neueste Zeit reichenden Untersuchungen ausgezeichneter Forscher vollständig abgebaut zu sein scheint, so kann doch das Vorhandensein von Lücken innerhalb dieser interessanten Körperclasse nicht in Abrede gestellt werden. Die am längsten bekannten und am besten untersuchten Verbindungen dieser Art enthalten im Molekül ein Atom Platin mit zwei resp. vier Atomen Stickstoff verbunden; Repräsentanten dieser Gattungen sind die beiden Chlorverbindungen von der Zusammensetzung: $Pt(NH_3)_2Cl_2$ und $Pt(NH_3)_4Cl_2$.

Im Folgenden sind Verbindungen beschrieben, welche aus dem Platinchlorid-Chlorammonium, $PtCl_4.(NH_4Cl)_2$, durch Zersetzung mit Kalilauge hervorgehen. In diesen, durch ihr ganzes Verhalten merkwürdigen Körpern, welche mit dem Collectivnamen: Knallplatine bezeichnet werden sollen, besteht das constante Atomverhältniss von Platin zu Stickstoff = 1 : 1.

Verbindungen von derartiger Zusammensetzung sind bislang noch nicht untersucht. In Abhandlungen aus den ersten Decennien unseres Jahrhunderts finden sich einige spärliche Angaben über die Entstehung eines „Knallplatins" aus dem Platinsalmiak. Nach Proust, sowie Doebereiner, wird durch Zersetzung der letzteren Verbindung mit Kalilauge ein strohgelbes, beim Erhitzen explodirendes Pulver gewonnen, dessen Zusammensetzung nach Doebereiner's unvollständigen Analysen durch die Formel: $(PtO_2)_3.H_3N$ ausgedrückt werden soll. Diese Auffassung, nach welcher das „Knallplatin" eine Verbindung von Platinoxyd mit Ammoniak sei, ist durch die folgenden Versuche widerlegt.

Die Zersetzung des Platinsalmiaks durch Kalihydrat, bei welcher die unten beschriebenen Verbindungen entstehen, ist kein einfacher, glatter Process; im Gegentheil, die daraus hervorgehenden Verbindungen sind so complicirt zusammengesetzt, dass die Frage nach ihrer chemischen Constitution vorläufig ungelöst bleibt. — Je nach den Bedingungen, unter welchen Kalihydrat auf den Platinsalmiak einwirkt, werden Körper von wechselnder Zusammensetzung erzeugt, welche aber darin übereinstimmen, dass sie Platin und Stickstoff in dem Atomverhältniss 1:1 enthalten. Ausser diesen beiden Elementen sind Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff in ihnen enthalten. — Mit den bisher bekannten sogen. Platinbasen, resp. deren Salzen haben die in Rede stehenden Verbindungen keine Aehnlichkeit; sie sind in Wasser kaum löslich, bilden mit Säuren keine Salze, lösen sich vielmehr in Alkalien, ohne jedoch bestimmte Verbindungen damit einzugehen. — Der Stickstoff ist in den betreffenden Körpern so fest gebunden, dass selbst durch Erhitzen derselben mit concentrirtester Kalilauge kein Ammoniak entbunden wird. Dagegen unterliegen dieselben beim Erhitzen für sich einer totalen Zersetzung, welche fast immer unter Explosion erfolgt. Die Ursache dieser letzteren ist die plötzliche Bildung grosser Mengen von Stickstoff, wie unten gezeigt ist.

Durch die Explosivität der neuen Verbindungen ist die Ermittelung ihrer Zusammensetzung mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Die Bestimmung des Platins ist in der Regel mit der des Chlors combinirt ausgeführt. Die zu analysirende Substanz, mit einem Ueberschuss reinen kohlensauren Natrons in einem Platintiegel innig gemengt, wurde zuerst sehr vorsichtig erhitzt, dann geschmolzen; das beim Auslaugen zurückbleibende Platin ist direct gewogen, das in Lösung befindliche Chlor als Chlorsilber bestimmt. — Der Stickstoffgehalt lässt sich genau nur volumetrisch durch Erhitzen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer ermitteln; Wasserstoff wird ebenso, wie bei der Elementaranalyse, bestimmt. Wenn andere Methoden angewandt sind, so ist dies ausdrücklich be-

merkt. Bei allen Manipulationen auf trocknem Wege muss die Explosivität der Verbindungen im Auge behalten werden. — Eine weitere Schwierigkeit erwächst der Untersuchung derselben dadurch, dass Kriterien für die Reinheit der in Rede stehenden Verbindungen fehlen; es hat sich kein geeignetes Lösungsmittel gefunden, aus welchem sie etwa umkrystallisirt werden könnten. Ihre Schwerlöslichkeit ermöglicht nur die Entfernung aller beigemengten löslichen Salze.

Zur Darstellung der „Knallplatine" wurden jedesmal abgewogene Mengen Platinsalmiak, $PtCl_4 . 2NH_4Cl$, mit wenig Wasser angerührt, in der Siedehitze durch eine wässrige Kalilauge von bestimmtem Gehalt zersetzt. Je nachdem man dieselbe langsam oder schnell hinzufügt, entstehen Körper von wechselnder Zusammensetzung. Das Hauptprodukt der Zersetzung scheidet sich nach dem Erkalten als gelbes, in Wasser, sowie in verdünnter Essigsäure kaum lösliches Pulver ab, welches durch mehrfaches Behandeln mit kochendem Wasser, dem zuerst wenig Essigsäure zugesetzt wird, zu reinigen ist.

Wird der Platinsalmiak mit einer ungenügenden Menge Kalilauge, welche tropfenweise zuzufügen ist, zersetzt, so gelingt es, ein Knallplatin von der einfachsten atomistischen Zusammensetzung, $PtNClO_3H_6$, zu gewinnen, dessen Bildung aus folgender Gleichung erhellt:

$$PtCl_4(NH_4Cl)_2 + 5\,KOH = 5\,KCl + 2\,H_2O + NH_3 + PtNClO_3H_6.$$

Es liegt nahe, anzunehmen, dass die so zusammengesetzte Verbindung zu dem Platinoxydhydrat, PtO_4H_4, in naher Beziehung stehe, derart, dass ein Hydroxyl desselben durch den Atomcomplex (NH_3Cl) ersetzt sei:

$$Pt\begin{matrix}OH\\OH\\NH_3Cl\end{matrix}$$

Das chemische Verhalten der Verbindung, sowie die Existenz anderer Knallplatine, welche zu jener in der einfachsten Beziehung stehen, führen dahin, der obigen Verbindung das vierfache Moleculargewicht beizulegen, ihre empirische Zusammensetzung also durch die

Formel $Pt_4 N_4 Cl_4 O_{12} H_{24}$ auszudrücken; für diese Verbindung sei die Bezeichnung Tetrachlorknallplatin gewählt. — Viel leichter, als diese Verbindung, entstehen bei der Zersetzung des Platinsalmiaks andere, welche weniger Chlor, auch Sauerstoff und Wasserstoff in veränderten Verhältnissen enthalten. Die Zusammensetzung der anderen drei unten beschriebenen Knallplatine wird durch die Formeln:

$$Pt_4 N_4 Cl_3 (OH) O_{12} H_{21};\ Pt_4 N_4 Cl_2 O_{12} H_{22};$$
$$Pt_4 N_4 Cl (OH) O_{12} H_{22}$$

ausgedrückt. — Die Beziehungen dieser drei Verbindungen zu der oben erwähnten erhellen aus folgenden Gleichungen, welche von der Entstehungsweise der Knallplatine Rechenschaft geben:

I. $Pt_4 N_4 Cl_4 O_{12} H_{24} + KOH = KCl + \underbrace{Pt_4 N_4 Cl_3 (OH) O_{12} H_{21}}$

Trichloroxyknallplatin.

II. $Pt_4 N_4 Cl_4 O_{12} H_{24} + 2\,KOH = 2\,KCl + \underbrace{Pt_4 N_4 Cl_2 O_{12} H_{22}} + 2\,H_2O$

Dichlorknallplatin.

III. $Pt_4 N_4 Cl_4 O_{12} H_{24} + 3\,KOH = 3\,KCl + \underbrace{Pt_4 N_4 Cl (OH) O_{12} H_{22}} + 2\,H_2O$

Chloroxyknallplatin.

Da die chemische Constitution dieser complicirt zusammengesetzten Verbindungen trotz vielfacher Versuche im Dunkeln liegt, so fehlen auch rationelle Bezeichnungen für diese Körper, welche daher mit dem Collectivnamen: Knallplatine zusammengefasst werden. Die für die einzelnen Verbindungen gewählten Namen sollen deren gegenseitige Beziehungen einigermaassen ausdrücken.

Tetrachlorknallplatin von der Zusammensetzung: $Pt_4 N_4 Cl_4 O_{12} H_{24}$.

Die Darstellung dieser Verbindung, welcher eine besondere Bedeutung zukommt, weil die übrigen Knallplatine aus ihr hervorgehen, gelingt ausserordentlich schwer; ein Atom Chlor derselben wird sehr leicht eliminirt, so dass, selbst bei vorsichtigstem Zusatz von ungenügenden

Mengen Kalilauge, chlorärmere Verbindungen mit Vorliebe entstehen.

Bei einem Versuche wurde zu 15 Grm. Platinsalmiak unter Erhitzen so lange Kalilauge sehr allmählich hinzugefügt, bis eine schwach alkalische Reaction noch für kurze Zeit vorhanden war. Dieser Punkt trat ein, als 4,6 Mol. KOH zugesetzt waren. Die sodann neutral gewordene Flüssigkeit giesst man von dem hellgelben Niederschlag ab und reinigt diesen durch wiederholtes Aufkochen mit sehr verdünnter Essigsäure und Wasser. Die Ausbeute beträgt nur 3,5 Grm., erreicht also bei Weitem nicht die berechnete. Nach dem Trocknen bei 104° wurde der Niederschlag der Analyse unterworfen.

1) 0,4840 Grm. verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0901 Grm. H_2O = 6,22 pCt. und lieferten nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,3204 Grm. Pt = 66,20 pCt. Die Chlorbestimmung misslückte.

2) 0,3333 Grm., mit kohlensaurem Natron geschmolzen, lieferten 0,2200 Grm. Pt = 66,01 pCt. und 0,1532 AgCl = 0,0379 Grm. Cl = 11,37 pCt.

3) 0,2845 Grm. wurden, in Wasser suspendirt, durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt; der Niederschlag hinterliess nach dem Glühen 0,1885 Grm. Pt = 66,25 pCt.

4) 0,3870 Grm. wurden durch Erhitzen in einem gebogenen, schwer schmelzbaren Rohr im Wasserstoffstrom zerlegt; das hierbei auftretende Ammoniak wird durch Salzsäure geleitet, der Röhreninhalt ausgelaugt und in den vereinigten Flüssigkeiten das Ammoniak als $PtCl_4 . (NH_4Cl)_2$ bestimmt. Durch Glühen des letzteren erhaltenes Pt = 0,1126 Grm. = 0,01591 N = 4,11 pCt. N.[1])

5) 0,7536 Grm. lieferten, mit CuO und vorgelegtem Cu verbrannt, 0,1800 Grm. H_2O, entsprechend 0,01448 Grm. H = 1,91 pCt.

Zusammenstellung der Resultate:

		Berechnet.	Gefunden.				
Pt_4	789	65,60	66,20	66,01	66,25	—	—
N_4	56	4,65	—	—	—	4,11	—
Cl_4	142	11,80	—	11,37	—	—	—
O_{12}	192	15,95	—	—	—	—	—
H_{24}	24	2,00	—	—	—	—	1,91
	1203	100,00					

[1]) Leider habe ich hierbei versäumt, den Stickstoff volumetrisch zu bestimmen; erst später gemachte Erfahrungen haben mich belehrt, dass nur auf diesem Wege der Stickstoff *genau* zu ermitteln ist.

Der zu niedrig gefundene Chlorgehalt und der zu hoch ausgefallene Platingehalt deuten darauf hin, dass die Verbindung eine geringe Zersetzung erlitten hat. Letztere wird begünstigt durch die Leichtigkeit, mit welcher ein Theil des Chlors eliminirt wird. Ist bei der Darstellung der Verbindung ein schwacher Ueberschuss von Alkali zugegen, so entstehen Knallplatine von geringerem Chlorgehalt. Dass die Chloratome des Tetrachlorknallplatins verschiedene Funotionen haben, geht aus folgenden zwei Versuchen hervor:

1) 0,3911 Grm. des Tetrachlorknallplatins wurden mit wässrigem Ammoniak in gelinder Wärme einige Zeit digerirt; die Menge des in Lösung gegangenen Chlors betrug 0,0235 Grm. = 6,01 pCt., d. i. etwas mehr als die Hälfte des Gesammtchlors (ber. 5,90).

2) 0,1805 Grm. wurden mehrmals mit wässrigem Ammoniak im Wasserbade eingedunstet: In Lösung gegangenes Chlor = 0,0156 Grm. = 8,64, d. i. ziemlich genau $^3/_4$ des Gesammtchlors; ber. 8,85 pCt.

Daraus ist zu folgern, dass 2 Atome Chlor leicht, das 3. Atom aber schwieriger eliminirt wird, während das vierte Chloratom sehr fest gebunden ist. — Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen Substanz sind die durch die Einwirkung von Ammoniak erzeugten Verbindungen nicht näher untersucht; dieselben zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Erhitzen sehr heftig explodiren, heftiger als das ursprüngliche Knallplatin. Aus weiter unten mitgetheilten Versuchen geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass, die Einwirkung des Ammoniaks in einer Substitution von Chlor durch Amid besteht.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Tetrachlorknallplatins gegen Oxalsäure bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure; bei gelindem Erwärmen wird lebhaft Kohlensäure entwickelt:

0,2827 Grm. lieferten 0,0618 Grm. CO_2 entsprechend 0,01124 Grm. O, welcher von dem Knallplatin losgelöst ist. Diese Menge Sauerstoff = 3,97 pCt. entspricht genau 3 Atomen Sauerstoff: berechnet 3,99 pCt.

Aus der oben mitgetheilten Analyse 1, ergiebt sich, dass bei 150° 4 Molecüle Wasser ausgetrieben werden berechn. 6,00 pCt., gefunden 6,22 pCt.). Wird die Tem-

peratur gesteigert, so ist totale Zersetzung unter Explosion zu gewärtigen. — Aus den mit dem Tetrachlorknallplatin $Pt_4N_4Cl_4O_{12}H_{24}$ angestellten Versuchen lässt sich noch kein Schluss auf die chemische Constitution desselben machen. —

Trichlorknallplatin: $Pt_4N_4Cl_3(OH)O_{13}H_{24}$.

Diese Verbindung, welche aus der vorigen durch Ersatz eines Atoms Chlor mittelst Hydroxyls entstanden ist, scheint besonders leicht sich dann zu bilden, wenn Platinsalmiak mit ungenügenden Mengen Kalilauge, 4,5 bis 5 Mol. KOH, zersetzt wird, und zwar so dass das Alkali ziemlich schnell, in wenigen Portionen, hinzugefügt wird.

Substanz I. 18,74 Grm. $PtCl_4(H_4NCl)_2$ lieferten, mit 4,7 Mol. KOH zersetzt, als Hauptproduct 5 Grm. eines hellgelben Pulvers, dessen Zusammensetzung, nach dem Auskochen mit Wasser, der Formel $Pt_4N_4Cl_3(OH)O_{12}H_{24}$ genau entsprach.

1) 0,4139 Grm. lieferten mit Na_2CO_3 geschmolzen 0,2768 Grm. Pt = 66,86 pCt. und 0,1114 Grm. AgCl, sowie 0,0293 Grm. Ag: entsprechend 0,03720 Grm. Cl = 9,00 pCt.

2) 0,5483 Grm. lieferten, mit CuO und vorgelegtem Cu erhitzt, 0,1008 Grm. H_2O entsprechend 0,0112 H = 2,05 pCt.

3) 0,4294 Grm. gaben, mit CuO und Cu verbrannt, 17,2 Grm. CoN bei 7° und 757 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,02006 Grm. N = 4,67 pCt.

	Berechnet.		Gefunden.		
Pt_4	789	66,64	66,86	—	—
N_4	56	4,74	—	—	4,67
Cl_3	106	8,97	9,00	—	—
O_{13}	208	17,57	—	—	—
H_{25}	25	2,12	—	2,05	—
	1184				

Substanz II, i einem zweiten Versuche wurden 10,86 Grm. $PtCl_4(NH_4Cl)_2$ ziemlich allmählich mit 6,185 Grm. Kalihydrat = 4,5 Mol. zersetzt. Das unlöslich abgeschiedene, intensiv gelb gefärbte Pulver (= 8,2 Grm.) besass die Zusammensetzung des obigen:

1) 0,6418 Grm. lieferten 0,4316 Grm. Pt = 67,20 pCt. und 0,1850 Grm. AgCl + 0,0262 Grm. Ag, entsprechend 0,05438 Grm. Cl = 8,72 pCt.

2) 0,4418 Grm. gaben, mit CuO und Cu verbrannt, 0,0796 Grm. H_2O = 0,00885 Grm. H = 2,01 pCt.

Das Trichloroxyknallplatin verhält sich wesentlich anders, als das Tetrachlorknallplatin. Durch Erhitzen auf 150° werden daraus nur 3 Molecüle Wasser ausgetrieben (0,5021 Grm. verloren 0,0229 H_2O = 4,56 pCt.; 0,6418 Grm. verloren bei 158° 0,0300 Grm. = 4,66 pCt., berechnet auf 3 Mol. = 4,56 pCt.)

Wird stärker erhitzt, so erfolgt totale Zersetzung unter Explosion; durch inniges Mischen der Substanz mit überschüssigem kohlensaurem Natron gelingt es, die Zersetzung zu mässigen; man erhält reichliche Mengen eines Gases, welches wesentlich aus Stickstoff besteht, aber auch freien Sauerstoff enthält (0,482 Grm. lieferten 24,5 Cc. Gas bei 8° und 763 Mm. Druck; die berechnete Menge Stickstoff würde 18,7 Cc. betragen haben).

Ammoniak entzieht dem Trichloroxyknallplatin Chlor, jedoch erstreckt sich die Einwirkung nur auf 2 Atome; das dritte Atom Chlor wird selbst durch Erhitzen der Substanz mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit im Rohr auf 110° nicht eliminirt, wie folgender Versuch lehrt:

1,7185 Grm. der Subst. II (s. vor. S.) wurden mit überschüssigem Ammoniak, wie angegeben, mehrere Stunden erhitzt. In Lösung befand sich Cl = 0,00973 Grm. = 5,83 pCt. (2/3 von 8,72 pCt. = 5,81). Die Analyse des äusserlich unveränderten, jedoch höchst explosiven Productes ergab folgendes Resultat:

1) 0,1875 Grm. in Salzsäure gelöst, dann geglüht, hinterliessen 0,1348 Grm. Pt. = 68,25 pCt.

2) 0,4070 Grm., mit kohlensaurem Natron geschmolzen, gaben 0,01068 Grm. Cl = 2,63 pCt.

3) 0,3049 Grm., mit CuO und Cu verbrannt, lieferten 18,8 Cc. N bei 15° und 762,5 Mm. Druck = 0,02211 Grm. N = 7,25 pCt.

Diese Zahlen führen zu der Annahme, dass die beiden eliminirten Chloratome durch Amid ersetzt sind, und das gleichzeitig 1 Mol. Wasser hinzugetreten ist: $Pt_4N_4Cl_3(OH)O_{12}N_{24} + 4NH_3 + H_2O = 2NH_4Cl + Pt_4N_4Cl(NH_2)_2(OH)O_{12}H_{24} . H_2O$.

Ber. f.: $Pt_4N_4Cl(NH_2)_2(OH).O_{12}H_{26}$		Gefunden:
Pt	67,90	68,25
N	7,22	7,25
Cl	3,05	2,63
O	19,16	—
H	2,67	—
	100,00	

Die Annahme, dass eine solche Verbindung entstanden sei, bedarf noch der weiteren Bestätigung. Jedenfalls ergiebt sich aus dem obigen Versuche, dass 1 Atom Chlor in dem Trichloroxyknallplatin besonders fest gebunden ist.

Oxalsäure reducirt dasselbe in ganz ähnlicher Weise, wie das zuerst beschriebene Tetrachlorknallplatin. Beim Erwärmen von 0,6190 Grm. Substanz mit verdünnter Lösung von Oxalsäure und Schwefelsäure wurden 0,1550 Grm. CO_2 entwickelt, das entspricht 0,02818 Grm. O = 4,55 pCt. (berechn. 4,06 pCt.). Demnach werden etwas mehr, als 3 Atome Sauerstoff aus diesem Knallplatin abgelöst. Es resultirt dabei eine tief dunkle Lösung, in welcher ein schwarzer Niederschlag suspendirt ist, und welche, mit Natronlauge erwärmt, reichlich Ammoniak entwickelt.

Im Wasserstoffgas gelinde erwärmt, wird das Knallplatin unter heftiger Reaction und unter reichlicher Bildung von Wasser zersetzt. Ein Theil des Stickstoffs entweicht als Gas, ein anderer Theil wird dabei als Ammoniak, resp. Salmiak gewonnen und kann leicht dem Gewichte nach ermittelt werden.

0,495 Grm. Knallplatin wurden in einem stumpfwinkelig gebogenen Rohre, welches mit zwei, Salzsäure enthaltenden Fläschchen verbunden war, im Wasserstoffstrom erhitzt, das Rohr nach dem Glühen ausgelaugt und die vereinigten Flüssigkeiten mit Platinchlorid eingedampft etc. Gefund. Pt = 0,0871 Grm., entsprechend 0,01231 Grm. N = 2,48 pCt., was ziemlich genau der Hälfte des gesammten Stickstoffs entspricht: berechn. 2,37 pCt.

Demnach scheinen bei der Einwirkung von Wasserstoff 2 Atome Stickstoff sich anders zu verhalten, als die beiden andern.

Um weitere Argumente für eine Verschiedenheit in den Functionen der Stickstoffatome zu gewinnen, habe ich das Verhalten des Knallplatins zu concentrirter Salzsäure geprüft. In dieser löst sich die Verbindung, namentlich beim gelinden Erwärmen, zu einer dunkelgelben Flüssigkeit klar auf. 0,6155 Grm. wurden so gelöst, die Lösung im Wasserbade eingedampft und der Rückstand in der Kälte mit Aether-Alkohol behandelt; dadurch sollte etwa

entstandenes Platinchlorid-Chlorammonium als unlöslich von Platinchlorid etc. getrennt werden. In der That blieb ein gelbes krystallinisches Salz in geringer Menge ungelöst, welches geglüht, 0,0600 Grm. Pt lieferte.[1]) Nimmt man an, dass dasselbe auf 1 Atom Platin 2 Atome Stickstoff enthält, so entspricht die gefundene Menge Platin 0,00848 Grm. N = 1,38 pCt., was etwa ein Atom Stickstoff des angewandten Knallplatins entspricht: berechnet 1,19 pCt. — Die Einwirkung von Salzsäure auf die Knallplatine verdient noch näher untersucht zu werden (vergl. weiter unten). So viel geht aus Obigem hervor, dass ein Theil des Stickstoffs in dem Trichloroxyknallplatin sich anders verhält, als der übrige.

Dichlorknallplatin von der Zusammensetzung: $Pt_4 N_4 Cl_2 O_{12} H_{32}$.

Diese Verbindung ist so gewonnen worden, dass Platinsalmiak mit Kalilauge (in mässigen Portionen) erhitzt wurde, bis bei dauernder schwach alkalischer Reaction keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkbar war. Nach Zusatz von heissem Wasser und von wenig Essigsäure wurde sodann der schön gelbe Niederschlag, wie gewöhnlich, gereinigt und bei 105° getrocknet.

Die Analyse bestätigt die obige Zusammensetzung:

1) 0,8956 Grm., in Salzsäure gelöst, dann geglüht, hinterliessen 0,2772 Grm. Pt = 70,00 pCt. Pt.

2) 0,6247 Grm., mit Soda geschmolzen, gaben 0,4356 Grm. Pt = 69,73 Grm. Pt und 0,1647 AgCl entsprech. 0,04076 Cl = 6,52 pCt. Cl.

3) 0,3200 Grm., im Wasserstoffstrom geglüht, hinterliessen 0,2235 Grm. Pt = 69,84 pCt. Pt.

4) 0,4203 Grm. lieferten, mit überschüssigen Soda geglüht, 0,2938 Grm. Pt = 69,95 pCt. und 0,1116 AgCl = 0,0276 Grm Cl = 6,57 pCt.

---

[1]) Dieses gelbe Salz enthielt nach zwei Analysen 52,6 und 53,06 pCt. Platin, ist also nicht Platinsalmiak, welcher 44,22 pCt. Pt besitzt. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $PtCl_2(NH_3Cl)_2$ enthält 52,9 pCt. Pt. Eine vollständige Analyse jenes Salzes kann erst die Frage nach seiner wahren Zusammensetzung lösen.

b) 0,5100 Grm. gaben, mit CuO und Cu verbrannt, 20,9 Cc. N bei 8° und 757 Mm. Druck, entsprechend 0,02512 Grm. N = 4,92 pCt.

	Berechnet.		Gefunden.				
Pt_4	789	69,83	70,00	69,73	69,84	69,95	—
N_4	56	4,95	—	—	—	—	4,92
Cl_2	71	6,28	—	6,52	—	6,57	—
O_{12}	192	17,00	—	—	—	—	—
N_{12}	29	1,94	—	—	—	—	—
	1130	100,00					

Das Dichlorknallplatin verhält sich der vorigen Verbindung ähnlich. Durch Erhitzen auf 145° werden nahezu 3 Molecüle Wasser ausgetrieben (0,3956 Grm. verloren 0,0166 Grm. H_2O = 4,21 berechnet 4,77 pCt.); höher zu erhitzen, ist wegen der Explosivität misslich. Letztere scheint bei den Knallplatinen mit der Abnahme des Chlors zuzunehmen. Durch inniges Mischen der Substanz mit Soda ist es möglich, eine ruhige Zersetzung herbeizuführen; dabei wird reichlich Wasser frei; der Stickstoff wird grösstentheils als solcher in Freiheit gesetzt.

0,4203 Grm. lieferten, so erhitzt, 0,0224 Grm. H_2O; der in dieser Menge enthaltene H beträgt nur 1,65 pCt., was 19 Atomen H (1,68 pCt. berechnet) entspricht. —

Beim Erwärmen des Dichlorknallplatins mit Oxalsäure und sehr verdünnter Schwefelsäure wird leicht und reichlich Kohlensäure gebildet, aus deren Menge der dem Knallplatin entzogene Sauerstoff zu berechnen ist.

0,6772 Grm. lieferten 0,1592 Grm. CO_2, entsprechend 0,02894 Grm. O = 4,28 pCt. O.

0,2823 Grm. gaben 0,0565 Grm. CO_2, entsprechend 0,01025 Grm. O = 4,41 pCt. O.

Für 3 Atome Sauerstoff werden 4,25 pCt. O berechnet.

Wird das Dichlorknallplatin im Wasserstoffstrom gelinde erwärmt, so erfolgt die Reduction unter lebhafter Erhitzung und unter Bildung von Wasser, sowie Ammoniak (resp. Chlorammonium); die Menge des in dieser Form eliminirten Stickstoffs scheint genau $^3/_4$ von dem gesammten Stickstoff auszumachen

0,2938 Grm. lieferten nach dem Glühen etc. Platinsalmiak, welcher 0,0763 Grm. Pt hinterliess, entsprechend 0,0109 Grm. N = 3,70 pCt.

0,3200 Grm. gaben, ebenso behandelt, 0,0770 Grm. Pt. entsprech. 0,0110 Grm. N = 3,44 pCt. N. —

Die für 3 Atome Stickstoff berechnete Menge beträgt 3,71 pCt.

Das Verhalten des Dichlorknallplatins gegen Salzsäure entspricht dem der vorigen Verbindung.

0,5000 Grm. wurden in concentrirter Salzsäure gelöst und die zur Trockne gebrachte Lösung mit Aether-Alkohol behandelt. Das ungelöst bleibende gelbe Salz hinterliess 0,0423 Grm. Pt. entsprechend 0,0059 N = 1,18 pCt., vorausgesetzt, dass darin auf 1 Atom Pt 2 Atome N enthalten sind. Diese Menge entspricht 1 Atom N des Knallplatins: berechnet 1,24 pCt.

Nascirender Wasserstoff reducirt das Dichlorknallplatin vollständig; suspendirt man dasselbe in verdünnter Schwefelsäure und trägt dann Zink ein, so wird jenes allmählich in feinzertheiltes Platin umgewandelt; in der farblosen Lösung ist alles Chlor enthalten; Ammoniak ist darin reichlich nachzuweisen. —

Wird schweflige Säure in Wasser eingeleitet, worin das Knallplatin suspendirt ist, so löst sich dasselbe allmählich auf; die Flüssigkeit ist beinahe farblos. Setzt man zuvor reines kohlensaures Natron hinzu, so gewinnt man beim Verdunsten der Lösung das schwer lösliche von Birnbaum[1]) näher beschriebene, in Nadeln krystallisirende Doppelsalz von der Zusammensetzung, $(PtSO_3 . 3Na_2SO_3)_2 . 3H_2O$ (bei 100°):

0,4158 Grm. desselben lieferten, mit Soda geschmolzen, 0,1200 Grm. Pt = 28,88 pCt.; berechnet 28,93 pCt.

In der Lösung ist reichlich Chlor und Ammoniak nachzuweisen, von ersterem ist jedoch nur etwa die Hälfte darin enthalten:

1,0874 Grm. Dichlorknallplatin, wie oben angegeben, mit schwefliger Säure behandelt, gaben 0,1220 Grm. AgCl = 0,0302 Grm. Cl = 2,80 pCt. (berechnet 3,14 pCt. = 1 Atom Cl).

In welcher Weise das zweite Atom Chlor in der Lösung enthalten war, wurde nicht ermittelt. —

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 169.

Chloroxyknallplatin, $Pt_4 N_4 Cl(OH) O_{12} H_{23}$.

Diese Verbindung wurde gewonnen durch Erhitzen von Platinsalmiak mit nur 4,7 Mol. Kalihydrat, welches in einer Portion zugesetzt war; es wurde so lange erhitzt, bis keine Spur Ammoniak mehr entwich. Das dunkelgelbe Pulver, welches sich abgesetzt hatte, war nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser rein. (Die Ausbeute daran ist sehr befriedigend: Aus 23,2 Grm. Platinsalmiak 11,72 Grm.).

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1) 0,5250 Grm. lieferten, mit Soda geschmolzen, 0,3744 Grm. Pt = 71,31 pCt. und 0,0693 AgCl = 0,01714 Cl = 3,26 pCt.

2) 0,2919 Grm., im Wasserstoffstrom geglüht, hinterliessen 0,2087 Grm. Pt = 71,45 pCt.

3) 0,5489 Grm., mit CuO und Cu verbrannt, gaben 0,0994 Grm. H_2O = 0,01104 H = 2,01 pCt.

4) 0,8155 Grm., mit CuO und Cu verbrannt, lieferten 31,7 CcN (bei 0° u. 760 Mm. Druck) = 0,039815 Grm. N = 4,88 pCt.

	Berechnet.		Gefunden.			
Pt_4	789	71,02	71,31	71,45	—	—
N_4	56	5,04	—	—	—	4,88
Cl	35,5	3,19	3,26	—	—	—
O_{13}	208	18,67	—	—	—	—
H_{23}	23	2,08	—	—	2,01	—
	1111,5	100,00				

Die Verbindung verliert beim Erhitzen auf 152° 4 Mol. Wasser (0,525 Grm. gaben 0,0348 Grm. H_2O = 6,63 pCt. berechnet 6,50), sie verhält sich in dieser Hinsicht also, wie das zuerst beschriebene Tetrachlorknallplatin. — Mischt man das Chloroxyknallplatin innig mit kohlensaurem Natron und erhitzt allmählich bis auf etwa 260°, so wird fast aller Wasserstoff derselben zu Wasser oxydirt:

0,7010 Grm. lieferten hierbei 0,1190 Grm. H_2O = 0,01322 Grm. 1,88 pCt. (Gesammtmenge 2,08).

Der Stickstoff wird beim Erhitzen der Verbindung zum grössten Theil in Freiheit gesetzt, wie sich daraus

ergiebt, dass 0,3014 Grm. der Substanz, welche mit kohlensaurem Natron und vorgelegtem Kupfer geglüht wurde, 9,94 Cc. N (corrig.) lieferten = 0,012485 Grm. N = 4,15 pCt. (Gesammtmenge N = 5,04 pCt.).

Von Oxalsäure wird das Chloroxyknallplatin merkwürdiger Weise fast gar nicht angegriffen; nach lange anhaltendem Kochen war nur so viel Kohlensäure entbunden, als 0,5 pCt. O entsprach. —

Die Einwirkung von Wasserstoff verläuft so, wie bei den andern Knallplatinen, jedoch werden nur 2 Atome Stickstoff als Ammoniak, resp. Chlorammonium frei gemacht, wie folgende Versuche lehren:

1) 0,2919 Grm. lieferten Platinsalmiak, welcher geglüht 0,0472 Grm. Pt = 0,00666 Grm. N = 2,28 pCt. hinterliess.

2) 0,6805 Grm. gaben 0,1220 Grm. Pt entsprechend 0,0172 Grm. N = 2,53 pCt.

Den 2 Atomen Stickstoff entsprechen 2,52 pCt. — Bei dem Versuch 2, wurde das bei der Reaction gebildete Wasser wieder in einem mit Aetzkali gefüllten Rohre aufgefangen und gewogen, um daraus die Sauerstoffmenge zu berechnen. Gefunden: 0,1256 Grm. H_2O = 0,11165 Grm. O = 16,42 pCt. Aus der zu geringen Menge so ermittelten Sauerstoffs scheint hervorzugehen, dass ein geringer Theil desselben als Gas in Freiheit gesetzt wird.

Gegen Salzsäure zeigt das Chloroxyknallplatin ein den obigen Verbindungen analoges Verhalten:

0,9133 Grm. wurden in Salzsäure gelöst, der Rückstand der eingedunsteten Lösung mit Aether-Alkohol behandelt und das ungelöste gelbe Salz geglüht; dabei blieben 0,0596 Grm. Pt = 0,00848 Grm. N zurück = 0,92 pCt. N annähernd einem Atom N entsprechend; berechnet 1,26 pCt.

Die oben mitgetheilten Versuche führen zu dem Ergebniss, dass bei Zersetzung des Platinsalmiaks durch Kalihydrat Verbindungen erzeugt werden, welche Platin und Stickstoff im Atomverhältniss 1 : 1 enthalten. Daraus geht hervor, dass der Platinsalmiak nicht als Doppelsalz von 1 Mol. Platinchlorid und 2 Mol. Chlorammonium,

$PtCl_4.(H_4NCl)_2$, aufgefasst werden darf. Das eine Stickstoffatom besitzt darin wesentlich andere Functionen, als das andere. Dass auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Kalihydrat aus dem Platinsalmiak nur 1 Atom N als Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, erhellt aus folgenden Versuchen:

1) 1,7802 Grm. $PtCl_4.(H_4NCl)_2$ wurden mit einer wässrigen Lösung von 10 Mol. KOH anhaltend erhitzt, bis kein Ammoniak entwich; ein gleichmässiger Luftstrom führte alles Ammoniak durch zwei mit Salzsäure gefüllte Fläschchen. Der schliesslich gewonnene Platinsalmiak hinterliess beim Glühen: 0,4000 Grm. Pt, entsprechend 0,06868 Grm. H_3N = 3,86 pCt., während die berechnete Menge 3,81 pCt. für 1 Atom H_3N des angewandten Platinsalmiaks beträgt.

2) 2,3470 Grm. $PtCl_4.(H_4NCl)_2$, ebenso durch 12 Mol. KOH zersetzt, lieferten 0,5465 Grm. Pt, entsprechend 0,0933 Grm. H_3N = 4,00 pCt. (berechnet 3,81 pCt.).

Wird dagegen Platinsalmiak mit geringen Mengen Kali zersetzt, so sinkt die Menge des daraus frei gemachten Ammoniaks bedeutend herab:

4,4165 Grm. $PtCl_4.(NH_4Cl)_2$ wurden mit 5,5 Mol. KOH, wie oben, zerlegt; das schliesslich gewonnene Platin betrug 0,2443 Grm., entsprechend 0,04193 NH_3 = 0,95 pCt., also nur den vierten Theil der bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkali gewonnenen Menge.

Dies auffallende Resultat mag wohl darin seine Erklärung finden, dass ein Theil des Platinsalmiaks der Zersetzung entgeht, dass aber ausser den, als Knallplatine beschriebenen Verbindungen stickstoffreichere erzeugt werden, welche sich in Lösung befinden, jedoch nicht haben isolirt werden können. —

Bei der Zersetzung von Platinsalmiak durch Kalihydrat werden demnach nicht ausschliesslich Knallplatine erzeugt, man kann aber doch diese als Hauptprodukte der Zersetzung bezeichnen. Es ist gezeigt worden, dass bei der Entstehung der Knallplatine 4 Molecüle Platinsalmiak betheiligt sind; demnach scheint eine Tendenz zur Bildung von Verbindungen mit 4 Atomen Platin vorhanden zu sein. — Dass aber unter andern Bedingungen diese Verbindungsverhältnisse verändert werden, geht aus folgendem Versuche hervor: Bei der Darstellung des Tri-

chloroxyknallplatins (S. 311) resultirte neben diesem eine stark gelbe Lösung, welche, nach Zusatz von wenig Kalihydrat ($^1/_2$ Mol. berechnet auf 1 Mol. des ursprünglichen Platinsalmiaks), längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde. Der hierbei abgeschiedene, tief chokoladenbraune Niederschlag lieferte, nach dem Auskochen mit verdünnter Essigsäure und Wasser, und nach dem Trocknen bei 105°, analysirt, folgende Werthe:

1) 0,7121 Grm. gaben, mit Soda geglüht, 0,5188 Grm. Pt = 72,86 pCt. Pt und 0,0992 Grm. AgCl + 0,0175 Grm. Ag = 0,03031 Grm. Cl = 4,26 pCt. Cl.

2) 0,2452 Grm. hinterliessen, vorsichtig erhitzt, 0,1790 Grm. Pt = 73,00 pCt.

3) 0,5193 Grm. gaben, mit CuO und Cu verbrannt, 21,6 Cc. N bei 7° und 756 Mm. Druck, entsprechend 0,02605 Grm. = 5,02 pCt.

4) 0,7680 Grm. lieferten, mit CuO und Cu verbrannt, 0,1240 Grm. H_2O, entsprechend 0,01380 H = 1,80 pCt.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel $Pt_3N_3ClO_8H_{14}$:

	Berechnet.		Gefunden.			
Pt_3	592	72,95	72,86	73,00	—	—
N_3	42	5,17	—	—	5,02	—
Cl	35,5	4,37	4,26	—	—	—
O_8	128	15,78	—	—	—	—
H_{14}	14	1,73	—	—	—	1,80
	811,5	100,00				

Die Entstehung dieser Verbindung mit Hülfe empirischer Formeln zu erklären, hat keine Schwierigkeit, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$3[PtCl_4(NH_4Cl)_2] + 17KOH = 17KCl + 3NH_3 + 9H_2O + Pt_3N_3ClO_8H_{14}$.

Zweifellos liegt hier eine Verbindung gleicher Ordnung und ähnlicher Constitution vor, wie die oben beschriebenen Knallplatine.

Trotz zahlreicher, nach vielen Richtungen hin angestellter Versuche ist es mir nicht gelungen, eine befriedigende Antwort auf die Frage nach der chemischen Consti-

tution der in Rede stehenden Verbindungen zu erhalten. Die Beziehungen der oben beschriebenen Knallplatine zu einander, sowie ihre Bildungsweise aus dem Platinsalmiak sind empirisch genügend aufgeklärt und durch Formeln auszudrücken. Solche Formeln aber, welche von der chemischen Constitution dieser Verbindungen Rechenschaft geben sollen, müssen den verschiedenen Functionen, welche den Chlor-, Stickstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen in jenen Verbindungen zukommen, Rechnung tragen.

Da die in Rede stehenden Knallplatine aus vier Molecülen Platinsalmiak, unter Ausscheidung der Hälfte des in diesem enthaltenen Stickstoffs, als Ammoniak, hervorgehen, so darf man wohl annehmen, dass die vier fester gebundenen Stickstoffatome auf die vier Platinatome gleichmässig vertheilt sind. Ferner ist die Annahme zulässig, dass die letzteren im Molecüle durch copulirende Sauerstoffatome zusammengehalten werden.

Um womöglich eine klarere Vorstellung von der chemischen Constitution der Knallplatine zu gewinnen, habe ich die Zersetzung des dem Platinsalmiak correspondirenden Platin-Methylammoniumchlorid, $PtCl_4.\left(\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl)_2$, durch Kalihydrat studirt, ohne jedoch befriedigende Resultate zu erzielen. Bei der Reaction werden reichliche Mengen Methylamin entwickelt; man gewinnt je nach der Menge des angewandten Alkalis verschieden zusammengesetzte, dunkel gefärbte Niederschläge, welche leichter, als die Knallplatine zersetzbar, jedoch nicht so explosiv sind. Ein Product, ein glänzendes, sehr hartes dunkles Pulver enthielt Platin und Stickstoff im Verhältniss 1 : 1 und, bei Annahme von vier Atomen Platin 2 Atome Chlor. — Beim Erhitzen wird diese Substanz unter leichtem Verpuffen und unter Entwickelung von Blausäure, sowie reichlicher Wasserbildung zerlegt. — Von der näheren Untersuchung dieser, sowie anderer ähnlicher Verbindungen habe ich Abstand genommen, da die Ausbeute immer gering war. Gleichfalls ohne Resultat sind die Versuche geblieben, welche über die Zersetzung des Platinchlorür-

Chlorammoniums, $PtCl_2.(H_4NCl)_2$, durch Kalihydrat angestellt wurden.

Erwähnt sei noch der Versuch, aus dem Platinoxydhydrat durch directe Einwirkung von Ammoniak eine Verbindung zu gewinnen, welche möglicherweise in naher Beziehung zu den Knallplatinen steht. Das Platinoxydhydrat wurde nach Döbereiner's Verfahren aus Platinchlorid und kohlensaurem Natron dargestellt; dasselbe besass nach dem Trocknen bei 110° die Zusammensetzung

$$(PtO_3)_3(H_2O)_2 = O\begin{cases}PtO_3H_2\\PtO_3H_2\end{cases}$$

0,5936 Grm. enthielten 0,4061 Grm. Pt = 76,53 pCt., berechnet 76,86 pCt.

Wird dieses Platinoxydhydrat mit concentrirtem wässrigem Ammoniak längere Zeit erwärmt, oder in Ammoniak erhitzt, so erleidet es äusserlich, sowie in seinem Platingehalt keine Aenderung (0,4506 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen 0,3442 Grm. Pt = 76,49 pCt.). Trotzdem ist das Verhalten der Substanz total verändert, wie sich daraus ergiebt, dass das ursprüngliche Platinoxydhydrat, in Wasserstoff eingeführt, unter Erglühen reducirt wird, während das mit Ammoniak behandelte Product, in gleicher Weise mit Wasserstoff zusammengebracht, sich kaum verändert; erst nach stundenlangem Stehen tritt eine merkliche Absorption ein. Dieser grosse Unterschied der beiden Substanzen muss auf die geringen Mengen Ammoniak, welche in das Platinoxydhydrat eingetreten sind, zurückgeführt werden. In der That enthält die mit Ammoniak behandelte Substanz Ammoniak, welches jedoch erst durch starkes Erhitzen über 190° ausgetrieben wird:

0,4506 Grm. enthielten nur 0,00255 Grm. NH_3 = 0,57 pCt.

Durch einen besonderen Versuch wurde erwiesen, dass geringe Mengen Ammoniak, dem Wasserstoff beigemengt, die Einwirkung des letzteren auf Platinoxydhydrat ganz erheblich schwächen und verzögern.

Die wichtigsten Ergebnisse der Versuche über die Knallplatine sind folgende: Das Platinchlorid-Chloramnonium, $PtCl_4(H_4NCl)_2$, wird durch Kalihydrat nicht in Ammoniak, Chlorkalium und Platinoxydhydrat zusetzt; nur die Hälfte des Stickstoffs wird als Ammoniak ausgetrieben. Je nach den bei der Reaction eingehaltenen Bedingungen entstehen verschiedene Verbindungen, die sogen. Knallplatine, welche in ihren Eigenschaften, der Schwerlöslichkeit in Wasser, ihrer Neigung, durch Erhitzen zu explodiren etc., sehr ähnlich sind, nach ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten aber mehr oder weniger divergiren. Am leichtesten bilden sich solche Verbindungen, welche im Molecül 4 Atome Platin und 4 Atome Stickstoff enthalten, nämlich:

das Tetrachlorknallplatin, $Pt_4N_4Cl_4O_{12}H_{24}$,
Trichloroxyknallplatin, $Pt_4N_4Cl_3(OH)O_{12}H_{24}$,
Dichlorknallplatin, $Pt_4N_4Cl_2O_{12}H_{22}$,
Chloroxyknallplatin, $Pt_4N_4Cl(OH)O_{12}H_{23}$.

In den drei ersten Knallplatinen zeichnet sich ein Chloratom vor den übrigen dadurch aus, dass es ausserordentlich fest gebunden ist, während die anderen Chloratome durch Ammoniak oder Kalilauge mehr oder weniger leicht zu eliminiren sind. In den drei zuerst aufgeführten Knallplatinen üben drei Sauerstoffatome andere Functionen aus, als die übrigen, von welch' letzteren wieder mehrere (3 oder 4 Atome), mit Wasserstoff verbunden, als Wasser enthalten sind, welches bei 150° fortgeht. — Endlich deutet das Verhalten der Knallplatine zu Wasserstoff und Salzsäure darauf hin, dass auch die Stickstoffatome in ihren Functionen nicht gleichartig sind. —

Trotz allen diesen Beobachtungen ist es nicht möglich, mit einiger Sicherheit die Frage nach der chemischen Constitution der Knallplatine zu beantworten. Aus der Schwierigkeit, mit welcher die Lösung dieses Problems verknüpft ist, erhellt einmal die Thatsache, dass es der anorganischen Chemie vielfach an genügenden Methoden gebricht, die chemische Constitution complicirt zusammengesetzter Verbindungen befriedigend aufzuklären, während

die organische Chemie über bessere Hülfsmittel zur Beantwortung ähnlicher Fragen gebietet. Andererseits aber ist zu betonen, dass solche Probleme der anorganischen Chemie gewiss ein ebenso hohes Interesse beanspruchen können, als viele in die Chemie der Kohlenstoffverbindungen einschlagende Probleme.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, October 1878.

Ueber Metajodnitro- und zugehörige Metajodamidobenzoësäuren;

vorläufige Notiz

von

Otto Grothe.

Bekanntlich entstehen bei Einführung einer Nitrogruppe in die Metabrombenzoësäure zwei sehr gut unterschiedene Isomere[1]), auch ist kürzlich nachgewiesen worden, dass sich die Metachlorbenzoësäure in dieser Beziehung gleich verhält. Daher schien es von Interesse, das Verhalten der Metajodbenzoësäure gegen concentrirte Salpetersäure zu studiren.

Die Metajodbenzoësure wurde mittelst der Diazo-Verbindung dargestellt und zwar ohne, wie seiner Zeit von Hübner und Kuntze angegeben worden ist[2]), die Diazo-Imidoverbindung dazu in Anwendung zu bringen. Der stark mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung des Metamidobenzoësäuresulfats, welches durch directe Zerlegung des Kupfersalzes mit verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen und Umkrystallisiren des schwer löslichen Salzes dargestellt war, wurde eine concentrirte Lösung von Kaliumjodid im Ueberschusse zugefügt, und unter starkem Kochen Salpetrigsäure-Anhydrid eingeleitet, worauf die

[1]) Ann. Chem. Pharm. **143**, 230; **149**, 129.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **135**, 100.

Metajodbenzoësäure mit vielem Jod (von welchem dieselbe sodann durch Destillation mit Wasser befreit wurde) gemischt, sich abschied. Die bei 186° schmelzende Säure wurde in Partieen von ca. 15 Grm. mittelst concentrirtester Salpetersäure in der Wärme nitrirt, das Gemisch darauf in Wasser gegossen, die Lösung von der niedergefallenen Säure getrennt und letztere mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht.

Es war indessen nicht möglich, eine exacte Trennung der muthmaaslichen Isomeren in dieser Weise herbeizuführen, auch liess sich mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nichts bewirken, weshalb zur fractionirten Krystallisation der Bariumsalze geschritten wurde. Die stark saure Lösung der Nitrosäure wurde anfangs eingedampft, da sich jedoch dabei viel Säure zersetzte, später neutralisirt, und die Säuren mittelst des Kupfersalzes von der Lösung getrennt. Durch abwechselndes Auskochen der Säuremenge mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, abermaliges Ueberführen in Bariumsalze, fractionirte Krystallisation und Wiederholung dieses Verfahrens gelang schliesslich die völlige Trennung. Es resultirten drei gänzlich von einander verschiedene Metajodnitrobenzoësäuren, welche ich mit α, β, γ zu bezeichnen mir erlaubt habe.

α-Metajodnitrobenzoësäure.

Schmelzpunkt 235°, ist in Wasser, namentlich mit Chlorwasserstoffsäure versetztem, schwer, in den Lösungen der β- und γ-Säure leicht löslich, von weisser Farbe.

Bariumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Ba + 8H_2O$ weisse, glänzende Nadeln, verliert das Krystallwasser erst in der Wärme. — Calciumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Ca + 2H_2O$ lange, glänzende gelbe Blätter. — Strontiumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Sr + 4H_2O$ glänzende, weisse Nadeln. — Ammoniumsalz $C_6H_3JNO_2COONH_4 + H_2O$ schlecht ausgebildete Nadeln. — Natriumsalz $C_6H_3JNO_2COONa + 3H_2O$ schlecht ausgebildete Nadeln. — Magnesiumsalz hygroskopische Blättchen.

Zinksalz krystallinisch, Bleisalz flockig, Quecksilbersalz amorph, Silbersalz krystallinisch, letztere vier unlöslich, weiss; Kupfersalz hellblau, unlöslich; Aethyläther $C_6H_3JNO_2COOC_2H_5$ durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl am Rückflusskühler; Schmelzpunkt 84°.

β-Metajodnitrobenzoësäure.

Schmelzpunkt 174°, ist in Wasser, namentlich angesäuertem, leicht löslich, und schmilzt beim Kochen darunter zu einem klaren Oele; Farbe gelblich-weiss.

Bariumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Ba + 6H_2O$ hellgelbe, derbe Nadeln, verliert das Krystallwasser schon an der Luft. — Calciumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Ca$ weisse, derbe Nadeln. — Ammonsalz $C_6H_3JNO_2COONH_4 + H_2O$ grosse, honiggelbe, rectanguläre Tafeln. — Strontiumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Sr$ derbe, röthliche Nadeln. — Kaliumsalz $C_6H_3JNO_2COOK + 3H_2O$ honiggelbe, dicke, hexagonale Prismen. — Natriumsalz $C_6H_3JNO_2COONa + 4H_2O$ monokline, grosse, gelbe Tafeln. — Lithiumsalz $C_6H_3JNO_2COOLi + H_2O$ röthliche, derbe Nadeln.

Bleisalz, Silbersalz, Zinksalz, Quecksilbersalz amorph, unlöslich, weiss; Kupfersalz hellblau, unlöslich. Aethyläther $C_6H_3JNO_2COOC_2H_5$ Schmelzpunkt 64°; grosse gelbe Tafeln, sehr wenig löslich in Alkohol, selbst in der Wärme, leichter löslich in Aether.

γ-Metajodnitrobenzoësäure.
$C_6H_3JNO_2COOH$.

Schmelzpunkt 192°, ist in Wasser leicht löslich, schmilzt nicht beim Kochen unter demselben, von intensiv gelber Farbe.

Bariumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Ba + 3H_2O$ intensiv gelbe Blättchen, verliert das Krystallwasser schon über Chlorcalcium. — Calciumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$ gelbe Blättchen, äusserst krystallisationsfähig. — Strontiumsalz $(C_6H_3JNO_2COO)_2Sr + 4H_2O$ gelbe Nadeln. — Natriumsalz $C_6H_3JNO_2COONa + H_2O$ seidenglänzende, gelbe, leichtlösliche Nadeln.

Bleisalz, Silbersalz, Zinksalz, Quecksilbersalz unlöslich, weiss amorph, Kupfersalz hellgrün, unlöslich.

Die Amidirung vorbesprochener Säuren geht nur in eisessigsaurer Lösung glatt vor sich, in wässriger tritt starke Zersetzung unter Entwicklung von Joddämpfen ein.

α-Metajodamidobenzoësäure.

Schmelzpunkt 137°, dunkelbraune, schön ausgebildete Krystalle, in Wasser leicht löslich von der Zusammensetzung: $C_6H_3JNH_2COOH$.

Chlorwasserstoffsaures Salz: $C_6H_3JNH_2COOH.HCl$ klare, bald röthlich werdende Nädelchen. — Bariumsalz $(C_6H_3JNH_2COO)_2Ba +$

H_2O rectanguläre, sehr krystallisirbare Täfelchen. — Strontiumsalz braune, schlecht ausgebildete hygroskopische Krystalle.

Quecksilbersalz, Silbersalz, Bleisalz unlösliche, weisse Niederschläge; Kupfersalz glänzend, zeisiggrün, in Wasser ganz unlöslich; dasselbe wurde zur Isolirung der Säure benutzt.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf die α-Metajodamidobenzoësäure wurde eine bei 143° schmelzende Amidobenzoësäure erhalten, welche Thatsache beweisst, dass die Nitro- resp. Amidogruppe der α-Säure zur Carboxylgruppe in der Orthostellung 1 : 2 oder 1 : 6 steht; — die genaue Entscheidung konnte wegen Mangel an Material bisher nicht gemacht werden, dieselbe behalte ich mir deshalb vor.

β-Metajodamidobenzoësäure.

Schmelzpunkt 209° (starke Zersetzung); in Wasser schwer löslich, krystallisirt daraus in Nadeln von der Zusammensetzung: $C_6H_3JNH_2COOH$. —

Die Säure-Salze sind gänzlich unbeständig.

Bariumsalz $(C_6H_3JNH_2COO)_2Ba$ glänzende Blättchen. — Strontiumsalz $(C_6H_3JNH_2COO)_2Sr$ dunkle Nädelchen, enthält nach 3tägigem Stehen an der Luft noch 2% Wasser. — Calciumsalz $(C_6H_3JNH_2COO)_2Ca + 2H_2O$ dunkle Nadeln. — Silbersalz, Quecksilbersalz, Bleisalz unlöslich weiss; Kupfersalz grün, unlöslich in Wasser und neutralen Salzlösungen.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf die β-Metajodamidobenzoësäure wurde ebenfalls eine bei 144° schmelzende Amidobenzoësäure erhalten, ein Beweis, dass auch in der β-Säure die Amidogruppe zur Carboxylgruppe in der Ortho-Beziehung steht. Die genaue Bestimmung dieses Verhältnisses behalte ich mir vor. Die γ-Metajodnitrobenzoësäure ist diejenige Modification, von welcher verhältnissmässig die geringsten Mengen erhalten werden; das bisher vorhandene Material genügte nicht, um die Amidirung vorzunehmen. Die Ortsbestimmung der Nitrogruppe in der γ-Säure, sowie Untersuchung der γ-Metajodamidobenzoësäure habe ich mit neu dargestelltem Material augenblicklich in Arbeit und werde die Resultate meiner Untersuchung binnen Kurzem mittheilen.

Schwelm, den 1. November 1878.

Volumchemische und optisch-chemische Studien:

von

W. Ostwald.

Assistenten am physikalischen Cabinet zu Dorpat.

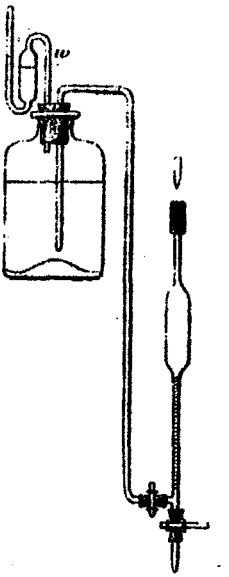
2. Ueber Neutralisation.

I. Volumchemische Bestimmungen.

Die auf den nachfolgenden Blättern mitzutheilenden Bestimmungen der Volumänderungen, welche die Neutralisation der drei Basen Kali, Natron und Ammoniak mit einer grösseren Anzahl von Säuren begleiten, sind aus zweifachem Grunde angestellt worden. Einmal kam es mir darauf an, einen Ueberblick über die Anwendbarkeit volumchemischer Bestimmungen auf die Probleme der relativen Affinität zu erlangen. Die Anwendbarkeit ist nämlich bedingt durch das Vorhandensein und die Grösse von Differenzen zwischen den Volumänderungen, welche dieselbe Base bei der Neutralisation mit verschiedenen Säuren erleidet, und die directe Bestimmung der Aenderungen selbst ist der kürzeste Weg, zu einer Kenntniss dieser Differenzen zu gelangen. Sodann aber bedurfte ich der absoluten Werthe dieser Aenderungen als Grundlage begonnener Untersuchungen über den Zustand der Salze in wässeriger Lösung und die chemische Function des Lösungswassers. Letzteres Problem ist das fundamentale und vor seiner Lösung ist eine genaue Auswerthung der relativen Affinitäten auf irgend einem Wege nicht zu denken, so lange man es mit wässerigen Lösungen zu thun hat. Dennoch liegt es in der Natur der Sache, dass ohne vorläufige annähernde Kenntniss der Grösse der chemischen Verwandtschaft an die Lösung dieses Problems gar nicht gegangen werden kann. Ich habe mit dem vorhandenen Material deshalb gleichzeitig eine Reihe von

Affinitätsbestimmungen ausgeführt, die ich mit allem Vorbehalt mittheile, da die theoretische Grundlage zur exacten Berechnung der gewonnenen Zahlen, d. h. zur Berücksichtigung des Einflusses, den das Lösungswasser ausübt, zur Zeit noch fehlt.

Was das experimentale Verfahren betrifft, so kann ich nur auf meine frühere Abhandlung [1]) verweisen. Die einzige Veränderung, welche ich getroffen habe, war durch die Nothwendigkeit bedingt, die Lösungen des Kalis, Natrons und Ammoniaks gegen die Kohlensäure der Zimmerluft zu schützen. Ich verband deshalb in der durch nebenstehende Zeichnung versinnlichten Weise eine auf dem schmalen Rohr getheilte Pipette von passendem Rauminhalt durch Heber und Quetschhahn so mit der Vorrathflasche, dass die nachdringende Luft die Waschvorrichtung *w* passiren musste, in der sie ihre Kohlensäure abgab. Mit Berücksichtigung der scheinbaren Ausdehnung meiner Lösungen in Glas, die ich bestimmt hatte, konnte ich nach Auswerthung des Rauminhalts der Pipette und ihres getheilten Rohrs sowie des specifischen Volums der Lösung die gewünschte Gewichtsmenge, statt sie zu wägen bis auf einige Milligramme genau abmessen. Der Schutz gegen die Kohlensäure erwies sich so ausreichend, dass ich für dieselbe Reaction am Anfang und am Ende der zwei Monate dauernden Versuchsreihe völlig gleiche Zahlen erhielt.



[1]) Dies. Journ. 16. 385 (1877).

Die Präparate, mit denen ich gearbeitet habe, verdanke ich der Güte des Directors des hiesigen chemischen Laboratoriums, Prof. Dr. C. Schmidt. Die Kali- und Natronlösung waren nicht ganz rein, ein Ziel, das unerreichbar ist, so lange man mit Glasgefässen arbeitet. Da sie völlig frei von Kohlensäure sein mussten — es hätten sich sonst im Pyknometer Gasblasen gebildet, die jede Genauigkeit vernichten — behandelte ich sie mit Aetzbaryt und entfernte den Ueberschuss desselben mit Schwefelsäure. Die völlige Fällung des Baryts gelingt wieder nur durch einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure. Die Lösungen enthielten somit eine geringe Menge schwefelsaures Alkali; da sie aber auf normalen Gehalt an kaustischem Alkali verdünnt wurden, konnte diese Verunreinigung die Volumänderungen bei der Neutralisation nicht beeinflussen.

Die Säuren waren nach den üblichen Methoden dargestellt oder gereinigt worden. Von den organischen standen mir meist nur kleine Mengen zu Gebote, so dass ich mich mit der Controle ihrer Reinheit durch Abwägen bestimmter Mengen und Titriren derselben begnügte. Sie stammten fast alle aus der zuverlässigen Fabrik von O. A. Kahlbaum in Berlin und bestanden die erwähnte Probe befriedigend.

Der Gehalt meiner Lösungen ist durchgängig ein Aequivalent Säure oder Basis in Grammen in einem Kilogramm Lösung. Die Volumänderungen sind Cubikcentimeter.

Die gefundenen specifischen Volume sind

1.	Kali	0,950672	950,668
2.	„	0,950668	
3.	Natron	0,956629	956,632
4.	„	0,956635	
5.	Ammoniak	1,007437	1007,440
6.	„	1,007443	

Dieselben Lösungen dienten für die ganze Versuchsreihe. Die Zahlen der letzten Spalte sind die Volume, welche ein Aequivalent in Grammen enthalten.

A. Einbasische Säuren.

1. Salpetersäure, HNO_3

	7. HNO_3	0,966619	966,623		
	8. „	0,966627			
9.	$HKO + HNO_3$	0,968673	1917,291	1937,346	+ 20,055
10.	„ „	0,968684		1937,328	+ 20,037
11.	$HNaO + HNO_3$	0,971516	1923,255	1943,032	+ 19,777
12.	„ „	0,971509		1943,018	+ 19,763
13.	$NH_3 + HNO_3$	0,983827	1974,063	1967,654	— 6,409
14.	„ „	0,983795		1967,590	— 6,473

Die Spalten der Tabelle enthalten nach einander: 1) Die chemischen Zeichen der Reaction. 2) Die beobachteten specifischen Volume. 3) Die Summe der Volume von Säure und Basis. 4) Das beobachtete Volum der Salzlösung. 5) Die Differenz 4)—3) oder die Ausdehnung. Negative Werthe bedeuten Contraction.

2. Chlorwasserstoffsäure, HCl.

	15. HCl	0,982405	982,406		
	16. „	0,982406			
17.	$HKO + HCl$	0,976305	1938,073	1952,610	+ 19,537
18.	„ „	0,976289		1952,578	+ 19,505
19.	$HNaO + HCl$	0,979154	1939,087	1958,308	+ 19,271
20.	„ „	0,979121		1958,242	+ 19,205
21.	$NH_3 + HCl$	0,991688	1989,846	1983,266	— 6,580
22.	„ „	0,991641		1983,282	— 6,564

3. Bromwasserstoffsäure, HBr.

	23. HBr	0,948107	948,099		
	24. „	9,948090			
25.	$HKO + HBr$	0,959194	1898,767	1918,388	+ 19,621
26.	„ „	0,959199		1918,398	+ 19,631
27.	$HNaO + HBr$	0,962046	1904,781	1924,092	+ 19,311
28.	„ „	0,962021		1924,042	+ 19,311
29.	$NH_3 + HBr$	0,974470	1955,539	1948,940	— 6,599
30.	„ „	0,974504		1949,008	— 6,531
31.	$KBr + 2HBr$	0,953668	3814,591	3814,652	+ 0,061
32.	$NaBr + 2HBr$	0,955094	3820,265	3820,376	+ 0,111
33.	$NH_4Br + 2HBr$	0,961305	3845,137	3845,220	+ 0,085

4. Jodwasserstoffsäure, HJ.

	34. HJ	0,906973	906,973		
	35. „	0,906972			

36. HKO + HJ	0,988722	1857,641	1877,444	+ 19,803
37. „ „	0,988718		1877,436	+ 19,795
38. HNaO + HJ	0,941578	1863,605	1883,156	+ 19,551
39. „ „	0,941502		1883,124	+ 19,519
40. NH_3 + HJ	0,953990	1914,413	1907,980	— 6,433
41. „ „	0,953991		1907,962	— 6,451
42. KJ + 2HJ	0,922892	3691,280	3691,568	+ 0,188
43. NaJ + 2HJ	0,924321	3697,086	3697,284	+ 0,198
44. NH_4J + 2HJ	0,930470	3721,917	3721,880	— 0,037

5. Ameisensäure, HCO_2H.

45. HCO_2H	0,988148	988,146		
46. „	0,988144			
47. HKO + HCO_2H	0,975603	1938,814	1951,206	+ 12,392
48. „ „	0,975572		1951,144	+ 12,330
49. HNaO + HCO_2H	0,978470	1944,778	1956,940	+ 12,162
50. „ „	0,978461		1956,922	+ 12,144
51. NH_3 + HCO_2H	0,990989	1995,586	1981,978	— 13,608
52. „ „	0,990994		1981,988	— 13,598
53. KCO_2H + HCO_2H	0,979761	2939,321	2939,288	+ 0,088
54. $NaCO_2H$ + HCO_2H	0,981696	2945,077	2945,088	+ 0,011
55. NH_4CO_2H + HCO_2H	0,990012	2970,129	2970,036	— 0,093

6. Essigsäure, $HC_2O_2H_3$.

56. $HC_2O_2H_3$	0,991475	991,462		
57. „	0,991448			
58. HKO + $HC_2O_2H_3$	0,975824	1942,180	1951,648	+ 9,518
59. „ „	0,975826		1951,656	+ 9,526
60. HNaO + $HC_2O_2H_3$	0,978705	1948,094	1957,410	+ 9,316
61. „ „	0,978676		1957,352	+ 9,258
62. NH_3 + $HC_2O_2H_3$	0,991325	1998,902	1982,650	— 16,252
63. „ „	0,991316		1982,632	— 16,270
64. $KC_2O_2H_3$ + $HC_2O_2H_3$	0,980990	2948,114	2942,970	— 0,144
65. $NaC_2O_2H_3$ + $HC_2O_2H_3$	0,982882	2948,843	2948,646	— 0,197
66. $NH_4C_2O_2H_3$ + $HC_2O_2H_3$	0,991288	2974,103	2973,864	— 0,239

7. Monochloressigsäure, $HC_2O_2H_2Cl$.

67. $HC_2O_2H_2Cl$	0,966700	966,689		
68. „	0,966678			
69. HKO + $HC_2O_2H_2Cl$	0,964110	1917,357	1928,220	+ 10,863
70. „ „	0,964102		1928,204	+ 10,847
71. HNaO + $HC_2O_2H_2Cl$	0,966976	1928,321	1938,952	+ 10,631
72. „ „	0,966973		1938,946	+ 10,625
73. NH_3 + $HC_2O_2H_2Cl$	0,979527	1974,129	1959,054	— 15,075
74. „ „	0,979515		1959,030	— 15,099

75.	$KC_2O_2H_2Cl + HC_2O_2H_2Cl$	0,964989	2894,901	2894,967	+ 0,066
76.	$NaC_2O_2H_2Cl + HC_2O_2H_2Cl$	0,966899	2900,638	2900,697	+ 0,059
77.	$NH_4C_2O_2H_2Cl + HC_2O_2H_2Cl$	0,975219	2925,731	2925,657	— 0,074

8. Dichloressigsäure, $HC_2O_2HCl_2$.

78. $HC_2O_2HCl_2$ 0,947879 947,877
79. „ 0,947875

80.	$HKO + HC_2O_2HCl_2$	0,955500	1898,045	1911,000	+ 12,955
81.	„ „	0,955491		1910,982	+ 12,937
82.	$HNaO + HC_2O_2HCl_2$	0,958868	1904,009	1916,736	+ 12,729
83.	„ „	0,958846		1916,692	+ 12,683
84.	$NH_3 + HC_2O_2HCl_2$	0,970918	1954,817	1941,836	— 12,981
85.	„ „	0,970898		1941,796	— 12,969
86.	$KC_2O_2HCl_2 + HC_2O_2HCl_2$	0,952942	2858,868	2858,726	+ 0,858
87.	$NaC_2O_2HCl_2 + HC_2O_2HCl_2$	0,954692	2864,091	2864,496	+ 0,405
88.	$NH_4C_2O_2HCl_2 + HC_2O_2HCl_2$	0,963185	2889,188	2889,555	+ 0,367

9. Trichloressigsäure, $HC_2O_2Cl_3$.

89. $HC_2O_2Cl_3$ 0,922663
90. „ 0,922658 922,659
91. „ 0,922661

92.	$HKO + HC_2O_2Cl_3$	0,945844	1873,327	1880,688	+ 17,362
93.	„ „	0,945840		1880,680	+ 17,353
94.	$HNaO + HC_2O_2Cl_3$	0,948184	1879,291	1896,368	+ 17,077
95.	„ „	0,948174		1896,348	+ 17,057
96.	$NH_3 + HC_2O_2Cl_3$	0,960722	1880,099	1921,444	— 8,655
97.	„ „	0,960712		1921,424	— 8,675
98.	$KC_2O_2Cl_3 + HC_2O_2Cl_3$	0,937712	2813,343	2813,136	— 0,207
99.	$NaC_2O_2Cl_3 + HC_2O_2Cl_3$	0,939633	2819,017	2818,899	— 0,118

10. Propionsäure, $HC_3O_2H_5$.

100. $HC_3O_2H_5$ 0,993490 993,500
101. „ 0,993509

102.	$HKO + HC_3O_2H_5$	0,976017	1944,108	1952,034	+ 7,861
103.	„ „	0,975981		1951,962	+ 7,794
104.	$HNaO + HC_3O_2H_5$	0,978906	1950,132	1957,812	+ 7,680
105.	„ „	0,978905		1957,810	+ 7,678
106.	$NH_3 + HC_3O_2H_5$	0,991554	2000,940	1983,108	— 17,832
107.	„ „	0,991564		1983,125	— 17,812
108.	$KC_3O_2H_5 + HC_3O_2H_5$	0,981740	2945,512	2945,220	— 0,292
109.	$NaC_3O_2H_5 + HC_3O_2H_5$	0,983660	2951,311	2950,980	— 0,331
110.	$NH_4C_3O_2H_5 + HC_3O_2H_5$	0,992066	2976,618	2976,198	— 0,420

11. Buttersäure, $HC_4O_2H_7$.

111. $HC_4O_2H_7$ 0,995846 995,956
112. „ 0,995865

113. $HKO + HC_4O_2H_7$	0,976520	1946,024	1953,040	+	7,061
114. „ „	0,976488		1952,976	+	0,952
115. $HNaO + HC_4O_2H_7$	0,979412	1951,988	1958,824	+	6,836
116. „ „	0,979420		1958,840	+	6,852
117. $NH_5O + HC_4O_2H_7$	0,992070	2002,796	1984,140	—	18,656
118. „ „	0,992093		1984,186	—	18,610
119. $KC_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	0,982060	2048,363	2047,980	—	0,383
120. $NaC_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	0,984647	2053,041	2053,041	—	0,249
121. $NH_4C_4O_2H_2 + HC_4O_2H_7$	0,992999	2078,997	2078,997	—	0,522

12. Isobuttersäure, $HC_4O_2H_7$.

122. $HC_4O_2H_7$	0,995591	995,592			
123. „	0,995592				
124. $HKO + HC_4O_2H_7$	0,976288	1946,280	1952,576	+	6,316
125. „ „	0,976273		1952,576	+	6,280
126. $HNaO + HC_4O_2H_7$	0,979172	1952,224	1958,344	+	6,120
127. „ „	0,979226		1958,452	+	6,228
128. $NH_5O + HC_4O_2H_7$	0,991883	2003,032	1983,706	—	19,326
129. „ „	0,991879		1983,758	—	19,274
130. $KC_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	0,982552	2048,153	2047,656	—	0,497
131. $NaC_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	0,984578	1954,044	2053,734	—	0,310
132. $NH_4C_4O_2H_7 + NC_4O_2H_7$	0,992930	2079,354	2078,730	—	0,624

13. Glycolsäure, $HC_2O_3H_3$.

133. $HC_2O_3H_3$	0,954317	954,211			
134. „	0,954805				
135. $HKO + HC_2O_3H_3$	0,957808	1904,979	1914,616	+	9,637
136. „ „	0,957287		1914,574	+	9,595
137. $HNaO + HC_2O_3H_3$	0,960211	1910,948	1920,408	+	9,465
138. „ „	0,950256		1920,512	+	9,569
139. $NH_5O + HC_2O_3H_3$	0,972639	1961,751	1945,278	—	16,473
140. „ „	0,972616		1945,232	—	16,519

14. Milchsäure, $HC_3O_3H_5$.

141. $HC_3O_3H_5$	0,973569	973,572			
142. „	0,973574				
143. $HKO + HC_3O_3H_5$	0,966259	1924,240	1932,518	+	8,278
144. „ „	0,966248		1932,496	+	8,256
145. $HNaO + HC_3O_3H_5$	0,969171	1930,204	1938,348	+	8,138
146. „ „	0,969166		1938,332	+	8,128
147. $NH_5O + HC_3O_3H_5$	0,981627	1981,012	1963,292	—	17,720
148. „ „	0,981646		1963,254	—	17,758
149. $KC_3O_3H_5 + HC_3O_3H_5$	0,968659	2706,079	2905,977	—	0,102
150. $NaC_3O_3H_5 + HC_3O_3H_5$	0,970584	2911,910	2911,752	—	0,158
151. $NH_4C_3O_3H_5 + HC_3O_3H_5$	0,978880	2936,845	2936,640	—	0,205

B. Zweibasische Säuren.

15. Schwefelsäure, H_2SO_4.

152.	H_2SO_4	0,968486	1936,84		
153.	„	0,968408			
154.	$H_2K_2O_2 + H_2SO_4$	0,965494	3838,18	3861,98	+23,80
155.	„ „	0,965495		3861,98	+23,80
156.	$H_2Na_2O_2 + H_2SO_4$	0,966978	3850,11	3873,11	+23,00
157.	„ „	0,966957		3873,03	+22,92
158.	$N_2H_6 + H_2SO_4$	0,960758	3951,72	3923,03	−28,69
159.	„ „	0,960752		3923,01	−28,71

16. Chromsäure, CrO_3.

160.	CrO_3	0,962892	1935,77		
161.	„	0,962874			
162.	$H_2K_2O_2 + CrO_3$	0,961211	3827,10	3844,84	+ 17,74
163.	„ „	0,961255		3844,96	+ 17,70
164.	$H_2Na_2O_2 + CrO_3$	0,964000	3839,03	3856,00	+ 16,97
165.	„ „	0,963991		3855,99	+ 16,98
166.	$N_2H_6 + CrO_3$	0,976961	3940,65	3906,76	− 33,89
167.	„ „	0,976685		3906,74	− 33,91
168.	$K_2CrO_4 + CrO_3$	0,965427	5770,64	5792,56	+ 21,92
169.	$K_2CrO_4 + 2CrO_3$	0,964794	7696,40	7718,35	+ 21,95
170.	$Na_2CrO_4 + CrO_3$	0,967262	5781,75	5803,57	+ 21,82
171.	$Na_2CrO_4 + 2CrO_3$	0,966175	7707,52	7729,40	+ 21,88
172.	$N_2H_6CrO_4 + CrO_3$	0,975597	5832,50	5853,58	+ 21,08
173.	$N_2H_6CrO_4 + 2CrO_3$	0,972415	7758,26	7779,32	+ 21,06

17. Selenige Säure, H_2SeO_3.

174.	H_2SeO_3	0,955934	1911,86		
175.	„	0,955938			
176.	„	0,955923			
177.	$H_2K_2O_2 + H_2SeO_3$	0,956638	3813,20	3826,55	+ 13,35
178.	„ „	0,956659		3826,64	+ 13,44
179.	$H_2Na_2O_2 + H_2SeO_3$	0,959628	3825,13	3838,51	+ 13,38
180.	„ „	0,959590		3838,36	+ 13,23
181.	$N_2H_6 + H_2SeO_3$	0,973451	3926,74	3893,80	− 32,94
182.	„ „	0,973431		3893,72	− 33,02
183.	$K_2SeO_3 + H_2SeO_3$	0,958477	5738,46	5750,86	+ 12,40
184.	$K_2SeO_3 + 2H_2SeO_3$	0,957913	7650,33	7663,30	+ 12,97
185.	$Na_2SeO_3 + H_2SeO_3$	0,960388	5750,80	5762,09	+ 11,73
186.	$Na_2SeO_3 + 2H_2SeO_3$	0,959303	7662,17	7674,42	+ 12,25
187.	$N_2H_6SeO_3 + \frac{1}{2}H_2SeO_3$	0,971772	4276,14	4275,80	− 0,34
188.	$N_2H_6SeO_3 + \frac{2}{3}H_2SeO_3$	0,970751	4658,51	4659,60	+ 1,09
189.	$N_2H_6SeO_3 + H_2SeO_3$	0,968721	5805,[illegible]	5812,38	+ 6,66
190.	$N_2H_6SeO_3 + 2H_2SeO_3$	0,965584	7717,[illegible]	7724,67	+ 7,13

18. Phosphorige Säure, H_2PO_3H.

191.	H_2PO_3H	0,980699	1961,41		
192.	„	0,980702			
193.	„	0,980707			
194.	$H_2K_2O_2 + H_2PO_3H$	0,968355	3862,74	3873,42	+ 10,68
195.	„ „	0,968371		3873,48	+ 10,74
196.	$H_2Na_2O_2 + H_2PO_3H$	0,971318	3874,87	3885,27	+ 10,60
197.	„ „	0,971304		3885,22	+ 10,55
198.	$N_2H_6 + H_2PO_3H$	0,984343	3976,28	3937,37	— 38,91
199.	„ „	0,984338		3937,35	— 38,93
200.	$K_2PO_3H + H_2PO_3H$	0,975002	5834,87	5850,01	+ 15,14
201.	$K_2PO_3H + 2H_2PO_3H$	0,976562	7796,26	7812,50	+ 16,24
202.	$Na_2PO_3H + H_2PO_3H$	0,976910	5846,65	5861,46	+ 14,81
203.	$Na_2PO_3H + 2H_2PO_3H$	0,977977	7808,05	7823,82	+ 15,77
204.	$N_2H_8PO_3H + \frac{1}{2}H_2PO_3H$	0,984504	4329,64	4331,82	+ 2,18
205.	$N_2H_8PO_3H + \frac{2}{3}H_2PO_3H$	0,984756	4721,92	4726,83	+ 4,91
206.	$N_2H_8PO_3H + H_2PO_3H$	0,985287	5898,76	5911,71	+ 12,95
207.	$N_2H_9PO_3H + 2H_2PO_3H$	0,984282	7860,17	7874,26	+ 14,09

19. Oxalsäure $H_2C_2O_4$.

208.	$H_2C_2O_4$	0,978761	1957,53.		
209.	„	0,978768			
210.	$H_2K_2O_2 + H_2C_2O_4$	0,969666	3858,87	3878,66	+ 19,80
211.	„ „	0,969655		3878,62	+ 19,75
212.	$H_2Na_2O_2 + H_2C_2O_4$	0,972578	3870,70	3890,31	+ 19,52
213.	„ „	0,972561		3890,24	+ 19,45
214.	$N_2H_6 + H_2C_2O_4$	0,985057	3972,41	3940,23	— 32,18
215.	„ „	0,985027		3940,11	— 32,30
216.	$N_2H_8C_2O_4 + H_2C_2O_4$	0,984470	5897,80	5906,82	+ 9,12

20. Bernsteinsäure $H_2C_4O_4H_4$.

217.	$H_2C_4O_4H_4$	0,981781	1363,57.		
218.	„	0,981789			
219.	$H_2K_2O_2 + H_2C_4O_4H_4$	0,970358	3864,90	3881,41	+ 16,51
220.	„ „	0,970327		3881,31	+ 16,41
221.	$H_2Na_2O_2 + H_2C_4O_4H_4$	0,973199	3876,83	3892,80	+ 15,96
222.	„ „	0,973235		3892,94	+ 16,11
223.	$N_2H_6 + H_2C_4O_4H_4$	0,985803	3978,45	3943,21	— 35,24
224.	„ „	0,985794		3943,17	— 35,28
225.	$K_2C_4H_4O_4 + H_2C_4H_4O_4$	0,974238	5844,93	5845,43	+ 0,50
226.	$K_2C_4H_4O_4 + 2H_2C_4H_4O_4$	0,976143	7808,50	7809,14	+ 0,64
227.	$Na_2C_4H_4O_4 + 2H_2C_4H_4O_4$	0,977547	7819,94	7820,38	+ 0,44
228.	$N_2H_8C_4H_4O_4 + H_2C_4H_4O_4$	0,984470	5906,76	5906,82	+ 0,06
229.	$N_2H_8C_4H_4O_4 + 2H_2C_4H_4O_4$	0,983804	7870,33	7870,43	+ 0,10

21. Aepfelsäure $H_2C_4O_5H_4$.

230.	$H_2C_4O_5H_4$	0,974325	1946,69.		
231.	„	0,974366			
232.	$H_2K_2O_2 + H_2C_4O_5H_4$	0,966815	3850,03	3867,26	+ 17,23
233.	„ „	0,966800		3867,20	+ 17,17
234.	$H_2Na_2O_2 + H_2C_4O_5H_4$	0,969734	3861,95	3878,94	+ 16,98
235.	„ „	0,969720		3878,88	+ 16,93
236.	$N_2H_6 + H_2C_4O_5H_4$	0,982167	3963,57	3928,67	— 34,90
237.	„ „	0,982159		3928,64	— 34,93
238.	$K_2C_2O_5H_4 + H_2C_2O_5H_4$	0,969532	5815,92	5817,19	+ 1,27
239.	$K_2C_2O_5H_4 + 2H_2C_2H_5O_4$	0,970801	7764,61	7766,41	+ 1,80
240.	$Na_2C_2O_5H_4 + H_2C_2H_5O_4$	0,971515	5827,60	5829,09	+ 1,89
241.	$Na_2C_2O_5H_4 + 3H_2C_2H_5O_4$	0,972688	9724,98	9726,88	+ 1,90
242.	$N_2H_8C_2O_5H_4 + H_2C_2H_5O_4$	0,979728	5878,37	5878,37	+ 1,03
243.	$N_2H_8C_2O_5H_4 + 2H_2C_2H_5O_4$	0,978422	7827,37	7827,37	+ 1,34

22. Weinsäure $H_2C_4O_6H_4$.

244.	$H_2C_4O_6H_4$	0,966742	1933,50.		
245.	„	0,966760			
246.	$H_2K_2O_2 + H_2C_4O_6H_4$	0,963423	3834,83	3853,69	+ 18,86
247.	„ „	0,963401		3853,60	+ 18,77
248.	$H_2Na_2O_2 + H_2C_4O_6H_4$	0,963318	3846,77	3865,27	+ 18,50
249.	„ „	0,963306		3865,22	+ 18,47
250.	$N_2H_6 + H_2C_4O_6H_4$	0,978623	3948,38	3914,49	— 33,89
251.	„ „	0,978612		3914,45	— 33,93
252.	$Na_2C_4O_6H_4 + H_2C_4O_6H_4$	0,966654	5798,75	5799,92	+ 1,17
253.	$Na_2C_4O_6H_4 + 2H_2C_4O_6H_4$	0,966767	7732,25	7734,14	+ 1,89

C. Dreibasische Säuren.

23. Citronensäure, $H_3C_6O_7H_5$.

254.	$H_3C_6O_7H_5$	0,973639	2920,91		
255.	„	0,973684			
256.	$H_3K_3O_3 + H_3C_6O_7H_5$	0,966113	5772,92	5796,68	+ 23,76
257.	„ „	0,966133		5796,80	+ 23,88
258.	$H_3Na_3O_3 + H_3C_6O_7H_5$	0,969280	5790,81	5815,68	+ 24,87
259.	„ „	0,969298		5815,79	+ 24,98
260.	$N_3H_3 + H_3C_6O_7H_5$	0,981329	5943,23	5887,97	— 55,26
261.	„ „	0,981339		5888,03	— 55,20
262.	$K_3C_6H_7H_5 + H_3C_6O_7H_5$	0,969146	8717,65	8722,48	+ 4,83
263.	$K_3C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	0,970412	11638,56	11644,94	+ 6,38
264.	$K_3C_6O_7H_5 + 3H_3C_6O_7H_5$	0,971074	14559,47	14566,11	+ 6,64
265.	$Na_3C_6O_7H_5 + H_3C_6O_7H_5$	0,971167	8736,65	8740,50	+ 3,85
266.	$Na_3C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	0,978181	11657,56	11662,57	+ 5,01
267.	$Na_3C_6O_7H_5 + 3H_3C_6O_7H_5$	0,972252	14578,47	14583,78	+ 5,31

268.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + H_3C_6O_7H_5$	0,979814	8808,92	8813,83	+ 4,91
269.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	0,977953	11729,88	11735,44	+ 5,61
270.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + 3H_3C_6O_7H_5$	0,977125	14650,74	14656,88	+ 6,14

24. Phosphorsäure, H_3PO_4.

271.	H_3PO_4	0,980743			
272.	„	0,980744	2942,22		
273.	„	0,980783			
274.	$H_3K_3O_3 + H_3PO_4$	0,964924	5794,23	5789,54	— 4,69
275.	„ „	0,964916		5789,50	— 4,73
276.	$H_3Na_3O_3 + H_3PO_4$	0,967990	5812,42	5807,94	— 4,18
277.	„ „	0,967983		5807,90	— 32,56
278.	$N_3H_9 + H_3PO_4$	0,988613	5964,54	5931,98	— 33,62
279.	„ „	0,988054		5931,92	— 42,62
280.	$K_3PO_4 + H_3PO_4$	0,970293	8731,74	8732,64	+ 0,90
281.	$K_3PO_4 + 2H_3PO_4$	0,973307	11673,97	11679,68	+ 5,71
282.	$K_3PO_4 + 3H_3PO_4$	0,975068	14616,21	14626,02	+ 9,81
283.	$Na_3PO_4 + H_3PO_4$	0,972221	875014	8749,99	+ 0,15
284.	$Na_3PO_4 + 2H_3PO_4$	0,974718	11692,37	11696,62	+ 4,25
285.	$Na_3PO_4 + 3H_3PO_4$	0,976170	14634,31	14642,46	+ 7,79
286.	$N_3H_{12}PO_4 + H_3PO_4$	0,982617	8874,17	8843,55	— 40,62
287.	$N_3H_{12}PO_4 + 2H_3PO_4$	0,981195	11816,41	11774,34	— 42,07
288.	$N_3H_{12}PO_4 + 3H_3PO_4$	0,981293	14758,64	14719,40	— 39,24

25. Arsensäure H_3AsO_4.

289.	H_3AsO_4	0,970637	2911,88.		
290.	„	0,970619			
291.	$H_3K_3O_3 + H_3AsO_4$	0,960726	5763,89	5764,34	+ 0,47
292.	„ „	0,960746		5764,48	+ 0,59
293.	$H_3Na_3O_3 + H_3AsO_4$	0,963779	5782,08	5782,67	+ 0,59
294.	„ „	0,963769		5782,61	+ 0,53
295.	$N_3H_9 + H_3AsO_4$	0,981563	5934,20	5889,38	— 45,82
296.	„ „	0,981538		5889,23	— 45,97
297.	$K_3AsO_4 + H_3AsO_4$	0,965511	8676,30	8689,65	+ 13,35
298.	$K_3AsO_4 + 2H_3AsO_4$	0,967623	11588,18	11611,48	+ 23,30
299.	$K_3AsO_4 + 3H_3AsO_4$	0,968383	14501,87	14525,75	+ 23,88
300.	$Na_3AsO_4 + H_3AsO_4$	0,967449	8694,53	8707,04	+ 12,51
301.	$Na_3AsO_4 + 2H_3AsO_4$	0,969042	11628,50	11628,50	+ 22,09
302.	$Na_3AsO_4 + 3H_3AsO_4$	0,969505	14520,10	14542,58	+ 22,48
303.	$N_3H_{12}AsO_4 + H_3AsO_4$	0,975958	8801,19	5783,62	— 17,57
304.	$N_3H_{12}AsO_4 + 2H_3AsO_4$	0,975948	11713,07	14704,18	— 8,89
305.	$N_3H_{12}AsO_4 + 3H_3AsO_4$	0,974563	14626,76	14618,45	— 8,31

D. Relative Affinitäten.

In diesem Abschnitte werde ich die Zahlenergebnisse meiner Versuche über die Zersetzung neutraler Salze durch äquivalente Mengen freier Säuren mittheilen. Die Anordnung der Tabellen entspricht völlig der der vorhergehenden Abschnitte.

Ameisensäure und Trichloressigsäure.

306.	$KCO_2H + HC_2O_2Cl_3$	0,959556	2878,83	2878,67	+ 4,84
307.	$NaCO_2H + HC_2O_2Cl_3$	0,961472	2879,60	2884,42	+ 4,73
308.	$NH_4CO_2H + HC_2O_2Cl_3$	0,969816	2904,64	2909,45	+ 4,81

Monochloressigsäure und Trichloressigsäure.

309.	$KC_2O_2H_2Cl + HC_2O_2Cl_3$	0,952264	2850,87	2856,79	+ 5,91
310.	$NaC_2O_2H_2Cl + HC_2O_2Cl_3$	0,954180	2856,61	2862,54	+ 5,93
311.	$NH_4C_2O_2H_2Cl + HC_2O_2Cl_3$	0,962495	2881,70	2887,49	+ 5,79

Dichloressigsäure und Trichloressigsäure.

312.	$KC_2O_2HCl_2 + HC_2O_2Cl_3$	0,945611	2833,65	2836,83	+ 3,18
313.	$NaC_2O_2HCl_2 + HC_2O_2Cl_3$	0,947542	2839,37	2842,63	+ 3,26
314.	$NH_4C_2O_2HCl_2 + HC_2O_2Cl_3$	0,955887	2864,47	2867,51	+ 3,04

Zu weiteren Versuchen mit dichloressigsauren Salzen stellte ich neue Präparate dar, welche folgende Constanten hatten.

315.	$KC_2O_2HCl_2$	0,955508	1910,99
316.	„	0,955486	
317.	$NaC_2O_2HCl_2$	0,958370	1916,73
318.	„	0,958360	
319.	$NH_4C_2O_2HCl_2$	0,970921	1941,82
320.	„	0,970894	

321.	$KC_2O_2HCl_2 + HC_2O_2Cl_3$	0,945655	2833,65	2836,96	+ 3,31
322.	$NaC_2O_2HCl_2 + HC_2O_2Cl_3$	0,947583	2839,39	2843,75	+ 3,36
323.	$NH_4C_2O_2HCl_2 + HC_2O_2Cl_3$	0,955870	2864,47	2867,61	+ 3,14

Dichloressigsäure und Milchsäure.

324.	$KC_2O_2HCl_2 + HC_3O_3H_5$	0,961442	2884,57	2884,33	— 0,24
325.	„ „	0,961405		2884,22	— 0,35
326.	$NaC_2O_2HCl_2 + HC_3O_3H_5$	0,963309	2890,30	2889,93	— 0,37
327.	„ „	0,963329		2889,99	— 0,31
328.	$NH_4C_2O_2HCl_2 + HCl_3O_3H_5$	0,971665	2915,39	2915,00	— 0,39
329.	„ „	0,971628		2914,88	— 0,50

Dichloressigsäure und Salpetersäure.

330.	$KC_2O_2HCl_2 + HNO_3$	0,961099	2877,62	2883,29	+ 5,68
331.	„ „	0,961087		2883,26	+ 5,64
332.	$NaC_2O_2HCl_2 + HNO_3$	0,962996	2883,85	2888,99	+ 5,64
333.	„ „	0,962998		2888,98	+ 5,63
334.	$NH_4C_2O_2HCl_2 + HNO_3$	0,971180	2908,44	2913,54	+ 5,10
335.	„ „	0,971171		2913,51	+ 5,07

Dichloressigsäure und Salzsäure.

336.	$KC_2O_2HCl_2 + HCl$	0,966174	2893,40	2898,51	+ 5,11
337.	„ „	0,966141		2898,42	+ 5,02
338.	$NaC_2O_2HCl + HCl$	0,968067	2899,14	2904,20	+ 5,06
339.	„ „	0,968079		2904,24	+ 5,10
340.	$NH_4C_2O_2HCl_2 + HCl$	0,976354	2924,22	2929,06	+ 4,84
341.	„ „	0,976342		2929,03	+ 4,81

Zu den folgenden Versuchen dienten Ameisensäure-Präparate mit den Constanten

342.	KCO_2H	0,975560	1951,14
343.	„	0,975575	
344.	$NaCO_2H$	0,978440	1956,87
345.	„	0,978433	
346.	NH_4CO_2H	0,991016	1982,01
347.	„	0,990997	

Ameisensäure und Essigsäure.

348.	$KCO_2H + HC_2O_2H_3$	0,980622	2942,61	2941,87	— 0,74
349.	„ „	0,980618		2941,85	— 0,76
350.	$NaCO_2H + HC_2O_2H_3$	0,982538	2948,35	2947,58	— 0,77
351.	„ „	0,982546		2947,64	— 0,71
352.	$NH_4CO_2H + HC_2O_2H_3$	0,990914	2973,49	2972,74	— 0,75
353.	„ „	0,990897		2972,69	— 0,80

Für die Essigsäure hatte ich gefunden

354.	$HC_2O_2H_3$	0,991482	991,475
355.	„	0,991467	

Ameisensäure und Buttersäure.

356.	$KCO_2H + HC_4O_2H_7$	0,981734	2946,49	2945,20	—1,29
357.	„ „	0,981723		2945,17	—1,32
358.	$NaCO_2H + HC_4O_2H_7$	0,983666	2952,23	2950,99	—1,24
359.	„ „	0,983657		2950,97	—1,26
360.	$NH_4CO_2H + HC_4O_2H_7$	0,992027	2977,37	2976,08	—1,29
361.	„ „	0,992046		2976,14	—1,23

Ameisensäure und Milchsäure.

362.	$KCO_2H + HC_3O_3H_5$	0,974268	2924,60	2922,80	— 1,80
363.	$NaCO_2H + HC_3O_3H_5$	0,976174	2930,44	2928,52	— 1,92
364.	$NH_4CO_2H + HC_3O_3H_5$	0,984487	2955,58	2953,46	— 2,12

Ameisensäure und Isobuttersäure.

365.	$KCO_2H + HC_4O_2H_7$	0,981770	2946,73	2945,31	— 1,42
366.	„ „	0,981785		2945,36	— 1,37
367.	$NaCO_2H + HC_4O_2H_7$	0,983723	2952,47	2951,17	— 1,30
368.	„ „	0,983727		2951,18	— 1,29
369.	$NH_4CO_2H + HC_4O_2H_7$	0,992085	2977,60	2976,25	— 1,35
370.	„ „	0,992078		2976,23	— 1,37

Buttersäure und Essigsäure.

371.	$KC_4O_2H_7 + HC_2O_2H_3$	0,981862	2944,48	2945,59	+ 1,11
372.	$NaC_4O_2H_7 + HC_2O_2H_3$	0,983765	2950,30	2951,30	+ 1,00
373.	$NH_4C_4O_2H_7 + HC_2O_2H_3$	0,992168	2975,62	2976,50	+ 0,88

Isobuttersäure und Essigsäure.

374.	$KC_4O_2H_7 + HC_2O_2H_3$	0,981837	2944,02	2945,51	+ 1,49
375.	$NaC_4O_2H_7 + HC_2O_2H_3$	0,983751	2949,91	2951,25	+ 1,34
376.	$NH_4C_4O_2H_7 + HC_2O_2H_3$	0,992131	2975,22	2976,39	+ 1,17

Glycolsäure und Ameisensäure.

377.	$KC_2O_3H_3 + HCO_2H$	0,967980	2902,77	2903,94	+ 1,17
378.	„ „	0,967953		2903,86	+ 1,09
379.	$NaC_2O_3H_3 + HCO_2H$	0,969907	2908,64	2909,72	+ 1,10
380.	„ „	0,969895		2909,69	+ 1,05
381.	$NH_3C_2O_3H_3 + HCO_2H$	0,978189	2933,48	2934,57	+ 1,14
382.	„ „	0,978203		2934,61	+ 1,18

Bernsteinsäure und Ameisensäure.

383.	$K_2C_4O_4H_4 + 2HCO_2H$	0,977257	5857,75	5863,54	+ 5,89
384.	$Na_2C_4O_4H_4 + 2HCO_2H$	0,979216	5869,09	5875,30	+ 6,21
385.	$N_2H_8C_4O_4H_4 + 2HCO_2H$	0,987551	5919,49	5925,31	+ 5,82

Aepfelsäure und Ameisensäure.

386.	$K_2C_4O_5H_4 + 2HCO_2H$	0,974759	5843,52	5848,55	+ 5,03
387.	$Na_2C_4O_5H_4 + 2HCO_2H$	0,976686	5855,20	5860,12	+ 4,92
388.	$N_2H_8C_4O_5H_4 + 2HCO_2H$	0,984982	5904,94	5909,89	+ 4,95

Weinsäure und Ameisensäure.

389.	$Na_2C_4O_6H_4 + 2HCO_2H$	0,974184	5841,74	5844,80	+ 3,06

II. Optisch-chemische Bestimmungen.

Im Jahre 1863 veröffentlichten Dale und Gladstone[1]), später Landolt[2]) und Wüllner[3]) Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den Brechungscoëfficienten und den Dichten von Flüssigkeiten und gelangten sämmtlich zu dem Ergebniss, dass die Function $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ sei, dass somit der um Eins verminderte Brechungscoëffient sich der Dichte proportional ändere. Die Constanz von $\frac{n-1}{d}$ ist zwar keine absolute, wie aus Landolt's und Wüllner's Bestimmungen hervorgeht, sie findet aber doch so angenähert statt, dass sich zwischen den Volumänderungen und den Aenderungen der Brechungscoëfficienten wässeriger Lösungen durch chemische Vorgänge eine weitgehende Analogie erwarten liess. Es war somit Aussicht vorhanden eine weitere Methode quantitativer physikalischer Analyse zu gewinnen und die Resultate volumchemischer Bestimmungen einer erwünschten Controle zu unterwerfen.

Ich nehme gleich voraus, dass die erwartete Analogie wirklich vorhanden ist, und dies ist mein Grund, die Ergebnisse meiner optischen Versuche gleichzeitig mit den volumchemischen zu veröffentlichen.

Die Bestimmung der Brechungscoëfficienten geschah vermittelst eines Spectrometers aus der Meyerstein'schen Werkstatt, welches 10 Secunden ablesen liess. Es hatte dieselben Dimensionen, wie die Apparate, mit denen Landolt und Wüllner arbeiteten, und ich kann deshalb in Bezug auf die Technik ganz auf die oben citirten Arbeiten der beiden Forscher hinweisen, von denen namentlich der letztere dieselbe sehr eingehend erörtert. Ich wich von ihnen nur darin ab, dass ich, um der Unver-

---

[1]) Philos. Transact. 1863, S. 317.
[2]) Landolt, Pogg. Ann. 123, 595 (1864).
[3]) Pogg. Ann. 133, 1 (1868).

änderlichkeit des brechenden Winkels sicher zu sein, die planparallelen Gläser des Hohlprismas mittelst Canadabalsam an den Prismenkörper kittete, und dass ich als Lichtquelle glühenden Natriumdampf (eine Kochsalzperle in einer Alkoholflamme) benutzte. Meine Normaltemperatur war 20°.

Was die Fehlergrenze für die Bestimmungen des Brechungscoëfficienten anlangt, so kann ich hierüber ebenfalls auf Wüllner verweisen. Da ich die Einstellungen stets mehrmals wiederholte, so konnte ich $\pm 5''$ als höchsten Ablesungsfehler ansehen, der im Brechungscoëfficienten etwas mehr als ± 2 in der fünften Decimale ausmacht. Die Fehler in der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösungen mag ebensoviel betragen; ± 4 bis 5 in der fünften Decimale sind somit als Grenze der Genauigkeit anzusehen. Dies wird bestätigt durch eine Reihe von Brechungscoëfficienten des destillirten Wassers, die ich, um eine Controle für etwaige Aenderungen des Apparats zu haben, von Zeit zu Zeit während der Arbeit bestimmte. Ich erhielt folgende Zahlen für Natriumlicht und + 20°.

1,332951	— 17
1,332969	+ 1
1,332960	— 8
1,332994	+ 26
1,332961	— 7
1,332957	— 11
1,332987	+ 19
1,332968	

Zur Zeit, als ich die volumchemischen Bestimmungen ausführte, stand mir das Spectrometer nicht zur Verfügung. Ich habe also nicht mit denselben Flüssigkeiten arbeiten können und entschloss mich deshalb, um für die mühsame Wägung die bequemere Messung der Flüssigkeitsmengen eintreten lassen zu können, die Lösungen nicht dem Gewichte, sondern dem Volumen nach äquivalent zu machen. Man erlangt hierbei neben der Bequemlichkeit noch einen theoretischen Vortheil.

Es müssen nämlich bei der Berechnung der Aende-

rungen, um die es sich hier handelt, Brechungscoëfficienten addirt und multiplicirt werden. Solange man dieselben als Verhältniss der Sinus des Einfalls- und Brechungswinkels, oder auch als Verhältniss der Lichtgeschwindigkeit auffasst, hat ein solches Verfahren keinen Sinn. Betrachtet man dagegen den Brechungscoëfficienten als den numerischen Werth der Zeit, welche der Lichtstrahl zum Durcheilen gleicher Strecken im leeren Raum (resp. in der Luft) und im untersuchten Mittel braucht, so giebt es einen verständlichen Sinn, wenn man die Zeiten addirt, welche der Lichtstrahl braucht, um z. B. nacheinander die getrennten Lösungen von Säure und Basis zu durcheilen und mit der Zeit vergleicht, welche erforderlich ist, wenn Säure und Basis nicht mehr räumlich getrennt, sondern chemisch verbunden sich ihm in den Weg stellen.

Diese Betrachtungsweise, welche sich um den Gang des Lichts durch gleiche Strecken dreht, erfordert aber die Volumäquivalenz der Lösungen. Gewichtsäquivalente Lösungen, wie bei meinen volumchemischen Versuchen wären anzuwenden, wenn nicht die Brechungscoëfficienten, sondern ihre Reciproken, also nicht die Zeiten, in welchen das Licht gleiche Strecken, sondern die Strecken, welche es in gleichen Zeiten zurücklegt, die Grundlage der Rechnung bilden. Beide Rechnungsweisen werden übrigens bei der Kleinheit der Unterschiede, um die es sich hier handelt, kaum verschiedene Resultate ergeben.

Die nachfolgenden Tabellen entsprechen vollständig denen der vorigen Abtheilung. Um unnütze Nullen zu vermeiden, habe ich sämmtliche Brechungscoëfficienten mit 100000 multiplicirt.

1. Kali 134357,0
2. Natron 134363,9
3. Ammoniak 133382,8

A. Einbasische Säuren.

1. Salpetersäure, HNO_3

4. HNO_3 134076,0

5. $HKO + HNO_3$	133768,1	268433	267536	−897
6. $HNaO + HNO_3$	133776,2	268440	267552	−888

7. $NH_3 + HNO_3$	133798,8	267459	267598	+ 139
8. $KNO_3 + 2HNO_3$	133921,2	535688	535685	— 3
9. $NaNO_3 + 2HNO_3$	133925,4	535704	535702	— 2
10. $NH_4NO_3 + 2HNO_3$	133936,9	535750	535748	— 2

2. Chlorwasserstoffsäure, HCl.

11. HCl 134125,5

12. HKO + HCl	133800,4	268483	267601	— 882
13. HNaO + HCl	133804,9	268489	267610	— 879
14. $NH_3 + HCl$	133823,3	267509	267657	+ 148
15. KCl + 2HCl	133965,0	535852	535860	+ 8
16. NaCl + 2HCl	133968,0	535861	535872	+ 11
17. $NH_4Cl + 2HCl$	133977,0	535908	535908	0

3. Bromwasserstoffsäure, HBr.

18. HBr 134499,8

19. HKO + HBr	133970,4	268857	267941	— 916
20. HNaO + HBr	133976,4	268864	267957	— 907
21. $NH_3 + HBr$	133999,7	267883	267999	+ 117
22. KBr + 2HBr	134235,0	536940	536940	0
23. NaBr + 2HBr	134241,6	536956	536966	+ 10
24. $NH_4Br + 2HBr$	134253,2	536999	537013	+ 14

4. Jodwasserstoffsäure, HJ.

25. HJ 135344,4

26. HKO + HJ	134381,5	269701	268763	— 938
27. HNaO + HJ	134392,5	269708	268785	— 923
28. $NH_3 + HJ$	134413,7	268727	268827	+ 100
29. KJ + 2HJ	134860,8	539452	539443	— 9
30. NaJ + 2HJ	134865,8	539474	539463	— 11
31. $NH_4J + 2HJ$	134877,5	539516	539510	— 6

5. Ameisensäure, HCO_2H.

32. HCO_2H 133570,2

33. $HKO + HCO_2H$	133721,6	267927	267443	— 484
34. $HNaO + HCO_2H$	133728,2	267934	267456	— 478
35. $NH_3 + HCO_2H$	133744,4	266953	267489	+ 536
36. $KCO_2H + 2HCO_2H$	133645,1	534584	534580	— 3
37. $NaCO_2H + 2HCO_2H$	133648,7	533597	534595	— 2
38. $NH_4CO_2H + 2HCO_2H$	133654,7	534629	534619	— 10

6. Essigsäure, $HC_2O_2H_3$.

39. $HC_2O_2H_3$ 133749,5

40. $HKO + HC_2O_2H_3$	133872,2	268106	267744	— 362
41. $HNaO + HC_2O_2H_3$	133879,5	268113	267759	— 354
42. $NH_3 + HC_2O_2H_3$	133889,0	267132	267776	+ 646

43. $KC_2O_2H_3 + HC_2O_2H_3$	133883,5	401494	401501	+	7
44. $NaC_2O_2H_3 + HC_2O_2H_3$	133896,6	401501	401510	+	9
45. $NH_4C_2O_2H_3 + HC_2O_2H_3$	133845,6	401528	401537	+	9

7. Monochloressigsäure, $HC_2O_2H_2Cl$.

46. $HC_2O_2H_2Cl$ 134240,1

47. $HKO + HC_2O_2H_2Cl$	134086,2	258597	258172	— 425
48. $HNaO + HC_2O_2H_2Cl$	134096,3	268604	268192	— 412
49. $NH_3 + HC_2O_2H_2Cl$	134113,1	267623	268226	+ 603
50. $KC_2O_2H_2Cl + HC_2O_2H_2Cl$	134135,3	402418	402406	— 7
51. $NaC_2O_2H_2Cl + HC_2O_2H_2Cl$	134141,7	402433	402425	— 7
52. $NH_4C_2O_2H_2Cl + HC_2O_2H_2Cl$	134154,1	402466	402462	— 4

8. Dichloressigsäure, $HC_2O_2HCl_2$.

53. $HC_2O_2HCl_2$ 134705,9

54. $HKO + HC_2O_2HCl_2$	134255,0	269063	268511	— 552
55. $HNaO + HC_2O_2HCl_2$	134262,8	269070	268526	— 544
56. $NH_3 + HC_2O_2HCl_2$	134281,1	268089	268562	+ 473
57. $KC_2O_2HCl_2 + HC_2O_2HCl_2$	134387,7	403217	403163	— 54
58. $NaC_2O_2HCl_2 + HC_2O_2HCl_2$	134395,2	403232	403186	— 46
59. $NH_4C_2O_2HCl_2 + HC_2O_2HCl_2$	134405,9	403268	403218	— 50

9. Trichloressigsäure, $HC_2O_2Cl_3$.

60. $HC_2O_2Cl_3$ 135263,6

61. $HKO + HC_2O_2Cl_3$	134428,1	269621	268846	— 774
62. $HNaO + HC_2O_2Cl_3$	134426,7	269628	268858	— 770
63. $NH_3 + HC_2O_2Cl_3$	134440,0	268646	268911	+ 264
64. $KC_2O_2Cl_3 + HC_2O_2Cl_3$	134705,9	404110	404118	+ 8
65. $NaC_2O_2Cl_3 + HC_2O_2Cl_3$	134707,4	404117	404122	— 5
66. $NH_4C_2O_2Cl_3 + HC_2O_2Cl_3$	134726,3	404174	404179	+ 5

10. Propionsäure, $HC_3O_2H_5$.

67. $HC_3O_2H_5$ 133990,9

68. $HKO + HC_3O_2H_5$	134015,1	268848	268530	— 318
69. $HNaO + HC_3O_2H_5$	134024,7	268855	268049	— 306
70. $NH_3 + HC_3O_2H_5$	134036,4	267374	268073	+ 699
71. $KC_3O_2H_5 + HC_3O_2H_5$	134010,7	402021	402032	+ 11
72. $NaC_3O_2H_5 + HC_3O_2H_5$	134017,8	402040	402052	+ 12
73. $NH_4C_3O_2H_5 + HC_3O_2H_5$	134026,1	402064	402078	+ 14

11. Buttersäure, $HC_4O_2H_7$.

74. $HC_4O_2H_7$ 134143,4

75. $HKO + HC_4O_2H_7$	134110,4	268500	268221	— 279
76. $HNaO + HC_4O_2H_7$	134119,2	268507	268238	— 269
77. $NH_3 + HC_4O_2H_7$	134128,0	267526	268256	+ 730

78. $KC_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	134127,2	402364	402382	+ 17
79. $NaC_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	134131,0	402382	402393	+ 11
80. $NH_4C_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	134140,5	402399	402421	+ 22

12. Isobuttersäure. $HC_4O_2H_7$.

81. $HC_4O_2H_7$ 134096,2

81a. $HKO + HC_4O_2H_7$	134099,4	268458	268199	— 254
82. $HNaO + HC_4O_2H_7$	134106,0	258460	268212	— 248
83. $NH_3 + HC_4O_2H_7$	134118,4	267479	268237	+ 758
84. $KC_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	134102,7	402395	402408	+ 13
85. $NaC_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	134105,3	402308	402316	+ 8
86. $NH_4C_4O_2H_7 + HC_4O_2H_7$	134115,2	402333	402346	+ 13

13. Milchsäure. $HC_3O_3H_5$.

87. $HC_3O_3H_5$ 134282,0

88. $HKO + HC_3O_3H_5$	134117,8	268589	268286	— 353
89. $HNaO + HC_3O_3H_5$	134125,8	268596	268252	— 344
90. $NH_3 + HC_3O_3H_5$	134138,0	267615	268276	+ 661
91. $KC_3O_3H_5 + HC_3O_3H_5$	134150,7	402468	402452	— 16
92. $NaC_3O_3H_5 + HC_3O_3H_5$	134158,3	402484	402475	— 9
93. $NH_4C_3O_3H_5 + HC_3O_3H_5$	134168,3	402508	402505	— 4

B. Zweibasische Säuren.

14. Schwefelsäure. H_2SO_4.

94. H_2SO_4 133872,5 267745

95. $2HKO + H_2SO_4$	133892,5	536459	535290	— 1169
96. $2HNaO + H_2SO_4$	133883,0	536473	535328	— 1145
97. $2NH_3 + H_2SO_4$	133854,8	534511	535419	+ 908

15. Chromsäure. CrO_3.

98. CrO_3 134586,2 269172

99. $2HKO + CrO_3$	134318,4	537886	537254	— 632
100. $2HNaO + CrO_3$	134328,5	537900	537314	— 586
101. $2NH_3 + CrO_3$	134341,1	535938	537364	+ 1426
102. $K_2CrO_4 + CrO_3$	134200,6	806426	805204	— 1222
103. $K_2CrO_4 + 2CrO_3$	134297,9	1075598	1074383	— 1215
104. $Na_2CrO_4 + CrO_3$	134212,3	806486	805274	— 1212
105. $Na_2CrO_4 + 2CrO_3$	134304,1	1075659	1074433	— 1226
106. $N_2H_8CrO_4 + CrO_3$	134223,3	806537	805340	— 1197
107. $N_2H_8CrO_4 + CrO_3$	134310,7	1075709	1074486	— 1223

16. Selenige Säure. H_2SeO_3.

108. H_2SeO_3 133965,3 267931

109. $2HKO + H_2SeO_3$	134043,0	536645	536172	— 473
110. $2HNaO + H_2SeO_3$	134045,9	536658	536183	— 475

111.	$2NH_3 + H_2SeO_3$	134013,7	534696	536055	+ 1359
112.	$K_2SeO_3 + H_2SeO_3$	133939,5	804103	803637	— 466
113.	$K_2SeO_3 + 2H_2SeO_3$	133948,4	1072033	1071587	— 446
114.	$Na_2SeO_3 + H_2SeO_3$	133942,7	804114	803656	— 458
115.	$Na_2SeO_3 + 2H_2SeO_3$	133950,6	1072045	1071605	— 440
116.	$N_2H_8SeO_3 + \frac{1}{2}H_2SeO_3$	134013,1	589641	589658	+ 17
117.	$N_2H_8SeO_3 + \frac{1}{2}H_2SeO_3$	133988,8	643227	643146	— 81
118.	$N_2H_8SeO_3 + H_2SeO_3$	133956,5	803985	803789	— 246
119.	$N_2H_8SeO_3 + 2H_2SeO_3$	133954,9	1071914	1071639	— 275

17. Oxalsäure. $H_2C_2O_4$.

120. $H_2C_2O_4$ 133811,1 267622

121.	$2HKO + H_2C_2O_4$	133865,4	536336	535462	— 874
122.	$2HNaO + H_2C_2O_4$	133873,5	536350	535494	— 856
123.	$2NH_3 + H_2C_2O_4$	133883,0	534388	535532	+ 1144
124.	$N_2H_8C_2O_4 + H_2C_2O_4$	133791,3	803154	802748	— 406

18. Bernsteinsäure. $H_2C_4O_4H_4$.

125. $H_2C_4O_4H_4$ 133941,1 267882

126.	$2HKO + H_2C_4O_4H_4$	133989,4	536596	535958	— 638
127.	$2HNaO + H_2C_4O_4H_4$	133991,0	536610	535964	— 646
128.	$2NH_3 + H_2C_4O_4H_4$	134007,8	534648	536031	+ 1383
129.	$K_2C_4O_4H_4 + H_2C_4O_4H_4$	133965,2	803840	803791	— 49
130.	$K_2C_4O_4H_4 + 2H_2C_4O_4H_4$	133960,0	1071722	1071680	— 42
131.	$Na_2C_4O_4H_4 + H_2C_4O_4H_4$	133967,6	803846	803806	— 40
132.	$Na_2C_4O_4H_4 + 2H_2C_4O_4H_4$	133960,9	1071728	1071688	— 40
133.	$N_2H_8C_4O_4H_4 + H_2C_4O_4H_4$	133978,3	803913	803870	— 43
134.	$N_2H_8C_4O_4H_4 + 2H_2C_4O_4H_4$	133968,9	1071796	1071751	— 45

19. Aepfelsäure. $H_2C_4O_5H_4$.

135. $H_2C_4O_5H_4$ 1340891 268178

136.	$2HKO + H_2C_4O_5H_4$	134043,8	536893	536173	— 720
137.	$2HNaO + H_2C_4O_5H_4$	134052,5	536906	536210	— 696
138.	$2NH_3 + H_2C_4O_5H_4$	134073,1	534944	536292	+ 1348
139.	$K_2C_4O_5H_4 + H_2C_4O_5H_4$	134049,6	804351	804298	— 53
140.	$K_2C_4O_5H_4 + 2H_2C_4O_5H_4$	134059,4	1072530	1072475	— 55
141.	$Na_2C_4O_5H_4 + H_2C_4O_5H_4$	134053,8	804388	804320	— 68
142.	$Na_2C_4O_5H_4 + 2H_2C_4O_5H_4$	134061,3	1072566	1072490	— 78
143.	$N_2H_8C_4H_5O_4 + H_2C_4H_5O_4$	134070,5	804471	804421	— 53
144.	$N_2H_8C_4H_5O_4 + 2H_2C_4H_5O_4$	135074,5	1072649	1072596	— 53

20. Weinsäure. $H_2C_4O_6H_4$.

145. $H_2C_4O_6H_4$ 134229,0 268458

146.	$2HKO + H_2C_4O_6H_4$	134086,1	537172	536344	— 828
147.	$2HNaO + H_2C_4O_6H_4$	134090,9	537186	536364	— 822

148.	$2NH_3 + H_2C_4O_6H_4$	134114,8	535224	536459	+1235
149.	$Na_2C_4O_6H_4 + H_2C_4O_6H_4$	134128,7	804822	804772	— 50
150.	$Na_2C_4O_6H_4 + 2H_2C_4O_6H_4$	134146,4	1073280	1073171	— 109

C. Dreibasische Säuren.

21. Citronensäure. $H_3C_6O_7H_5$.

151.	$H_3C_6O_7H_5$	134120,0	402360		
152.	$3HKO + H_3C_6O_7H_5$	134068,6	805431	804412	—1019
153.	$3HNaO + H_3C_6O_7H_5$	134064,8	805452	804886	—1066
154.	$3NH_3 + H_3C_6O_7H_5$	134095,0	802508	804570	+2062
155.	$K_3C_6O_7H_5 + \frac{1}{3}H_3C_6O_7H_5$	134058,5	1072652	1072468	— 184
156.	$K_3C_6O_7H_5 + \frac{2}{3}H_3C_6O_7H_5$	134066,7	1340891	1340667	— 224
157.	$K_3C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	134071,9	1509132	1508863	— 269
158.	$Na_3C_6O_7H_5 + \frac{1}{3}H_3C_6O_7H_5$	134058,4	1072626	1072467	— 159
159.	$Na_3C_6O_7H_5 + \frac{2}{3}H_3C_6O_7H_5$	134067,2	1340866	1340672	— 194
160.	$Na_3C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	134074,2	1509106	1508890	— 216
161.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + \frac{1}{3}H_3C_6O_7H_5$	134076,8	1072810	1072614	— 196
162.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + \frac{2}{3}H_3C_6O_7H_5$	134082,8	1341050	1340828	— 222
163.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	134086,2	1509290	1509036	— 254

22. Phosphorsäure. H_3PO_4.

164.	H_3PO_4	133635,6	400907		
165.	$3HKO + H_3PO_4$	1339931	803978	803959	— 19
166.	$3HNaO + H_3PO_4$	1339931	803959	803959	— 40
167.	$3NH_3 + H_3PO_4$	1336951	801055	802171	+1116
168.	$K_3PO_4 + \frac{1}{3}H_3PO_4$	1338941	1071230	1071153	— 77
169.	$K_3PO_4 + \frac{2}{3}H_3PO_4$	1338244	1338501	1338244	— 257
170.	$K_3PO_4 + 2H_3PO_4$	1337796	1605772	1605355	— 417
171.	$Na_3PO_4 + \frac{1}{3}H_3PO_4$	1338940	1071230	1071152	— 78
172.	$Na_3PO_4 + \frac{2}{3}H_3PO_4$	1338256	1338501	1338259	— 242
173.	$Na_3PO_4 + 2H_3PO_4$	1337848	1605772	1605418	— 354
174.	$N_3H_{12}PO_4 + \frac{1}{3}H_3PO_4$	1337723	1069442	1070178	+ 736
175.	$N_3H_{12}PO_4 + \frac{2}{3}H_3PO_4$	1338060	1336713	1338060	+1347
176.	$N_3H_{12}PO_4 + 2H_3PO_4$	1337818	1503984	1505382	+1398

23. Arseniksäure. H_3AsO_4.

177.	H_3AsO_4	1337018	401105		
178.	$3HKO + H_3AsO_4$	134000,4	804176	804002	— 174
179.	$3HNaO + H_3AsO_4$	134001,9	804197	804011	— 186
180.	$3NH_3 + H_3AsO_4$	133808,2	801254	802849	+1595
181.	$K_3AsO_4 + \frac{1}{3}H_3AsO_4$	133872,7	1071406	1070982	— 424
182.	$K_3AsO_4 + \frac{2}{3}H_3AsO_4$	133900,9	1338808	1338009	— 799
183.	$K_3AsO_4 + 2H_3AsO_4$	133764,9	1606213	1605179	—1034
184.	$Na_3AsO_4 + \frac{1}{3}H_3AsO_4$	133877,0	1071415	1071016	— 399

185.	$Na_3AsO_4 + \frac{1}{2}H_3AsO_4$	133808,7	1338918	1338087	— 781
186.	$Na_3AsO_4 + 2H_3AsO_4$	133769,3	1606222	1605292	— 990
187.	$N_3H_{12}AsO_4 + \frac{1}{2}H_3AsO_4$	133868,4	1070258	1070947	+ 694
188.	$N_3H_{12}AsO_4 + \frac{1}{4}H_3AsO_4$	133812,6	1337656	1338126	+ 470
189.	$N_3H_{12}AsO_4 + 2H_3AsO_4$	133774,7	1605060	1605294	+ 234

D. Relative Affinitäten.

Dichloressigsäure und Salpetersäure.

190.	$KC_2O_2HCl + HNO_3$	134098,0	402587	402294	— 293
191.	$NaC_2O_2HCl_2 + HNO_3$	134100,9	402602	402303	— 299
192.	$NH_4C_2O_2HCl_2 + HNO_3$	134119,8	402638	402359	— 279

Dichloressigsäure und Salzsäure.

193.	$KC_2O_2HCl_2 + HCl$	134119,8	402636	402359	— 237
194.	$NaC_2O_2HCl_2 + HCl$	134130,5	402651	402391	— 260
195.	$NH_4C_2O_2HCl_2 + HCl$	134148,4	402688	402430	— 258

Trichloressigsäure und Monochloressigsäure.

196.	$KC_2O_2Cl_3 + HC_2O_2H_2Cl$	134374,1	403086	403122	+ 36
197.	$NaC_2O_2Cl_3 + HC_2O_2H_2Cl$	134375,5	403094	403127	+ 33
198.	$NH_4C_2O_2Cl_3 + HC_2O_2H_2Cl$	134396,3	403151	403189	+ 38

Buttersäure und Ameisensäure.

199.	$KC_4O_2H_7 + HCO_2H$	133983,2	401791	401650	— 141
200.	$NaC_4O_2H_7 + HCO_2H$	133985,3	401809	401656	— 153
201.	$NH_4C_4O_2H_7 + HCO_2H$	133992,7	401826	401678	— 148

Isobuttersäure und Ameisensäure.

202.	$KC_4O_2H_7 + HCO_2H$	133967,7	401769	401603	— 166
203.	$NaC_4O_2H_7 + HCO_2H$	33971,4	401782	401614	— 168
204.	$NH_4C_4O_2H_7 + HCO_2H$	133982,4	401807	401647	— 160

Ameisensäure und Isobuttersäure.

205.	$KCO_2H + HC_4O_2H_7$	133968,5	401539	401605	+ 66
206.	$NaCO_2H + HC_4O_2H_7$	133972,4	401553	401617	+ 64
207.	$NH_4CO_2H + HC_4O_2H_7$	133980,2	401585	401641	+ 56

Für die folgenden Versuche ist eine Ameisensäure mit dem Brechungscoëfficienten

$$HCO_2H = 133574,6$$

verwendet werden.

Propionsäure und Ameisensäure.

208.	$KC_3O_2H_5 + HCO_2H$	133827,3	401605	401482	— 123
209.	$NaC_3O_2H_5 + HCO_2H$	133831,0	401624	401493	— 131
210.	$NH_4C_3O_2H_5 + HCO_2H$	133841,0	401647	401523	— 124

Milchsäure und Ameisensäure.

211.	$KC_3O_3H_5 + HCO_2H$	133909,2	401810	401728	— 82
212.	$NaC_3O_3H_5 + HCO_2H$	133911,8	401826	401735	— 91
213.	$NH_4C_3O_3H_5 + HCO_2H$	133928,6	401851	400786	— 75

Essigsäure und Buttersäure.

214.	$KC_2O_2H_3 + HC_4O_2H_7$	133977,2	401888	401932	+ 44
215.	$NaC_2O_2H_3 + HC_4O_2H_7$	133985,1	401902	401955	+ 53
216.	$NH_4C_2O_2H_3 + HC_4O_2H_7$	133987,8	401921	401962	+ 41

Essigsäure und Isobuttersäure.

217.	$KC_2O_2H_3 + HC_4O_2H_7$	133961,8	401840	401885	+ 45
218.	$NaC_2O_2H_3 + HC_4O_2H_7$	133970,6	401855	401912	+ 57
219.	$NH_4C_2O_2H_3 + HC_4O_2H_7$	133978,7	401874	401936	+ 62

Milchsäure und Dichloressigsäure.

220.	$KC_3O_3H_5 + HC_2O_2HCl_2$	134246,1	402941	402738	— 203
221.	$NaC_3O_3H_5 + HC_2O_2HCl_2$	134251,3	402958	402754	— 204
222.	$NH_4C_3O_3H_5 + HC_2O_2HCl_2$	134265,0	402982	402795	— 187

Bernsteinsäure und Ameisensäure.

223.	$K_2C_4O_4H_4 + 2HCO_2H$	133811,9	803106	802872	— 234
224.	$Na_2C_4O_4H_4 + 2HCO_2H$	133815,2	803114	802892	— 222
225.	$N_2H_8C_4O_4H_4 + 2HCO_2H$	133825,9	803180	802956	— 224

Aepfelsäure und Ameisensäure.

226.	$K_2C_4O_5H_4 + 2HCO_2H$	133858,9	803322	803153	— 169
227.	$Na_2C_4O_5H_4 + 2HCO_2H$	133868,3	803360	803180	— 180
228.	$N_2H_8C_4O_5H_4 + 2HCO_2H$	133875,0	803442	803250	— 192

Weinsäure und Ameisensäure.

229.	$Na_2C_4O_6H_4 + 2HCO_2H$	133903,6	803513	803422	— 91

III. Resultate.

Als erste und am meisten in die Augen springende Thatsache ergiebt sich beim Ueberblick der gewonnenen Zahlen, dass der Voraussetzung entsprechend die Volumänderungen und die Aenderungen des Brechungscoëfficienten vollständig analog (mit umgekehrtem Vorzeichen) verlaufen. Eine vollständige Proportionalität der entsprechenden Werthe findet indessen nicht statt. Es weist dieses darauf hin, dass die Constanz des specifischen Brechungsvermögens keine vollkommene ist, insbesondere wo es sich um chemische Aenderungen handelt, eine That-

sache, die sich auch aus Landolt's Arbeiten ergiebt. Die Analogie bei den Zahlenreihen ist bei alledem so vollständig, dass die aus den gefundenen Volumänderungen zu ziehenden Schlüsse unter Berücksichtigung des Zeichens unmittelbar für die optischen Erscheinungen gelten. Beim Vergleich der Zahlenwerthe ist indessen die Fehlergrenze zu berücksichtigen, die bei den optischen Versuchen etwa fünfmal weiter ist, als bei den volumchemischen. Diese Ueberlegenheit der älteren Methode ist keine principielle; Versuche, die ich begonnen habe, die Bestimmung der Brechungscoëfficienten genauer und bequemer zu machen, lassen mich bereits hoffen, die optische Methode auf den Grad der Genauigkeit der volumchemischen bringen zu können, und dann ist sie wiederum durch die fast zehnmal geringere Substanzmenge, die sie erfordert, der anderen überlegen.

Um bei der nachfolgenden Discussion der erhaltenen Zahlen nicht immer wieder die volumchemischen und die optisch-chemischen besonders benennen zu müssen, schliesse ich alle Zahlen, die sich auf optische Versuche beziehen, in eckige Klammern [ ].

Ich gebe zunächst eine Tabelle über die bei der Neutralisation einbasischer Säuren erhaltenen Resultate.

Tab. I. Neutralisation einbasischer Säuren.

	Kali.		Natron.		Ammoniak.	
Salpetersäure	+20,046	[−897]	+19,770	[−888]	− 6,441	[+139]
Salzsäure	+19,521	[−882]	+19,238	[−879]	− 6,572	[+148]
Bromwasserstoffs.	+19,626	[−916]	+19,336	[−907]	− 6,565	[+117]
Jodwasserstoffsäure	+19,799	[−988]	+19,585	[−923]	− 6,442	[+100]
Ameisensäure	+12,361	[−484]	+12,153	[−478]	−13,593	[+536]
Essigsäure	+ 9,522	[−363]	+ 9,287	[−354]	−16,261	[+646]
Monochloressigs.	+10,855	[−425]	+10,628	[−412]	−15,087	[+603]
Dichloressigsäure	+12,946	[−552]	+12,702	[−544]	−12,975	[+473]
Trichloressigsäure	+17,357	[−774]	+17,067	[−774]	− 8,665	[+264]
Propionsäure	+ 7,880	[−318]	+ 7,679	[−306]	−17,822	[+699]
Buttersäure	+ 6,984	[−279]	+ 6,844	[−269]	−18,633	[+730]
Isobuttersäure	+ 6,301	[−254]	+ 6,174	[−248]	−19,270	[+758]
Glycolsäure	+ 9,616	−	+ 9,517	−	−16,496	−
Milchsäure	+ 8,267	[−853]	+ 8,139	[−844]	−17,739	[+661]

Die untersuchten Säuren zerfallen auf den ersten Blick in zwei gut unterschiedene Gruppen, die anorganischen und die organischen Säuren. Die der ersten Gruppe zeigen nämlich beim Kali und Natron etwa doppelt so grosse, beim Ammoniak etwa dreimal so kleine Werthe, wie die bei der zweiten. Indessen wird durch die Chlorsubstitutionsprodukte der Essigsäure ein Uebergang zwischen beiden hergestellt und vorläufige Versuche haben mich gelehrt, dass auch die Aetherschwefelsäuren Werthe ergeben, welche denen der Salz- und Salpetersäure nahe kömmen. Für Reihen analoger Säuren finden stetig auf- oder absteigende Werthe statt. So nehmen dieselben zu in der Reihe HCl, HBr, HJ, in der Reihe $C_2H_4O_2$, $C_2H_3ClO_2$, $C_2H_2Cl_2O_2$, $C_2HCl_3O_2$, in der Reihe $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_2$ und $C_3H_6O_3$, $C_3H_6O_3$, sie nehmen ab in der Reihe CH_2O_2, $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_2$, $C_4H_8O_2$ und $C_3H_6O_3$, $C_3H_6O_3$.

Vergleicht man die Werthe, welche dieselbe Säure mit verschiedenen Basen ergiebt, so findet man sie für Kali und Natron stets positiv [negativ], für Ammoniak stets negativ [positiv]; die ersteren sind nahezu gleich, nur zeigt das Natron durchgängig kleinere Zahlen. Die Differenzen der zu derselben Säure und ver-

Tab. II. Differenzen in Bezug auf die Säure.

	Kali-Ammoniak.		Natron-Ammoniak.		Kali-Natron.	
Salpetersäure	26,487	[1086]	26,211	[1027]	0,276	[9]
Salzsäure	26,093	[1030]	25,810	[1027]	0,283	[3]
Bromwasserstoffsäure	26,191	[1033]	25,901	[1024]	0,290	[9]
Jodwasserstoffsäure	26,241	[1038]	25,977	[1023]	0,264	[15]
Ameisensäure	25,954	[1020]	25,746	[1014]	0,202	[7]
Essigsäure	25,783	[1009]	25,548	[1000]	0,235	[9]
Monochloressigsäure	25,942	[1028]	25,715	[1015]	0,227	[13]
Dichloressigsäure	25,921	[1025]	25,677	[1017]	0,244	[8]
Trichloressigsäure	26,022	[1038]	25,732	[1038]	0,290	[0]
Propionsäure	25,652	[1017]	25,501	[1005]	0,151	[12]
Buttersäure	25,617	[1009]	25,477	[999]	0,140	[10]
Isobuttersäure	25,5721	[1012]	25,444	[1006]	0,137	[6]
Glycolsäure	26,112	—	26,013	—	0,099	—
Milchsäure	26,006	[1014]	25,872	[1 05]	0,134	[9]

schiedenen Basen gehörigen Zahlen sind von Säure zu Säure nahezu constant, wie die vorstehende Tabelle ausweist.

Bei den optischen Versuchen ist noch die hiermit im Zusammenhang stehende merkwürdige Thatsache hervorzuheben, dass die Brechungscoëfficienten äquivalenter Kali-, Natron- und Ammoniaksalzlösungen fast gleich sind. Die Abweichungen finden regelmässig in dem Sinne statt, dass die Natronsalze grössere Brechungscoëfficienten zeigen, als die Kalisalze, und die Ammoniaksalze grössere als beide (vgl. S. 344—347), sie gehen also unerwarteter Weise umgekehrt wie die Atomgewichte, d. h. umgekehrt wie die absoluten Gewichte in gleichen Volumen gelösten Substanz.

Ebenso wie die zu einer Säure und verschiedenen Basen gehörigen Zahlen nahezu constante Differenzen von Säure zu Säure zeigen, ergeben sich solche auch bei Betrachtung derselben Basis und verschiedener Säuren. Ich stelle die Differenzen gegen den kleinsten beobachteten Werth, den für Isobuttersäure, zusammen.

Tab. III. Differenzen in Bezug auf die Basis.

	Kali.		Natron.		Ammoniak.	
Salpetersäure	13,735	[643]	13,696	[640]	12,829	[619]
Salzsäure	13,220	[628]	13,064	[681]	12,769	[610]
Bromwasserstoffsäure	13,825	[662]	13,162	[659]	12,705	[641]
Jodwasserstoffsäure	13,498	[684]	13,361	[675]	12,828	[658]
Ameisensäure	6,060	[230]	6,019	[230]	5,677	[222]
Essigsäure	3,221	[109]	3,118	[106]	3,009	[112]
Monochloressigsäure	4,554	[171]	4,454	[164]	4,183	[155]
Dichloressigsäure	6,645	[198]	6,528	[196]	6,295	[185]
Trichloressigsäure	13,056	[520]	12,893	[520]	10,605	[494]
Propionsäure	1,529	[64]	1,505	[58]	1,448	[59]
Buttersäure	0,683	[25]	0,670	[21]	0,637	[25]
Isobuttersäure	0,000	[00]	0,000	[00]	0,000	[00]
Glycolsäure	3,315	—	3,343	—	2,774	—
Milchsäure	1,066	[39]	1,959	[96]	1,531	[81]

Wie in der Tab. II die zu einer Basis gehörigen Verticalcolumnen nahezu constant waren, sind es hier die zu

einer Säure gehörigen Horizontalcolumnen. Die Abweichungen von der vollständigen Gleichheit erscheinen hier etwas beträchtlicher und zeigen sich darin denen der Tab. II analog, dass dort die schwächere Säure, hier die schwächere Basis meist den kleineren Werth aufweist. Wir werden später Gelegenheit haben, hierauf näher einzugehen.

Vernachlässigen wir einstweilen diese kleinen Unterschiede, so können wir sagen, dass in der Tab. I die Differenzen entsprecher Glieder sowohl der horizontalen wie der verticalen Reihen constant sind. In dieser Thatsache ist die Begründung des von Valson aufgestellten Gesetzes der Moduln[1]) enthalten, nach welchem man die Dichte äquivalenter Salzlösungen dadurch berechnen kann, dass man von einer Normallösung ausgehend, bestimmte Constanten sowohl für die Säure wie für die Basis zuaddirt.

Es ist diese Form der constanten Horizontal- und Verticaldifferenzen in den Werthen der physikalischen Eigenschaften systematisch geordneter Verbindungen thatsächlich auch diejenige, welche sich beinahe in allen stöchiometrischen Beziehungen wiederfindet. Kopp, der zuerst auf sie aufmerksam machte, hat derartige Regelmässigkeiten in den specifischen Volumen und den Siedepunkten der zusammengesetzten Aether u. s. w. aufgefunden. Die Erscheinung deutet auf ein allgemeines Gesetz hin, welchem die Aenderungen der physikalischen Eigenschaften durch den Verbindungsvorgang zu folgen scheinen. Man erhält nämlich die besprochenen Regelmässigkeiten als unmittelbare Folge der Annahme, dass die durch den Verbindungsvorgang veranlasste Aenderung der physikalischen Eigenschaften einen constanten Werth hat für jeden Bestandtheil, der in die Verbindung tritt und also unabhängig ist von den anderen Bestandtheilen, mit denen der erste sich verbindet.

[1]) Compt. rend. 78, 441 (1874).

Nehmen wir ein Beispiel. Es sei eine Reihe von Säuren A, A′, ... und von Basen B, B′, ... gegeben. Verbinden sich dieselben mit einander, so entstehen Volumänderungen. Nun besagt die oben gemachte Annahme, dass diese Volumänderungen sich jedesmal aus zwei Gliedern additiv zusammensetzen, von denen das eine a, a′, ... nur von der Säure, das andere b, b′, ... nur von der Basis abhängt. Ordnet man die unter dieser Annahme erhaltenen Werthe tabellarisch, so erhält man die Form

$a + b$	$a' + b$	$a'' + b$	$a''' + b$	....
$a + b'$	$a' + b'$	$a'' + b'$	$a''' + b'$	...
$a + b''$	$a' + b''$	$a'' + b''$	$a''' + b''$	...
$a + b'''$	$a' + b'''$	$a'' + b'''$	$a''' + b'''$	....
.	.	.	.	....

in welcher sowohl die horizontalen wie die verticalen Differenzen constant sind.

Es ist zu bemerken, dass selbst bei Annahme der eben gemachten Hypothese eine Bestimmung der Werthe a, a′, ... und b, b′, ... aus der Tabelle nicht möglich ist. Auch büsst dieselbe ihre charakteristische Eigenschaft nicht ein, wenn man zu jedem Gliede eine Constante c addirt.

Das besprochene Gesetz, oder viel mehr die Erscheinung, aus der dasselbe abgeleitet ist, scheint einen sehr allgemeinen Charakter zu haben. Dieselbe findet nicht nur bei den Siedepunkten, specifischen Volumen und Brechungsvermögen [1]) organischer Substanzen, bei den Volum- und Refractionsänderungen wässriger Salzlösungen statt, sondern auch für letztere bei den capillaren Steighöhen [2]), dem elektrischen Leitungsvermögen [3]), den Erniedrigungen der Gefrierpunkte [4]). Auch die specifischen Wärmen fester Körper kann man hier anführen.

Was die schon mehrfach erwähnten Schwankungen der Differenzen betrifft, so wäre der aufgestellten Hypo-

[1]) Landolt, Pogg. Ann. **123**, 595 (1864).
[2]) Valson, Ann. chim. phys. [4] **20**, 361 (1870).
[3]) Kohlrausch, Ph. Carls Repertorium **13**, 10 (1877).
[4]) Coppet, Ann. chim. phys. [6] **23**, **25**, (1871 und 73).

these die Annahme hinzuzufügen, dass die Werthe a,a', ... und b,b', ... geringe Modificationen zweiter Ordnung erleiden durch Ursachen, welche von Verbindung zu Verbindung verschieden sind. Als wesentlichste dieser Ursachen würde dann die Intensität der chemischen Verwandtschaft anzusehen sein, welche in unserem besonderen Fall, der Salzbildung in wässriger Lösung, dem zersetzenden Einfluss des Wassers ihrer Grösse entsprechend widersteht. Das Kleinerwerden der Differenzen würde dann nicht von einer Aenderung der Summanden a und b herrühren, sondern davon, dass die Reaction, auf welche sie sich beziehen, gar nicht vollständig stattfindet. Wir werden in der That weiter unten bei der Phosphor- und Arsensäure Zahlen begegnen, deren starke Abweichungen ganz unzweifelhaft in der Unvollständigkeit der Reaction begründet sind.

Ich wende mich zu den Zahlen der beiden vorhergehenden Abschnitte zurück und fasse zunächst die Einwirkung der einbasischen Säuren auf ihre Neutralsalze ins Auge.

Tab. IV. Uebersättigung neutraler Salze.

	Kali.		Natron.		Ammoniak.	
Salpetersäure	—	[−3]	—	[−3]	—	[−2]
Salzsäure	—	[+8]	—	[+11]	—	[0]
Bromwasserstoffsäure	+0,06	[0]	+0,11	[+10]	+0,09	[+14]
Jodwasserstoffsäure	+0,19	[−8]	+0,20	[−11]	−0,04	[−6]
Ameisensäure	+0,04	[−3]	+0,01	[−2]	−0,09	[−10]
Essigsäure	−0,14	[+6]	−0,20	[+9]	−0,24	[+9]
Monochloressigsäure	+0,07	[−6]	+0,06	[−7]	−0,07	[−4]
Dichloressigsäure	+0,36	[−54]	+0,41	[−46]	+0,37	[−50]
Trichloressigsäure	−0,20	[+8]	−0,12	[+5]	—	[+5]
Propionsäure	−0,29	[+11]	−0,33	[+12]	−0,42	[+15]
Buttersäure	−0,38	[+17]	−0,25	[+11]	−0,52	[+22]
Isobuttersäure	−0,50	[+13]	−0,31	[+7]	−0,62	[+13]
Milchsäure	−0,10	[−15]	−0,16	[−9]	−0,20	[−4]

Die Zahlen sind durchgängig sehr klein; sie übersteigen häufig kaum die möglichen Versuchsfehler von ± 0,08 und [± 12]. Das Zeichen ist wechselnd, ohne dass eine be-

sondere Regelmässigkeit zu erkennen wäre. Die ganze Erscheinung wird erst discutirt werden können, wenn die chemischen Functionen des Lösungswassers bekannt sind.

Ich gehe nun auf die Frage nach der Anwendbarkeit der volumchemischen und optisch-chemischen Methode zur Bestimmung relativer Affinitäten über. Ein Blick auf die Tab. I lehrt, dass die Neutralisation derselben Basis mit verschiedenen Säuren entsprechenden Werthe verschieden genug sind, um vielfältige Combinationen mit genügend grossen Unterschieden zu ermöglichen. Leider geben gerade die Säuren, welche die grössten Unterschiede zeigen, die anorganischen und die organischen, keine verwerthbaren Resultate, weil ihre Affinitäten gar zu verschieden sind. Eine leichte Ueberlegung zeigt nämlich, dass ein Affinitätsverhältniss unter übrigens gleichen Umständen um so genauer bestimmt werden kann, je weniger es von Eins abweicht; die Affinitäten der Salzsäure und Essigsäure z. B. aber verhalten sich etwa wie 80:1. Indessen lassen sich unter den organischen Säuren genug brauchbare Combinationen gewinnen.

Ich theile in Folgendem die Berechnung meiner in dieser Beziehung angestellten und in den beiden vorhergehenden Abschnitten mitgetheilten Versuche mit, indem ich nochmals auf den bereits am Anfang gemachten Vorbehalt hinweise, und für die erlangten Resultate nur annähernde Geltung in Anspruch nehme. Bei den optischen Versuchen treten die hier besonders einflussreichen Versuchsfehler so in den Vordergrund, dass ich sie nur zum Vergleich hersetzen werde; die weiteren Schlüsse beziehen sich nur auf die volumchemischen Bestimmungen.

Aus Thomsen's[1]) und meinen Versuchen über die Salpeter- und Salzsäure ist hervorgegangen, dass beide Säuren fast gleich stark sind; die Salzsäure ist etwas schwächer. Setzt man die Affinität der Salpetersäure = 100, so ist die der Salzsäure = 98.

Die beiden nachfolgenden Tabellen enthalten die Re-

[1]) Pogg. Ann. 138, 65 (1869).

sultate, zu denen ich bei der Berechnung der Theilungsversuche gelangt bin. Es wirkte immer ein Aequivalent freier Säure auf ein Aequivalent neutralen Salzes. In der ersten Columne der Tabellen ist diejenige Säure zuerst genannt, welche vorher mit der Basis verbunden war; die folgenden Columnen enthalten die Procente der von der zweitgenannten Säure der ersten entzogenen Basis. Bei der Berechnung dieser Zahlen ist die Volumänderung, welche das Salz durch Einwirkung der freien Säure erleidet durch die Differenz der Volumänderungen bei der Neutralisation beider Säuren dividirt worden, nachdem die kleinen Correctionen wegen der Einwirkung der freien Säuren auf ihre Salze (Tab. IV) angebracht waren.

Tab. V. Theilungsverhältnisse einbasischer Säuren. Volumchemische Bestimmungen.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Mittel.
1. Dichloressigsäure : Salpetersäure	77	77	75	76
2. Dichloressigsäure : Salzsäure	74	75	73	74
3. Dichloressigsäure : Trichloressigsäure	70 73	71 71	70 72	71
4. Dichloressigsäure : Milchsäure	8	9	11	9
5. Monochloressigsäure : Trichloressigsäure	92	92	92	92
6. Ameisensäure : Trichloressigsäure	97	96	97	97
7. Ameisensäure : Milchsäure	43	46	48	46
8. Ameisensäure : Essigsäure	25	23	28	24
9. Ameisensäure : Buttersäure	21	21	19	20
10. Ameisensäure : Isobuttersäure	19	19	18	19
11. Buttersäure : Essigsäure	54	52	53	53
12. Isobuttersäure : Essigsäure	56	51	53	53
13. Propionsäure : Ameisensäure	78	80	79	79
14. Glycolsäure : Ameisensäure	43	44	45	44

Im Allgemeinen stimmen die entsprechenden Werthe der Tabellen V und VI ziemlich gut mit einander überein. Für den Vergleich ist zu bemerken, dass entgegengesetzte Reactionen, wie Tab. VI No. 8 und 9 sich zu 100 ergänzen. Um somit z. B. Tab. VI No. 3 mit Tab. V No. 4 zu vergleichen, sind von einem der Werthe die Ergänzungen zu 100 zu nehmen.

Tab. VI. Theilungsverhältnisse einbasischer Säuren. Optische Bestimmungen.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Mittel.
1. Dichloressigsäure : Salpetersäure	80	81	78	80
2. Dichloressigsäure : Salzsäure	80	73	71	75
3. Milchsäure : Dichloressigsäure	88	91	90	90
4. Milchsäure : Ameisensäure	59	63	55	59
5. Trichloressigsäure : Monochloressigsäure	10	9	11	10
6. Propionsäure : Ameisensäure	80	79	74	78
7. Buttersäure : Ameisensäure	73	75	79	76
8. Isobuttersäure : Ameisensäure	74	74	73	74
9. Ameisensäure : Isobuttersäure	26	26	25	26
10. Essigsäure : Buttersäure	38	50	30	39
11. Essigsäure : Isobuttersäure	31	45	44	40

In meiner mehrfach erwähnten früheren Arbeit habe ich bewiesen, dass die relative Affinität der Salpetersäure und Salzsäure von der Basis unabhängig ist. Eine gleiche Unabhängigkeit scheint auch für die anderen Säuren, soweit die Unsicherheit der Rechnungen es zu behaupten gestattet, aus den vorstehenden Tabellen hervorzugehen, denn die Unterschiede sind nicht beträchtlich und völlig ungleichmässig vertheilt. Ich habe deshalb die für Kali, Natron und Ammoniak gefundenen Zahlen in Mittelwerthe vereinigt, die ich meinen weiteren Rechnungen zu Grunde lege.

Man erhält zunächst, wenn man von Salpetersäure = 100 ausgeht

$$\text{Dichloressigsäure} = \frac{24}{76} \times 100 = 32.$$

Aus Salzsäure = 98 kommt

$$\text{Dichloressigsäure} = \frac{26}{74} \times 98 = 34,$$

$$\text{Mittel Dichloressigsäure} = 33.$$

Hieraus folgt weiter

$$\text{Trichloressigsäure} = \frac{71}{29} \times 33 = 80$$

und

$$\text{Milchsäure} = \frac{9}{91} \times 33 = 3{,}3.$$

Aus Trichloressigsäure = 80 folgt

$$\text{Monochloressigsäure} = \frac{8}{92} \times 80 = 7{,}0,$$

$$\text{Ameisensäure} = \frac{3}{97} \times 80 = 2{,}5.$$

Der für Ameisensäure gefundene Werth ist wegen des Missverhältnisses der concurrirenden Affinitäten (40 : 1) sehr unsicher. Nehmen wir z. B. den noch innerhalb der Versuchsfehler liegenden Theilungswerth $\frac{5}{95}$ an, so kommt für die Affinität der Ameisensäure fast der doppelte Werth 4,0. Zu einem zuverlässigeren Werth gelangen wir von der Milchsäure aus. Wir erhielten für dieselbe 3,3, woraus sich ergiebt

$$\text{Ameisensäure} = \frac{54}{46} \times 3{,}3 = 3{,}9.$$

Aus Ameisensäure = 3,9 folgt weiter

$$\text{Essigsäure} = \frac{24}{76} \times 3{,}9 = 1{,}23,$$

$$\text{Propionsäure} = \frac{21}{79} \times 3{,}9 = 1{,}04,$$

$$\text{Buttersäure} = \frac{20}{80} \times 3{,}9 = 0{,}98,$$

$$\text{Isobuttersäure} = \frac{19}{81} \times 3{,}9 = 0{,}92,$$

$$\text{Glycolsäure} = \frac{56}{44} \times 3{,}9 = 5{,}0.$$

Von der Essigsäure = 1,23 ausgehend, erhalten wir endlich

$$\text{Buttersäure} = \frac{47}{53} \times 1{,}23 = 1{,}09,$$

$$\text{Isobuttersäure} = \frac{47}{53} \times 1{,}23 = 1{,}09,$$

Werthe, welche stark von den oben gefundenen abweichen. Sie sind indessen unsicherer, als die oben angegebenen, und ich behalte deshalb die früheren Zahlen bei. Dass die No. 11 und 12 der Tab. V starke Fehler enthalten, wird auch durch ihre Abweichung von den entsprechenden No. 10 und 11 der Tab. VI wahr-

scheinlich gemacht. Mit Benutzung dieser Werthe erhält man nämlich

$$\text{Buttersäure} = \frac{89}{61} \times 1{,}23 = 0{,}80,$$

$$\text{Isobuttersäure} = \frac{40}{60} \times 1{,}23 = 0{,}82,$$

Zahlen, welche ebensoviel unter den erstgefundenen Werthen liegen, wie die vorstehenden darüber, so dass der Mittelwerth einige Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Stellen wir schliesslich alle gefundenen Affinitäten zusammen, so erhalten wir folgende

Affinitätstabelle.

Salpetersäure	100
Salzsäure	98
Trichloressigsäure	80
Dichloressigsäure	38
Monochloressigsäure	7,0
Glycolsäure	5,0
Ameisensäure	3,9
Milchsäure	3,3
Essigsäure	1,23
Propionsäure	1,04
Buttersäure	0,98
Isobuttersäure	0,92

Ich wiederhole nochmals, dass diese Zahlen sehr beträchtliche Unsicherheiten enthalten. Indessen glaube ich doch, dass die Reihenfolge derselben auch bei genauerer Bestimmung keine wesentliche Aenderung erfahren wird, und aus derselben allein lassen sich schon werthvolle Schlüsse ziehen.

Zunächst ist die Essigsäure mit ihren drei Substitutionsprodukten beachtenswerth. Durch den Eintritt jedes Chloratoms vergrössert sich die Affinität in beträchtlichem Maasse, ohne jedoch auch in der Trichloressigsäure die der Chlorwasserstoffsäure zu erreichen. Es erscheint auffallend, dass die Intensität der Anziehung, welche das eine Chloratom der Salzsäure auf die Basis ausübt, grösser ist, als die, welche das ohnehin schon negative Essigsäureradical

im Verein mit drei Chloratomen leistet. Eine Vorstellung ergiebt sich indessen dafür, wenn man sich in den Chloressigsäuren die Chloratome so gestellt denkt, dass sie ihre Anziehung auf die Basis aus beträchtlich grösserer Entfernung ausüben, als das eine Chloratom der Salzsäure. Ich kann nicht umhin, auf die hierdurch angedeutete Begründung einer von der modernen speculativen wesentlich verschiedenen rationellen „Lagerungschemie" mittelst vergleichender Affinitätsstudien aufmerksam zu machen.

Eine ähnliche Steigerung der Affinität wie durch Chlor wird durch den Eintritt des Sauerstoffs bewirkt. Wir haben hierfür zwei Beispiele: Essigsäure : Glycolsäure = 1,23 : 5,0 und Propionsäure : Milchsäure = 1,04 : 3,8. Unmittelbar vergleichbar sind diese Werthe mit den bei den Chloressigsäuren sich ergebenden nicht, da dort beim Eintritt eines Chloratoms ein Atom Wasserstoff austritt, während hier das Sauerstoffatom einfach zutritt.

Durch den Eintritt von CH_2 nimmt die Affinität stetig ab, wie aus der Reihe Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure mit den Werthen 3,9, 1,23, 1,04, 0,98, sowie aus der Reihe Glycolsäure, Milchsäure mit 5,0, 3,3 ersichtlich ist.

Hierbei muss ich auf den eigenthümlichen Parallelismus aufmerksam machen, welchen die eben geschilderten Zu- und Abnahmen der Affinität mit den Zu- und Abnahmen der Volumänderungen bei der Neutralisation zeigen, denn auch dort wachsen die Grössen mit eintretendem Cl und O und vermindern sich mit eintretendem CH_2. Diese Uebereinstimmung ist um so seltsamer, da sie allen gewohnten Vorstellungen über grössere Contraction bei grösserer Affinität widerspricht, denn hier zeigt sich bei den Kali- und Natronsalzen die Ausdehnung grösser, bei den Ammoniaksalzen die Contraction geringer, wenn die Affinität wächst. Die Erscheinung lässt sich bis in die anorganischen Säuren verfolgen.

In meiner ersten Mittheilung[1]) wies ich auf eine Ana-

[1]) Pogg. Ann. Suppl. 8, 167 (1878).

logie der Volumänderungen mit den thermochemischen Erscheinungen hin, die sich darin aussprach, dass grösseren Ausdehnungen geringere Wärmeentwicklungen entsprachen und umgekehrt. Hält man diese Analogie mit der soeben hervorgehobenen zusammen, so gelangt man zu dem paradoxen Satze, dass grössere Affinitäten geringern Wärmeentwicklungen entsprechen. Dies bestätigt sich nun zuweilen wirklich. Die grösste Neutralisationswärme unter den von Thomsen untersuchten Säuren hat die Fluorwasserstoffsäure, deren „Avidität" er zu 0,05 der Salzsäure bestimmt [1]). Auch die notorisch sehr schwache Phosphorsäure hat eine beträchtlich grössere Neutralisationswärme als die Salpetersäure u. s. w.

Bemerkenswerther als diese Fälle ist das Verhalten der Fettsäuren, über deren thermochemische Beziehungen wir von Berthelot Daten [2]) besitzen. Nach demselben ist die Neutralisationswärme mit Natron für

Ameisensäure	13,38,
Essigsäure	13,33,
Propionsäure	13,40,
Buttersäure	13,66,
Valeriansäure	13,98,

Mit Ausnahme des ersten Gliedes nehmen die Neutralisationswärmen mit dem Atomgewicht zu; die Ausdehnungen bei der Neutralisation nehmen nach meinen Bestimmungen ab und ebenso die Affinitäten. Ich kann zunächst nichts thun, als diese Thatsachen constatiren.

Zweibasische Säuren.

Die von mir untersuchten zweibasischen Säuren zeigen in ihrem volumchemischen und optischen Verhalten wenig Gemeinsames, ausser ihrem Gattungscharakter, der Bildung saurer Salze, welche ausnahmelos von einer Ausdehnung begleitet ist. Ich werde sie deshalb einzeln abhandeln.

---

[1]) Pogg. Ann. **138**, 210 (1869).

[2]) Ann. chim. phys. [5] **6**, 326 (1875).

1. Schwefelsäure.

Für die Schwefelsäure sind folgende Zahlen vorhanden, die ich theilweise einer früheren Abhandlung entnehme. In den Formeln bedeutet Q das einatomige basische Radical.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2HQO + H_2SO_4$	+23,90 [−1170]	+22,96 [−1145]	−28,70 [+909]
$Q_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2SO_4$	+ 4,55	+ 4,16	+ 2,77
$Q_2SO_4 + H_2SO_4$	+ 7,09	+ 6,82	+ 5,14
$Q_2SO_4 + 2H_2SO_4$	+ 9,25	+ 8,92	+ 6,78
$Q_2SO_4 + 4H_2SO_4$	+ 9,50	+ 8,98	+ 7,85
$Q_2SO_4 + 8H_2SO_4$	+10,58	+ 9,06	+ 7,96

Das Verhalten der Schwefelsäure ist in der erwähnten Abhandlung bereits zu Genüge besprochen.

2. Chromsäure.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2HQO + CrO_3$	+17,72 [− 633]	+16,95 [− 586]	−33,80 [+1426]
$Q_2CrO_4 + CrO_3$	+21,92 [−1222]	+21,82 [−1213]	+21,08 [−1197]
$Q_2CrO_4 + 2CrO_3$	+21,95 [−1215]	+21,88 [−1226]	+21,06 [−1229]
Hieraus folgt			
$HQO + CrO_3$	+19,82 [− 928]	+19,39 [− 900]	− 6,86 [+ 120]
$HQO + \frac{1}{2}CrO_3$	+19,84 [− 925]	+19,42 [− 906]	− 6,87 [+ 102]

Aus den vorstehenden Zahlen geht ein sehr merkwürdiges Verhalten der Chromsäure hervor. Vom ersten bis zum zweiten Aequivalent erscheint sie als zweibasische Säure, die ein saures Salz zu bilden vermag. In Folge dessen verwandelt sich beim Ammoniak vom ersten Aequivalent ab die Contraction in Ausdehnung. Diese Wirkung setzt sich aber nicht, wie bei der Schwefelsäure continuirlich fort, sondern hört plötzlich mit dem zweiten Aequivalent auf; von dort ab ist ein weiterer Säurezusatz ohne merkliche Wirkung. Dies ist aber ganz das Verhalten der einbasischen Säuren und widerspricht allen Analogieen bei zweibasischen Säuren. Berechnet man deshalb unter der Voraussetzung, dass CrO_3 eine einbasische Säure sei, die Volumänderung für die Reaction $HQO + CrO_3$, so findet man Werthe (s. vorstehende Tabelle), die sich den für die starken einbasischen Säuren (HNO_3, HCl, HBr, HJ)

gefundenen unmittelbar anschliessen. Auch rein chemische Gründe haben bekanntlich schon längst dahin geführt, in den rothen Salzen eine andere Säure anzunehmen, als in den gelben und man hat dieser „Dichromsäure" die Formel $H_2Cr_2O_7$ gegeben. Dieselbe steht indessen noch in einem gewissen Widerspruch gegen die Ergebnisse meiner Versuche. Nach der Formel erscheint nämlich die Dichromsäure zweibasisch, während das volumchemische Verhalten das einer einbasischen Säure ist. Chemische Gründe, die Bibasicität anzunehmen, giebt es meines Wissens keine; der einzige Grund der Schreibweise $H_2Cr_2O_7$ liegt offenbar in den nicht halbirbaren 7 Sauerstoffatomen

Bei der volumchemischen Untersuchung der Chromsäure treten die eigenthümlichen Vorzüge dieser Methode sehr klar hervor. Da nämlich bei der Wirkung der Säure auf Kali und auf Ammoniak die Volumänderungen verschiedene Vorzeichen haben, während diese bei der Wirkung der Säure auf das Neutralsalz gleich sind, so muss in der Curve, welche die Volumänderung als Function der Säuremenge darstellt, stets entweder beim Kali (oder Natron) oder beim Ammoniak ein Umkehrpunkt an der Stelle vorhanden sein, wo die Bildung des sauren Salzes beginnt. Da ferner die Bildung saurer Salze stets unter Volumvergrösserung vor sich zu gehen scheint, so wird sich dieser Umkehrpunkt beim Ammoniak finden. Entwirft man die Curve für Chromsäure und Ammoniak, so geht dieselbe vom Nullpunkt ins Negative (vermuthlich gradlinig) bis die Säuremenge 1 Aeq. beträgt. Dort erhebt sie sich plötzlich (wiederum geradlinig) gegen die Abscissenaxe, ohne sie zu erreichen. Bei 2 Aeq. hat sie wiederum einen Knick; sie verläuft von dort ab parallel mit der Abscissenaxe.

Im Allgemeinen wird sich also stets eine neue Reaction bei wechselnden Mengen derselben Stoffe durch eine Richtungsänderung der Volumcurve verrathen, die Richtungsänderung ist entweder beim Kali, oder beim Ammoniak eine Umkehr.

Selenige Säure.

	Kali.		Natron.		Ammoniak.	
$2HQO + H_2SeO_3$	+16,40	[−473]	+13,30	[−475]	−32,98	[+1859]
$Q_2SeO_3 + \frac{1}{2}H_2SeO_3$	—	—	—	—	− 0,84	[+ 9]
$Q_2SeO_3 + \frac{2}{3}H_2SeO_3$	—	—	—	—	+ 1,09	[− 41]
$Q_2SeO_3 + H_2SeO_3$	+13,60	[−446]	+11,73	[−458]	+ 6,66	[− 246]
$Q_2SeO_3 + 2H_2SeO_3$	+13,97	[−446]	+12,25	[−440]	+ 7,13	[− 275]

Die selenige Säure ist eine schwache Säure, deren Salze schon sehr stark vom Wasser zersetzt worden. Es geht dies daraus hervor, dass sie sich nicht, wie die vorher abgehandelten Säuren mit Lakmus titriren lässt; die Flüssigkeit wird allmählich blau und ist es vollständig, bevor noch die äquivalente Menge Basis vorhanden ist. Auch ist die Differenz der Volumänderungen bei der Neutralisation des Kalis und des Ammoniaks beträchtlich kleiner als bei der Schwefelsäure, 46 Cc gegen 52. Am klarsten aber tritt die Thatsache, dass Lösungen äquivalenter Mengen von seleniger Säure und von Alkali eine gewisse Menge freier Säure und freier Basis enthalten, bei der Volumcurve des Ammoniaks hervor, welche, wie die Tabelle ausweist, ihren Wendepunkt, der die vollständige Sättigung und die beginnende Bildung sauren Salzes anzeigt, erst zwischen dem ersten und dem zweiten Fünftel des zweiten Aequivalents Säure hat. Beiläufig bemerkt reagirt auch die letztere Flüssigkeit noch alkalisch. Dass ich angesichts dieses Verhaltens, das mich zuerst sehr überraschte, erneute Analysen meiner Lösungen anstellte, brauche ich kaum zu erwähnen.

Phosphorige Säure.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2HQO + H_3PO_3H$	+10,71	+10,58	−38,92
$Q_2PO_3H + \frac{1}{2}H_2PO_3H$	—	—	+ 2,18
$Q_2PO_3H + \frac{2}{3}H_2PO_3H$	—	—	+ 4,91
$Q_2PO_3H + H_2PO_3H$	+15,14	+14,81	+12,95
$Q_2PO_3H + 2H_2PO_3H$	+16,24	+15,77	+14,09

Die phosphorige Säure ist stärker, als die selenige Säure. Sie mit Lakmus zu titriren will allerdings nicht gelingen, doch lässt sich noch bei 95 % der äquivalenten

Alkalimenge ein violetter, vom reinen Alkaliblau verschiedener Ton erkennen. Dem entsprechend zeigt auch schon das erste Fünftel überschüssiger Säure beim Ammoniak die von der Bildung des sauren Salzes herrührende Ausdehnung, nur ist dieselbe kleiner, als die durch das zweite Fünftel hervorgebrachte (2,18 gegen 2,73), während sie nach allen Analogieen grösser sein müsste. Die Ursache ist wieder in der beginnenden Zersetzung des Neutralsalzes durch Wasser zu suchen, die im ersten Fünftel noch einen Rest der von der Neutralisation herrührenden Contraction nachwirken lässt. Auch nähert sich die Differenz der Neutralisationszahlen für Kali und Ammoniak 49,6 der für Schwefelsäure gefundenen 52, ohne sie zu erreichen.

Oxalsäure.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2HQO + H_2C_2O_4$	+19,78 [−875]	+19,49 [−856]	−32,24 [+1144]
$Q_2C_2O_4 + H_2C_2O_4$	— —	— —	+ 9,12 [− 406]

Weitere Uebersättigungsversuche waren wegen der Unlöslichkeit der sauren Oxalate nicht ausführbar. Bemerkenswerthes findet sich nicht.

Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure.

Diese drei Säuren bilden eine Reihe, deren Glieder sich durch je ein Sauerstoffatom unterscheiden und dadurch zu Vergleichen auffordern. Ich erhielt

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2HQO + H_2C_4O_4H_4$	+16,46[−639]	+15,96[−646]	−35,26[+1383]
$Q_2C_4O_4H_4 + H_2C_4O_4H_4$	+ 0,50[− 49]	— [− 41]	+ 0,06[− 43]
$Q_2C_4O_4H_4 + 2H_2C_4O_4H_4$	+ 0,64[− 12]	+ 0,26[− 42]	+ 0,10[− 44]
$Q_2C_4O_4H_4 + 2HCO_2H$	+ 5,89[−235]	+ 6,21[−222]	+ 5,82[− 225]
$2HQO + H_2C_4O_5H_4$	+17,24[−719]	+17,00[−696]	−34,88[−1349]
$Q_2C_4O_5H_4 + H_2C_4O_5H_4$	+ 1,31[− 53]	+ 1,43[− 68]	+ 1,07[− 50]
$Q_2C_4O_5H_4 + 2H_2C_4O_5H_4$	+ 1,98[− 54]	+ 2,02[− 76]	+ 1,42[− 53]
$Q_2C_4O_5H_4 + 2HCO_2H$	+ 5,03[−169]	+ 4,92[−179]	+ 4,95[− 191]
$2HQO + H_2C_4O_6H_4$	+18,82[−828]	+18,48[−822]	−33,91[+1236]
$Q_2C_4H_6O_4 + H_2C_4O_6H_4$	—	+ 1,17[− 50]	—
$Q_2C_4H_6O_4 + 2H_2C_4O_6H_4$	—	+ 1,89[−108]	—
$Q_2C_4H_6O_4 + 2HCO_2H$	—	+ 3,06[− 91]	—

Zunächst ergiebt sich, dass wie bei den einbasischen Säuren jedes eintretende Sauerstoffatom die Ausdehnung bei der Neutralisation vermehrt. Aus den Zersetzungsversuchen aber berechnet sich folgende Vertheilung der Basis.

	Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
Bernsteinsäure	68 [63]	73 [64]	71 [64]	71 [64]
Aepfelsäure	59 [56]	58 [56]	57 [62]	58 [58]
Weinsäure	—	43 [46]	—	43 [46]

Die Affinität wird also für Ameisensäure = 3,9

Bernsteinsäure	= 1,15
Aepfelsäure	= 2,82
Weinsäure	= 5,2.

Jedes eintretende Sauerstoffatom vermehrt also die Affinität, wie es auch bei einbasischen Säuren sich ergeben hatte; der dort gefundene Parallelismus zwischen der Affinität und der Volumvergrösserung bleibt auch hier bestehen.

Dreibasische Säuren.

Citronensäure.

	Kali	Natron	Ammoniak
$3HQO + H_3C_6O_7H_5$	+23,82 [−1019]	+24,93 [−1066]	+55,23 [+2062]
$Q_3C_6O_7H_5 + \frac{1}{2}H_3C_6O_7H_5$	— [— 184]	— [— 158]	— [— 196]
$Q_3C_6O_7H_5 + H_3C_6O_7H_5$	+ 4,89 —	+ 8,95 —	+ 4,91 —
$Q_3C_6O_7H_5 + \frac{1}{2}H_3C_6O_7H_5$	— [— 224]	— [— 194]	— [— 222]
$Q_3C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	+ 6,38 [— 259]	+ 5,01 [— 215]	+ 5,61 [— 256]
$Q_3C_6O_7H_5 + 3H_3C_6O_7H_5$	+ 6,64 —	+ 5,31 —	+ 6,14 —

Die Zahlen sind den bisher gefundenen ähnlich. Die Differenz zwischen Kali und Ammoniak beträgt 79 Cc = 3 × 26,3, entspricht also den früher bei starken Säuren gefundenen Werthen. Auffallend erscheint die grössere Zahl für Natron dem Kali gegenüber, während bisher durchweg das Umgekehrte stattfand; die beiden anderen dreibasischen Säuren, welche ich untersucht habe, theilen übrigens mit der Citronensäure diese Eigenthümlichkeit. Die Uebersättigungsversuche zeigen beim Ammoniak kein

Zurückbleiben; auch lässt sich die Citronensäure ohne Schwierigkeit mit Lakmus titriren.

Phosphorsäure und Arsensäure.

	Kali	Natron	Ammoniak
$3HQO + H_3PO_4$	− 4,71 [− 19]	− 4,20 [− 40]	−32,59 [+1115]
$Q_3PO_4 + \frac{2}{3}H_3PO_4$	− [− 77]	− [− 78]	− [+ 737]
$Q_3PO_4 + H_3PO_4$	+ 0,90 −	+ 0,15 −	−30,62 −
$Q_3PO_4 + \frac{1}{2}H_3PO_4$	− [− 255]	− [−242]	− [+1847]
$Q_1PO_4 + 2H_3PO_4$	+ 5,71 [− 417]	+ 4,25 [−355]	−42,07 [+1897]
$Q_1PO_4 + 3H_3PO_4$	+ 9,81 −	+ 7,79 −	−39,42 −
$3HQO + H_3AsO_4$	+ 0,58 [− 174]	+ 0,56 [−189]	−45,90 [+1598]
$Q_3AsO_4 + \frac{1}{2}H_3AsO_4$	− [− 424]	− [−399]	− [+ 695]
$Q_3AsO_4 + H_3AsO_4$	+13,35 −	+12,51 −	−17,57 −
$Q_3AsO_4 + \frac{2}{3}H_3AsO_4$	− [− 799]	− [−731]	− [+ 470]
$Q_3AsO_4 + 2H_3AsO_4$	+23,30 [−1034]	+22,09 [−991]	− 8,82 [+ 234]
$Q_3AsO_4 + 3H_3AsO_4$	+23,88 −	+22,48 −	− 5,31 −

Bei der Betrachtung dieser Zahlen wird es vortheilhaft sein, sie alle auf eine analoge Reaction zu beziehen. In der Tabelle sind sie so gegeben, wie ich sie unmittelbar aus dem Versuch erhielt. Die erste Zahl entspricht der Wirkung freier Säure und freier Basis, die folgenden beziehen sich dagegen auf die Wirkung freier Säure, auf das Neutralsalz. Um die Umrechnung auszuführen, welche alle Zahlen auf den ersten Fall bezieht, hat man nur den Neutralisations- und die Uebersättigungswerthe zu addiren und erhält dann folgende Tabellen

$3HQO + \alpha H_3PO_4$

α	Kali	Natron	Ammoniak
1	− 4,71 [− 19]	− 4,20 [− 40]	− 32,59 [+1115]
$1\frac{1}{2}$	− [− 96]	− [−118]	− [+1852]
2	− 3,81 −	− 4,05 −	− 69,21 −
$2\frac{1}{2}$	− [−274]	− [−282]	− [+2462]
3	+ 1,01 [−436]	+ 0,05 [−395]	− 74,66 [+2512]
4	+ 5,10 −	+ 3,59 −	− 72,01 −

$3HQO + \alpha H_3AsO_4$

α	Kali	Natron	Ammoniak
1	+ 0,58 [− 174]	+ 0,56 [− 189]	− 45,90 [+1598]
$1\frac{1}{2}$	− [− 598]	− [− 588]	− [+2293]
2	+ 13,88 −	+ 13,07 −	− 68,47 −

α	Kali	Natron	Ammoniak
2	— [— 978]	— [— 920]	— [+2068]
3	+ 23,88 [—1208]	+ 22,65 [—1180]	— 54,79 [+1832]
4	+ 24,41 —	+ 23,04 —	— 54,21 —

Bei der Phosphorsäure hat die Kalicurve zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ einen Wendepunkt, die Ammoniakcurve zwischen $\alpha = 3$ und $\alpha = 4$. Die Kalicurve der Arsensäure zeigt zwar keinen Wendepunkt, wohl aber eine schnelle Richtungsänderung zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$; die Ammoniakcurve hat ihren Wendepunkt zwischen $\alpha = 2$ und $\alpha = 3$.

Während bei den zweibasischen Säuren nur die eine der dem Kali und dem Ammoniak zukommenden Curven einen Wendepunkt zeigte, erscheint hier ein solcher in beiden Curven an verschiedenen Stellen. Wenn auch die Daten nicht zahlreich genug sind, um das verwickelte Spiel der Affinitäten hier vollständig zu überschauen, so geht doch das Eine klar hervor, dass diese zweimalige Richtungsänderung der Bildung der drei möglichen Salze Q_3PO_4, Q_2HPO_4 und QH_2PO_4 entspricht. Einen klaren Einblick in diese Verhältnisse zu erlangen, wird sehr schwierig sein, da wahrscheinlich in einer gegebenen Lösung stets alle drei möglichen Salze in wechselnden Mengen anwesend sind; ich behalte mir die Erforschung dieser Probleme für eine weitere Untersuchung vor.

Beiträge zur Kenntniss der Borverbindungen;

von

Constantin Counoler.

Das Element Bor stellte man früher ganz allgemein dem Silicium an die Seite. In der That scheint es mit demselben eine gewisse Analogie zu besitzen. Von beiden

Elementen glaubte man drei Modificationen, eine amorphe, eine octaedrische und eine in sechsseitigen Blättchen krystallisirende (graphitische) dargestellt zu haben; von den Fluorverbindungen beider, Fluorbor und Fluorkiesel, kannte man Doppelverbindungen mit Fluorwasserstoff und Fluormetallen. Beide Elemente haben auch das gemeinsam, dass sie sehr bedeutend von dem Dulong-Petit'schen Gesetze abweichen, nach welchem die specifischen Wärmen der Elemente den Atomgewichten derselben umgekehrt proportional sind. Sowohl von der Kieselsäure, als auch von der Borsäure waren viele amorphe, glasähnliche Salze bekannt, und man fasste Silicium und Bor deshalb auch wohl unter dem Namen Hyalogene oder Glaserzeuger zusammen. Auf Grund dieser Analogie gab man der „wasserfreien Kieselsäure" und „wasserfreien Borsäure" die Formeln SiO_3 und BO_3, dem Siliciumchlorid analog dem Borchlorid das Symbol $SiCl_3$ u. s. w. — Später zeigte sich jedoch, dass diese Aehnlichkeit beider Elemente nur eine scheinbare ist. Man bestimmte die Dampfdichte von einigen organischen Bor- und Siliciumverbindungen, ebenso von Chlorbor und Chlorsilicium. Hierbei fand man, dass in 2 Vol. Chlorborgas drei, in 2 Vol. Chlorsiliciumgas dagegen vier Vol. Chlor enthalten sind, dass also Chlorbor durch BCl_3, Chlorsilicium aber durch $SiCl_4$ und nicht $SiCl_3$ bezeichnet werden muss. Dem entsprechend ist die Formel für Borfluorwasserstoff HF, BF_3 [HBF_4], für Kieselfluorwasserstoff dagegen $2HF, SiF_4$ [oder H_2SiF_6]. — Ferner erkannten Wöhler und Deville, dass graphitische Bor Aluminiumbor sei, und in neuester Zeit zeigte Hampe[1]), dass das sogenannte diamantartige Bor eine Verbindung von der Zusammensetzung $B_{48}Al_2C_2$ ist. — So ist die Analogie von Bor und Silicium vollständig geschwunden. Man schreibt gegenwärtig allgemein dem Bor Dreiwerthigkeit, dem Silicium Vierwerthigkeit zu. In diesem Sinne wird letzteres Element dem Kohlenstoff an die Seite gestellt, das Bor da-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 75.

gegen wird man der Gruppe der übrigen dreiwerthigen Metalloide anzureihen haben. Nun scheint aber die Werthigkeit der Elemente variabel zu sein; da man annimmt, dass die übrigen dreiwerthigen Metalloide, z. B. der Stickstoff und Phosphor, zugleich Fünfwerthigkeit besitzen, so ist hiernach zu vermuthen, dass diese Eigenschaft auch dem Bor zukomme. Wir kennen in der That Doppelverbindungen, welche es wahrscheinlich machen, dass das Bor auch fünfwerthig auftreten könne; zu diesen gehören ausser der Borfluorwasserstoffsäure BF_3HF und deren Derivaten besonders einige stickstoffhaltige Körper. Geuther[1]) erhielt aus Untersalpetersäure und Borchlorid Krystalle von der Zusammensetzung $BCl_3, NOCl$, Gautier[2]) aus Cyanäthyl und Borchlorid resp. Borbromid die festen Verbindungen C_2H_5CN, BCl_3 und C_2H_5CN, BBr_3. Eine Doppelverbindung von Borchlorid und Ammoniak fand schon Berzelius[3]), eine solche von Borchlorid mit Chlorcyan, $BCl_3 + CNCl$, und eine mit Cyanwasserstoff, $BCl_3 + CNH$, erhielt Martius[4]). Fluorbor vereinigt sich nach Kuhlmann mit Stickoxyd, salpetriger Säure, Untersalpetersäure und Salpetersäure[5]), nach J. Davy mit 1, 2 und 3 Mol. Ammoniak[6]). Endlich sind von Frankland Verbindungen von Boräthyl[7]) und Bormethyl[8]) mit Ammoniak, $NH_3 + B(C_2H_5)_3$ und $NH_3 + B(CH_3)_3$, dargestellt worden, welche ziemlich beständig sind, so dass man sie vielleicht als wahre chemische Verbindungen auffassen darf, in denen Bor und Stickstoff sich fünfwerthig verhalten:

$$(C_2H_5)_3B{=}NH_3.$$

Die Möglichkeit, alle diese Doppelverbindungen als

---

1) Dies. Journ. [2] **8**, 357.
2) Compt. rend. **63**, 920; Ann. Chem. Pharm. **109**, 80.
3) Pogg. Ann. **2**, 148.
4) Ann. Chem. Pharm. **109**, 80; Jahresber. d. Chem. 1858, S. 71.
5) Ann. Chem. Pharm. **39**, 320.
6) Phil. Trans. 1812, S. 368.
7) Lond. R. Soc. Proc **10**, 568; Ann. Chem. Pharm. **115**, 319.
8) L. R. S. P. **12**, 123; Ann. Chem. Pharm. **124**, 129.

sogenannte „molekulare Verbindungen" anzusehen, ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Ein weiteres Studium der organischen Borverbindungen verspricht am ehesten eine Beantwortung der Frage nach der Fünfwerthigkeit des Bors, ähnlich wie unsere Kenntniss von der Valenz mancher anderer Elemente, z. B. des Bleies, durch Erforschung organischer Verbindungen derselben wesentliche Bereicherung erfahren hat. Jene Erwartung hat daher um so mehr Berechtigung, als man bereits werthvolle Schlüsse auf die Natur der Borsäure der Kenntniss organischer Derivate derselben verdankt. Dass diese Säure dreibasisch ist, ging zuerst aus den Versuchen Ebelmen's über Borsäureäther[1]) mit Sicherheit hervor; die Ansicht, dass der Borax, $Na_2B_4O_7$, pyroborsaures Natron sei, erhielt eine bedeutende Stütze dadurch, dass Bassett[2]) durch Einwirkung von Borsäureanhydrid auf Orthokohlensäureäther und Orthoameisensäureäther den Pyroborsäureäthyläther $(C_2H_5)_2\,B_4O_7$, darstellte u. s. w.

Herr Dr. Keil hatte die Güte, mich auf die Möglichkeit, dass das Bor vielleicht auch fünfwerthig auftreten könne, aufmerksam zu machen und mich zu nachfolgenden Versuchen anzuregen, welche eine genauere Kentniss von der Werthigkeit dieses Elementes zum Ziele hatten.

Ehe ich zur Beschreibung der erhaltenen organischen Borverbindungen übergehe, sei es mir gestattet, das von mir befolgte analytische Verfahren kurz anzugeben.

Frankland[3]) und Schiff fanden bei ihren mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennungen borhaltiger organischer Körper, dass stets etwas Borsäure von den Wasserdämpfen in den Chlorcalciumapparat mit übergerissen, und so der

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **15**, 129.
[2]) Chem. Soc. J. [2] **2**, 198.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **124**, 184.

Procentgehalt an Wasserstoff zu hoch gefunden wird. Schiff hat deshalb gesucht, den Kohlenstoff und Wasserstoff in den Amyläthern der Borsäure durch Zersetzung mit Wasser resp. Kalilauge und Messung des Volumens des erhaltenen Amylalkohols zu bestimmen[1]); diese Methode ist indess mancherlei Fehlerquellen ausgesetzt. Ich verbrannte deshalb die organischen Borverbindungen stets mit chromsaurem Blei; hierbei bleibt sämmtliches Bor als borsaures Blei im Verbrennungsrohr zurück, und keine Spur Borsäure geht in den Chlorcalciumapparat über.

Die quantitative Bestimmung von Bor in organischen Körpern wurde bisher meist durch Umwandeln des Bors in Borfluorkalium mittelst Kalis und Fluorwasserstoffs ausgeführt; diese Methode giebt jedoch keine sehr genauen Resultate und lässt namentlich den Borgehalt oft zu hoch finden[2]).

Auch die Methode von Frankland liefert ungenaue Resultate. Derselbe lässt den zu analysirenden Körper mit Salpetersäure behandeln, alsdann mit überschüssiger Magnesia eindampfen und glühen; die Gewichtszunahme der Magnesia wird alsdann als Borsäureanhydrid in Rechnung gebracht. Hierbei ergeben sich jedoch nach Frankland's eigener Angabe[3]) Verluste bis zu 0,73 pCt. Bor. — Bei den folgenden Versuchen wurde stets aus den borhaltigen Körpern Borsäure durch Zersetzung mit Wasser gebildet und dieselbe dann nach der Methode von Marignac[4]) bestimmt, d. h. die Borsäure wurde durch ein Alkali gebunden, die Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt, mit überschüssigem Chlorammonium-Chlormagnesium bei Gegenwart von Ammoniak in einer Platinschale zur Trockne verdampft und geglüht; der Rückstand wurde

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 188, Anm.
[2]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 172.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 124, 134.
[4]) Zeitschr. anal. Chem. 1, 405.

mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser nochmals zur Trockne verdampft, geglüht und auch der zweite Rückstand ausgesüsst. Nach dem Wägen der vereinigten geglühten Rückstände, welche aus Magnesia und borsaurer Magnesia bestanden, wurde in denselben die Menge der Magnesia bestimmt, und aus der Differenz das Borsäureanhydrid gefunden. Diese Methode giebt sehr genaue Resultate; bei den weiter unten angeführten Analysen organischer Substanzen beträgt die grösste Abweichung des gefundenen Borgehalts von dem berechneten nur — 0,27 pCt.

Darstellung des Borsäureallyläthers.

Es schien von besonderem Interesse, zu erfahren, ob sich Verbindungen von Bor mit der theils einwerthig, theils dreiwerthig auftretenden Gruppe C_3H_5 darstellen liessen. Die bisher gemachten Erfahrungen stellen zunächst unter Annahme der Dreiwerthigkeit des Bors uns zwei derselben in Aussicht, ein „Bortriallyl" $B(\overset{I}{C_3H_5})_3$, in welchem das dreiwerthige Bor mit dem einwerthigen Allylradical, und ein „Borglyceryl" $B(\overset{III}{C_3H_5})$, worin es mit dem dreiwerthigen Radical Glyceryl (Propenyl) verbunden sein würde.

Um die Herstellung von Borallyl zu ermöglichen, schien es mir wichtig, zunächst den Borsäureallyläther darzustellen. Leitet man Bortrichlorid in absoluten Allylalkohol, der vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt und gleichzeitig stark abgekühlt wird, so bilden sich unter Entweichen von Chlorwasserstoff nach einiger Zeit zwei Schichten. Die obere derselben ist der Borsäure-Allyläther; derselbe konnte jedoch auf diesem Wege nicht vollkommen rein und in nur sehr geringer Quantität gewonnen werden.

0,212 Grm. Substanz gaben 0,454 Grm. $CO_2 = 0,124$ C = 58,5 pCt. C. und 0,149 Grm. $H_2O = 0,01656$ H = 7,8 pCt. H.

Die Formel $B(OC_3H_5)_3$ verlangt 59,34 pCt. Kohlenstoff und 8,24 pCt. Wasserstoff. —

Weit leichter und reiner erhielt ich dieselbe Verbindung nach einer Methode, welche Schiff[1]) zur Darstellung verschiedener Borsäureäther angewendet hat. 1 Theil Borsäureanhydrid und 3—4 Theile Allylalkohol wurden in zugeschmolzenen Glasröhren wenigstens 3 Stunden im Paraffinbade erhitzt, und nach dem Erkalten der Inhalt der Röhren anfangs aus dem Wasserbade, dann aus dem Oelbade abdestillirt. Hierbei geht zuerst hauptsächlich Allylalkohol über, von 160° an aber erhält man ein Produkt, welches, durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt, sich als Borsäureallyläther erwies. Derselbe bildet eine dem entsprechenden Aethyläther sehr ähnliche, farblose Flüssigkeit, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt, angezündet mit grüner, russender Flamme brennt, und von Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Borsäure zersetzt wird. Der Siedepunkt konnte trotz mehrfach wiederholter Darstellung und Reinigung dieses Aethers noch nicht hinlänglich genau festgestellt werden; das reinste zur Analyse verwendete Product siedete zwischen 168° und 175°. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,425 Grm. Substanz gaben 0,922 Grm. CO_2 = 0,2515 C = 59,17 pCt. C und 0,322 H_2O = 0,03578 H = 8,42 pCt. H.

Borbestimmung:

I. 0,2605 Grm. Subst. gaben 0,052 B_2O_3 = 0,0163 B = 6,25 pCt. B.
II. 0,2345 Grm. Subst. gaben 0,047 B_2O_3 = 0,01477 B = 6,06 pCt. B.

	Berechnet für $(C_3H_5O)_3B$:	Gefunden. I.	II.	III.
C	59,34	59,17	—	—
H	8,24	8,42	—	—
O	26,38	—	—	—
B	6,04	—	6,25	6,06
	100,00			

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 154.

Durch Erhitzen von borsaurem Blei mit Jodallyl im zugeschmolzenen Rohre konnte dieser Aether nicht erhalten werden.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureallyläther.

Nach Frankland's Untersuchungen[1]) werden bei der Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf Borsäureäther (der organischen Radicale von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+1}) nicht etwa einfach die Sauerstoffatome durch die organischen Zinkverbindungen weggenommen, wie Kekulé (in seinem Lehrbuche der organischen Chemie) als bewiesen angenommen hatte, sondern es findet ein Austausch der Radicale der Borsäureäther gegen die der zinkorganischen Verbindungen statt; so giebt Borsäureäthyläther mit Zinkmethyl Bormethyl und Zinkmethyläthylat:

$$(C_2H_5O)_3B + 3Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_3B + 3Zn\begin{matrix}CH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$$

oder wie Frankland schreibt:

$$BEto_3 + 3ZnMe_2 = BMe_3 + 3ZnMeEto.$$

Verhielte sich der Borsäureallyläther genau ebenso wie nach Frankland's Angabe der Aethyläther, so würde er mit Zinkäthyl Boräthyl und Zinkäthyl-Allylat geben:

$$(C_3H_5O)_3B + 3Zn(C_2H_5)_2 = B(C_2H_5)_3 + Zn\begin{matrix}C_2H_5\\OC_3H_5\end{matrix}$$

Das Allyl zeigt jedoch in manchen Beziehungen ein wesentlich anderes Verhalten als das Aethyl; so ist es auch z. B. nicht gelungen, Zinkallyl auf dem analogen Wege wie Zinkäthyl darzustellen. Ich hoffte, bei obiger Einwirkung Borallyl (oder doch dessen Zersetzungsproducte) zu erhalten nach der Gleichung:

$$(C_3H_5O)_3B + 3Zn(C_2H_5)_2 = (C_3H_5)_3B + 3Zn\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 124, 143 u. f.

Erwärmt man Borsäureallyläther (1 Mol.) mit einer etwa obiger Gleichung entsprechenden Menge (3 Mol.) Zinkäthyl in einem Fractionskölbchen, welches durch ein seitlich angebrachtes Glasrohr gleichzeitiges Hindurchleiten von getrocknetem Kohlensäuregas gestattet, eine Zeit lang auf dem Wasserbade, so wird bald durch ein schwaches Aufwallen der Flüssigkeit eine mässige Einwirkung wahrnehmbar. Nachdem die Reaction zu Ende war, wurde unter fortwährendem Zuleiten von vollkommen wasserfreier Kohlensäure im Oelbade abdestillirt; in dem Kölbchen hinterblieb schliesslich ein fester, krystallinischer, sehr zinkhaltiger Rückstand, der sich mit Wasser rasch zersetzte, und dabei ein brennbares, angezündet nur schwach leuchtendes Gas, vermuthlich Aethylwasserstoff, entwickelte; die Vorlage enthielt eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Dampf sich schon bei gelinder Erwärmung an der Luft von selbst entzündete und mit grüner Flamme brannte. Diese Flüssigkeit war jedoch auch nach mehrfachem Fractioniren in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid nicht völlig zinkfrei zu erhalten; in einem Falle ergab die Analyse einen Gehalt von 3,82 Procent Zink. Dies hat jedenfalls darin seinen Grund, dass der Siedepunkt des entstandenen Körpers fast zusammenfällt mit dem des Zinkäthyls (118°). Nur einmal gelang es bisher, ein zinkfreies Product, als farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von 110—120° Siedetemperatur darzustellen; die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmten jedoch durchaus nicht auf Borallyl, während sie fast genau mit den für Borglyceryl berechneten Werthen zusammenfallen.

	Borallyl $(C_3H_5)_3B$ fordert:	Borglyceryl BC_3H_5 fordert:	Differenz:	Gefunden:
B	80,6 pCt.	69,2 pCt.	— 0,3	68,9
H	11,9 „	9,6 „	+ 0,5	10,1

Die erhaltene Menge dieser Flüssigkeit war zu gering, um ihren Siedepunkt genauer zu bestimmen.

Die directe Darstellung eines Borglyceryls aus Bor-

säure-Glyceryläther erschien unausführbar. H. Schiff[1]) gibt zwar an, den letzteren neben Wasser aus Glycerin und Borsäureanhydrid erhalten zu haben; er hat jedoch weder den Kohlenstoff, noch den Wasserstoff des so erhaltenen festen Körpers quantitativ bestimmt. Ich erhielt beim Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Glycerin im zugeschmolzenen Glasrohr nur braune, schmierige Substanzen, die zu weiteren Versuchen nicht anzuwenden waren. —

Darstellung von Allylborsäureäther-Hexabromid.

Der nach obigem Verfahren dargestellte Borsäureallyläther lässt sich direct mit 6 Atomen Brom verbinden. Zu diesem Zwecke wurde sowohl der Borsäureäther als auch das Brom mit dem vierfachen Gewichte Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) vermischt, und dann das Brom langsam zu dem Aether zutropfen gelassen; nach Abdestilliren des überschüssigen Broms und des Tetrachlorkohlenstoffs im Wasserbade wurde schliesslich im Oelbade auf 100° erwärmt und getrocknetes Kohlensäureanhydrid über den Retortenrückstand geleitet. Das zurückbleibende Bromadditionsproduct ist dickflüssig, bräunlich gefärbt, und zersetzt sich, ohne zu sieden, über 120° unter stromweiser Entwicklung von Bromwasserstoffsäure; es ist nicht brennbar; schwach leuchtende Flammen färbt es intensiv grün.

I. 0,377 Grm. gaben 0,20725 CO_2, entspr. 0,05652 C = 16,77 pCt. C und 0,0643 H_2O, entspr. 0,00714 H = 2,12 pCt. H.

II. 0,2505 Grm. gaben 0,154 CO_2, entspr. 0,042 C = 16,77 pCt. C und 0,053H_2O, entspr. 0,0059 H = 2,36 pCt. H.

Die Brombestimmungen wurden theils nach der Methode von Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr, theils nach Kekulé durch Umwandlung des Broms in Bromnatrium mittelst Natriumamalgams (und darauf folgende Fällung mit Silberlösung) ausgeführt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 200.

I. 0,6615 Grm. gaben 1,182 AgBr = 0,4817 Br = 72,82 pCt. Br.
II. 0,209 Grm. gaben 0,355 AgBr = 0,151 Br = 72,25 pCt. Br.

Die Formel des Allylborsäureäther-Hexabromids $(C_3H_5Br_2O)_3B$ verlangt 16,31 C; 2,27 H; 72,51 Br.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	16,31 pCt.	16,77	16,77	—	—
H	2,27 „	2,12	2,36	—	—
Br	72,51 „	—	—	72,82	72,35
B	1,66 „	—	—	—	—
O	7,25 „	—	—	—	—
	100,00				

Bei Darstellung dieses Körpers darf man nicht wasserstoffhaltige Verbindungen statt des Vierfach-Chlorkohlenstoffs als Verdünnungsmittel anwenden; nimmt man z. B. hierzu absoluten Aether oder Ligroine, welches über Natrium gestanden hat, so bildet sich stets etwas Bromwasserstoffsäure und man findet dann in dem gebildeten Additionsproducte den Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff zu hoch, den an Brom zu niedrig.

Lässt man das Borsäureallyläther-Hexabromid längere Zeit mit reinem Wasser in Berührung, so zersetzt es sich mit diesem in Borsäure und Dibrompropylalkohol Allylalkoholdibromid $C_3H_5Br_2OH$), welchen Markownikoff[1]) und Tollens durch directe Addition von Brom und Allylalkohol darstellten. Ich trennte denselben mechanisch von der sich ausscheidenden Borsäure, brachte ihn mit überschüssigem Wasser in eine Retorte und destillirte ihn mit Wasserdämpfen, indem ich das Dampfzuleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern dicht über derselben münden liess. Dem erhaltenen Destillat lässt sich durch Schütteln mit reinem Aether der Dibrompropylalkohol entziehen, welcher nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt. Die ölige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit stimmt in allen beobachteten chemischen und

[1]) Zeitschr. Chem. 1864, S. 68.

physikalischen Eigenschaften mit dem von Tollens beschriebenen Körper überein.

0,2555 Grm. gaben 0,159 CO_2 = 0,04336 C = 16,97 pCt. C und 0,0065 H_2O = 0,00739 H = 2,86 pCt. H.

Brombestimmung nach (Carius):

0,641 Grm. gaben 1,109 Ag Br = 0,4719 Br = 73,62 pCt. Br.

Die Formel $C_3H_5Br_2OH$ fordert 16,51 C; 2,75 H; 73,39 Br.

	Berechnet:	Gefunden:
C	16,51 pCt.	16,97 pCt.
H	2,75 „	2,86 „
Br	73,39 „	73,62 „
O	7,35 „	—
	100,00	

Sonach ist das Borsäureallylätherhexabromid der dem Dibrompropylalkohol (β-Dibromhydrin, Allylalkoholdibromid) entsprechende Borsäureäther, und die Zersetzung desselben durch Wasser verläuft nach der Gleichung:

$$(C_3H_5Br_2O)_3B + 3H_2O = B(OH)_3 + 3C_3H_5Br_2OH.$$

Durch Behandeln des Borsäureallylätherhexabromids mit fein gepulvertem salpetersaurem Silber suchte ich neben Bromsilber ein Borsäureallyläther-Hexanitrat $(C_3H_5(NO_3)_2O)_3B$, den Borsäureäther eines Dinitrins $C_3H_5{}^{(NO_3)_2}_{OH}$, und daraus dieses selbst darzustellen. In der That ist eine Umsetzung bemerkbar, bei welcher viel Bromsilber gebildet wird; den neben diesem entstehenden organischen Körper konnte ich jedoch nicht genügend rein erhalten. —

Darstellung von Borsäureisobutyläther.

Es scheint, dass die Borsäureäther der Fettreihe um so leichter entstehen und um so beständiger sind, je reicher an Kohlenstoff das in ihnen enthaltene organische Radical ist. Dass der Borsäureamyläther leicht entsteht, geben bereits Ebelmen und Bouquet an. Den Cetyläther (der

Metaborsäure) erhielt Schiff[1]) sogar unter Abscheidung von Wasser aus Cetylalkohol und Borsäureanhydrid, während z. B. Methyl- und Aethylborsäureäther von Wasser sofort zersetzt werden. Danach musste der Isobutylborsäureäther leichter als der entsprechende Aethyläther zu erhalten sein und eine grössere Beständigkeit zeigen. Ich glaubte daher in dem Isobutylborsäureäther einen bequemen Ausgangspunkt für die Darstellung weiterer Borverbindungen gewinnen zu können.

Erhitzt man reinen Isobutylalkohol (Sp. 109°) mit grob gepulvertem Borsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasrohr etwa 8 Stunden lang auf 160—170°, so erhält man ziemlich leicht den Borsäureisobutyläther, der meist schon nach zweimaligem Umdestilliren chemisch rein ist. Er bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche, mit grüner Flamme brennende, bei 212° siedende Flüssigkeit, welche von Wasser nur allmählich zersetzt wird und sich nicht mit demselben mischen lässt.

Verbrennung: 0,200 Grm. gaben 0,459 CO_2 = 0,125 C = 62,5 pCt. C und 0,2115 H_2O = 0,0235 H = 11,75 pCt. H.

Borbestimmung: 0,582 Grm. gaben 0,0765 B_2O_3 = 0,024 B = 4,51 pCt. B.

Die Formel $(C_4H_9O)_3$ B fordert 62,6 C; 11,74 H; 4,78 B.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62, 6 pCt.	62, 5 pCt.
H	11,74 „	11,75 „
B	4,78 „	4,51 „
O	20,88 „	—
	100,00	

Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Schwefelkohlenstoff auf Isobutylborsäureäther.

Im Ganzen erwies dieser Körper sich weit weniger reactionsfähig, als zu vermuthen war. Ich behandelte den Borsäureisobutyläther mit Ammoniak, um womöglich ein

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 197.

Boramid $B(NH_2)_3$ zu erhalten, von dem ich erwartete, dass es sich mit 1 Mol. Ammoniak zu einer ähnlichen Verbindung wie $(CH_3)_3\,BNH_3$ zusammenlagern werde. Aber weder als Gas, noch in absolutem Alkohol gelöst, zeigte das Ammoniak eine Spur von Einwirkung, obwohl ich verschiedene Drucke und Temperaturen anwandte. Eben so vergeblich versuchte ich, durch Erhitzen des Aethers mit Anilin auf 200° entweder ein Boranilid (phenylirtes Boramid) $B(C_6H_5NH)_3$ oder ein Additionsprodukt von Anilin und Isobutylborsäureäther im Sinne der Fünfwerthigkeit zu erzeugen. — Auch Schwefelkohlenstoff lässt den Aether unverändert, selbst wenn man beide zusammen bis auf 200° erhitzt.

Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Borsäureisobutyläther.

Da nach einer Notiz von Frémy[1]) bei der Bereitung von Dreifach-Schwefelbor nicht selten zugleich ein noch nicht näher bekanntes Mehrfach-Schwefelbor gebildet wird, so vermuthete ich, dass schwefelhaltige Borverbindungen besonders geneigt sein würden, Additionsproducte zu bilden. Ich suchte zunächst den Sauerstoff des Borsäureisobutyläthers durch Schwefel zu ersetzen, also $B(SC_4H_9)_3$ zu erzeugen, in der Hoffnung, dass sich aus dieser Verbindung durch Addition zweiwerthiger Radicale Körper darstellen lassen würden, in denen das Bor fünfwerthig aufträte. Wird der Aether mit einem Ueberschusse von gepulvertem Fünffach-Schwefelphosphor gelinde erwärmt, so erfolgt mit einem Male eine sehr heftige Einwirkung Aus dem Reactionsproduct lässt sich mit absolutem Aether ein gelblicher Körper ausziehen, der mit Wasser Isobutylmercaptangeruch und Borsäureabscheidung gibt, eine Reaction, die allerdings dafür spricht, dass ein dreifach geschwefelter Borsäureäther entstanden war:

$$(C_4H_9S)_3\,B + 3H_2O = 3C_4H_9SH + B(OH)_3.$$

[1]) Ann. chim. phys. [3] 38, 312; Ann. Chem. Pharm. 84, 227.

Auch die ausgeführten Verbrennungen und Schwefelbestimmungen stimmten wenigstens annähernd mit den für $(C_4H_9S)_3B$ berechneten Werthen. Der erhaltene Körper liess sich jedoch nicht völlig rein darstellen; selbst im Vacuum zersetzte er sich beim Destilliren und hinterliess einen starken Rückstand, der Bor und Kohlenstoff nebst wenig Schwefel enthielt, während schwefelreiche, sehr übelriechende Producte sich in der Vorlage ansammelten. Schwefelhaltige Borverbindungen von unangenehmem Geruche erhielten bereits Wöhler und Deville[1]) beim Zusammenbringen von Schwefelbor mit Aethylalkohol und Aethyläther; es ist jedoch auch ihnen nicht gelungen, eine solche Verbindung rein darzustellen.

Somit hatten die bisher angegebenen Versuche noch nicht zum Ziele geführt. Weder aus dem Borsäureallyläther und seinem Hexabromid, noch aus dem Borsäureisobutyläther liess sich ein Körper erhalten, der Aufschluss über die Natur des Bors oder der Borsäure gegeben hätte. Die Ursache hiervon ist jedenfalls zu suchen in der geringen Reactionsfähigkeit der Borsäureäther, der zufolge die Zersetzung mit Wasser in Borsäure und den entsprechenden Alkohol wohl die einzige Umsetzung ist, welche sie mit Leichtigkeit eingehen.

Dagegen fand ich durch Nebeneinanderstellung der Siedepunkte einerseits der bereits bekannten Borsäureäther und andererseits der zugehörigen Alkohole eine auffallende Regelmässigkeit, von der sich hoffen lässt, dass sie vielleicht näheren Einblick in das Wesen des Elementes Bor gewähren werde.

Ueber eine eigenthümliche Regelmässigkeit der Siedepunkte von Borsäureäthern. Darstellung von Borsäureisopropyläther.

Die Siedepunkte sämmtlicher bisher dargestellter Borsäureäther, in welchen das Bor dreimal mit der Gruppe

[1]) Ann. chim. phys. [3], 52, 90; Ann. Chem. Pharm. 105, 72.

($C_nH_{2n+1}O$) verbunden erscheint, zeigen die eigenthümliche Regelmässigkeit, dass je zwei derselben um die dreifache Differenz auseinander liegen, welche die Siedepunkte der beiden zugehörigen [die Gruppe ($C_nO_{2n+1}O$) nur einmal enthaltenden] Alkohole ergeben; es siedet z. B.

Aethylalkohol bei 78°,
normaler Propylalkohol „ 96,5°
Differenz 18,5°;

Borsäure-Aethyläther siedet bei 119°, normaler Borsäure-Propyläther 3 × 18,5° höher, sonach bei 174,5°; Cahours[1]) fand 172—175°. Methylalkohol siedet nach den zuverlässigsten Angaben bei 60°, also 18° niedriger als Aethylalkohol, Borsäure-Methyläther nach Schiff[2]) bei 65°, also 3 × 18° = 54° niedriger als der Borsäureäthyläther. Isobutylalkohol siedet bei 109°, 31° höher als Aethylalkohol; der Borsäureisobutyläther siedet, wie oben angegeben, bei 212°, d. h. 3 × 31° höher als der entsprechende Aethyläther u. s. f. Selbst der Gährungsamylalkohol, der nach neueren, besonders von Wischnegradsky[3]) ausgeführten Untersuchungen ein Gemisch von drei Isomeren, normal-primärem Amylalkohol, Isobutylcarbinol und optisch activem Aethylmethylcarbincarbinol ist, folgt dieser Regelmässigkeit; er siedet bei 129—130°, d. h. 51—52° höher als Aethylalkohol; der zugehörige Borsäureäther siedet 3 × 51—52° höher als Borsäureäthyläther, d. h. bei 272—275°; Ebelmen und Bouquet fanden 270—275°[4]). Diese Regelmässigkeit lässt sich auch folgendermassen formuliren:

Werden in einem Borsäureäther $B(OC_nH_{2n+1})_3$ die drei Radikale (OC_nH_{2n+1}) durch drei andere diesen homologe Radicale (OC_mH_{2m+1})$_3$, ersetzt, so ist die dadurch bewirkte Erhöhung des Siedepunktes (in Graden ausgedrückt) dreimal so gross wie diejenige, welche eintritt, wenn man in dem obigem Borsäureäther zugehörigen Al-

[1]) Compt. rend. 76, 1383.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 184.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 190, 328—366.
[4]) Ann. chim. phys. [3], 16, 129.

kohol (HOC_nH_{2n+1}) das Radical (OC_nH_{2n+1}) durch das diesem homologe (OC_mH_{2m+1}) ersetzt.

Dieser Satz gilt auch in der allgemeineren Form:

Wird in einem Borsäureäther $B(OC_nH_{2n+1})_3$ eins der drei Radicale (OC_nH_{2n+1}) durch ein anderes diesem homologes Radical (OC_mH_{2m+1}) ersetzt, so ist die Differenz der beiden Siedepunkte des ursprünglichen Borsäureäthers $B(OC_nH_{2n+1})_3$ und des neuentstandenen $B\begin{matrix}(OC_nH_{2n+1})_2\\(OC_mH_{2m+1})\end{matrix}$ gleich der Differenz der Siedepunkte der Alkohole ($H(OC_nH_{2n+1})$ und $H(OC_mH_{2m+1})$.

Den Beweis hierfür liefern die gemischten Borsäureäther, von denen leider nur wenige bekannt sind. —

Durch einmaliges Ersetzen der Gruppe OC_2H_5 mittelst OCH_3 wird aus dem Aethylalkohol der 18° niedriger siedende Methylalkohol. Ersetzt man in dem Borsäureäthyläther (Sp. 119°) gleichfalls einmal (OC_2H_5) durch (OCH_3), so wird daraus der ebenfalls um 18° niedriger, d. h. bei 101° siedende Methyldiäthylborsäureäther,

$$B\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Schiff[1]) bestimmte dessen Siedepunkt zu 100—105°. Tritt in den Aethylborsäureäther ein OC_5H_{11} für OC_2H_5 ein, so erhält man den Amyldiäthylborsäureäther $B\begin{matrix}OC_5H_{11}\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}$, dessen Siedepunkt um 51—52° höher liegt, als der des Triäthylborsäureäthers $B(OC_2H_5)_3$, d. h. bei 170—171°; Schiff[2]) giebt an, dass diese Verbindung bei einer Temperatur von 170 bis 180° übergeht. Die zwei zugehörigen Alkohole, der Aethyl- und der Gährungsamylalkohol, C_2H_5OH und $C_5H_{11}OH$, haben ebenfalls die Siedepunktsdifferenz 51—52°. Zwar bewirkt auch bei den Aethern mancher anderer Säuren der Eintritt der Gruppe CH_3 für H eine Erhöhung des Siedepunktes um ungefähr 18°;

[1]) a. a. O. S. 196.
[2]) a. a. O. S. 193.

die Siedepunktdifferenz aber, welche der Eintritt eines Radicals ($OC_m H_{2m+1}$) für ein anderes diesem homologes Radical ($OC_n H_{2n+1}$) hervorbringt, ist nur annähernd dieselbe, welche die beiden zugehörigen Alkohole zeigen. Bei den Borsäureäthern dagegen ist diese Uebereinstimmung der Siedepunktsdifferenzen, soweit man dieselben gegenwärtig kennt, eine vollkommene.

Anm. Es ist kaum nöthig, darauf hinzuweisen, dass man, statt vom Aethylalkohol und Borsäure-Aethyläther, auch von jedem anderen der angeführten Alkohole und seinem zugehörigen Borsäureäther ausgehen kann, um diese Regelmässigkeit wahrzunehmen. Dass ich gerade die Aethyl- und nicht z. B. die Methylverbindungen zum Ausgangspunkte wählte, hat darin seinen Grund, dass der Siedepunkt des Borsäureäthyläthers zweifellos sicher ist (119°), da dieser Aether von Ebelmen und Bouquet, Bowmann, Rose, Schiff und Frankland auf verschiedene Weise dargestellt und am genauesten studirt wurde.

Die im Vorhergehenden aufgeführten Borsäureäther leiten sich sämmtlich von primären Alkoholen ab. Da jene Siedepunktsregelmässigkeit jedoch nicht nur für normale, sondern auch für Isoalkohole (wie Isobutyl- und Isoamylalkohol) gilt, so war es von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob secundäre und tertiäre Alkohole von der Formel $C_n H_{2n+1}OH$ dies Verhalten zeigen würden. Der secundäre Propylalkohol (sogen. Isopropylalkohol) siedet bei 85°, also nur 7° höher als Aethylalkohol; ich glaubte danach den Siedepunkt des secundären Borsäurepropyläthers auf 119° (Siedep. des Borsäureäthyläthers) $+ 3 \times 7°$, d. h. 140°, vorausberechnen zu können. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Zwar gelang es nicht, durch Einleiten von Borchlorid in absoluten Isopropylalkohol den in Rede stehenden Aether rein zu erzeugen; der Alkohol schied sich bei dieser Reaction in zwei Schichten, von denen jedoch die obere auch nach mehrmaligem Fractioniren keine brauchbaren Analysen gab.

Dagegen erhält man aus absolutem Isopropylalkohol und gepulvertem Borsäureanhydrid durch Erhitzen auf 110 bis 120° im zugeschmolzenen Glasrohr ziemlich schwer den Borsäure-isopropyläther, der sich mittelst fractionirter Destillation rein gewinnen lässt, und dann in der That den vorausberechneten Siedepunkt 140° (corr.) zeigt. Derselbe ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, dem Borsäureäthyläther in fast allen Eigenschaften sehr ähnlich, jedoch nicht mit Wasser mischbar. In Folge dieser Eigenschaft zersetzt er sich nur langsam, wenn man Kalilauge auf ihn einwirken lässt; geht diese Reaction in einem offenen Gefässe vor sich, so verwandelt sich ein Theil des Aethers in Dampf und entweicht unzersetzt, da derselbe schon bei niederer Temperatur eine bedeutende Tension hat. Zur quantitativen Bestimmung des in ihm enthaltenen Bors behandelt man daher den Aether im zugeschmolzenen Glasrohr (in der Kälte) längere Zeit mit überschüssiger Kalilauge und bestimmt dann die Borsäure in dem gebildeten borsauren Kali.

0,1615 Grm. Subst. gaben 0,342 CO_2 = 0,0935 C = 57,89 pCt. C und 0,1675 H_2O = 0,0186 H = 11,52 pCt. H.

Borbestimmung:

0,324 Grm. Subst. gaben 0,0595 B_2O_3 = 0,0187 B = 5,77 pCt. B.

Berechnet für $(C_3H_7O)_3B$:		Gefunden:	
C	57,45 pCt.	57,89	—
H	11,17 „	11,52	—
B	5,85 „	—	5,77
O	25,53 „	—	—
	100,00		

Einwirkung von Borsäureanhydrid auf (secundären) Caprylalkohol.

Der normal-secundäre Octylalkohol siedet bei 180°, also 102° höher als der Aethylalkohol. Nach der angegebenen Regel musste der normal-secundäre Borsäure-Octyläther bei 119° + 3 × 102°, d. h. bei 425° sieden. Da

sich nun sauerstoffhaltige Körper der Fettreihe ganz allgemein schon unterhalb dieser Temperatur zersetzen, so war auch hier eine Zersetzung noch unterhalb des Siedepunktes vorauszusehen. Der von mir angewendete Caprylalkohol war anfangs nicht rein; ich befreite denselben durch fractionirte Destillation von fremden Beimengungen, bis der Siedepunkt (180°) und die Analyse denselben als rein erwiesen.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	73,85 pCt.	73,82	73,58
H.	13,85 „	—	13,33

Erhitzt man solchen reinen Caprylalkohol im zugeschmolzenen Glasrohr mit zerkleinertem Borsäureanhydrid mehrere Stunden lang auf 170—180°, so scheint sich der secundäre Borsäure-Octyläther zu bilden; destillirt man nach dem Erkalten den Röhreninhalt in einer Wasserstoffatmosphäre, so geht nur wenig über, selbst wenn man auf eine 200° bedeutend übersteigende Temperatur erhitzt. Da ein Tropfen des Retortenrückstandes, mit Wasser im Ueberschusse versetzt, Borsäure abscheidet und den eigenthümlichen Geruch des Caprylalkohols wahrnehmen lässt, so suchte ich, um Zersetzung zu vermeiden, jenen Rückstand im Vacuum zu destilliren. In der That kam die Flüssigkeit schon unterhalb 300° scheinbar zum Sieden; hierbei zersetzte sie sich jedoch unter Bildung übelriechender Producte. So gelang es nicht, den Borsäurecapryläther rein zu erhalten. — Wird der Röhreninhalt dagegen in einem lufterfüllten Raume destillirt, so geht nach 170° eine wasserhelle Flüssigkeit über, während Borsäure theils in der Retorte zurückbleibt, theils im Kühler sich ausscheidet und dadurch leicht das Innere des Kühlrohres vollständig verstopft. — Die in der Vorlage sich sammelnde Flüssigkeit wurde mit saurem schwefligsauren Natron geschüttelt, die entstandene Doppelverbindung mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, abgepresst und mit heissem Wasser zersetzt. Das abgeschiedene farblose Oel wurde einige Zeit über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann retificirt. Als Methylhexylketon

erkannte ich dasselbe an seinem Siedepunkte (171°), seiner characteristischen, schon durch heisses Wasser zersetzbaren Doppelverbindung mit saurem schwefligsauren Natron, endlich durch die Analyse.

0,169 Grm. gaben 0,4625 CO_2 = 0,1261 C = 74,62 pCt. C und 0,190 H_2O = 0,0211 H = 12,48 pCt. H.

	Berechnet.	Gefunden.
C	75,00 pCt.	74,62 pCt.
H	12,50 „	12,48 „
O	12,50 „	—
	100,00	

Wahrscheinlich sind Borsäure und Hexylmethylketon die Oxydationsproducte des Borsäurecaprylæthers:

$$2(C_8H_{17}O)_3B + 3O_2 = 2B(OH)_3 + 6C_8H_{16}O.$$

Auch aus dem käuflichen Caprylalkohol, welcher kein Methylhexylketon enthält, lässt sich dasselbe auf diesem Wege in Menge gewinnen, und zwar sehr rein, wie folgende durch Verbrennungen erhaltene Zahlen zeigen.

I. 0,1895 Grm. gaben 0,5185 CO_2 = 0,1414 C = 74,62 pCt. C und 0,218 H_2O = 0,0242 H = 12,77 pCt. H.

II. 0,223 Grm. gaben 0,6070 CO_2 = 0,1655 C = 74,55 pCt. C und 0,2495 H_2O = 0,0277 H = 12,48 pCt. H.

III. 0,1575 Grm. gaben 0,435 CO_2 = 0,1186 C = 75,30 pCt. C und 0,1835 H_2O = 0,02039 H = 12,75 pCt. H.

IV. 0,1875 Grm. gaben 0,5135 Grm. CO_2 = 0,140 C = 74,67 pCt. C und 0,2175 H_2O = 0,02417 H = 12,89 pCt. H.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C	75,00 pCt.	74,62	74,55	75,30	74,67
H	12,50 „	12,77	12,48	12,95	12,89

Im Mittel aus 4 Versuchen:

C 74,79 pCt.
H 12,77 „

Bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure giebt das Methylhexylketon den unangenehm schweissartigen Geruch der Capronsäure.

Anm. Unter den Zersetzungsproducten, welche bei der Destillation der aus Caprylalkohol und Borsäurean-

hydrid durch Erhitzen gebildeten Flüssigkeit auftreten, erhielt ich einmal durch Umdestilliren im Vacuum bei ca. 200° eine wasserhelle Flüssigkeit, die ich, ihren Eigenschaften und der Analyse nach, für den Borsäureäther eines noch unbekannten (tertiären?) Alkohols $C_{14}H_{29}OH$ hielt.

I. 0,2195 Grm. Subst. gaben 0,624 CO_2 = 0,1702 C = 77,54 pCt. C und 0,2685 H_2O = 0,0298 H = 13,58 pCt. H.

II. 0,1365 Grm. gaben 0,3885 CO_2 = 0,10595 C = 77,62 pCt. C und 0,1655 H_2O = 0,018389 H = 13,47 pCt. H.

Die Formel $(C_{14}H_{29}O)_3B$ fordert 77,54 pCt. C, 13,38 pCt. H.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C	77,54 pCt.	77,54	77,62
H	13,38 „	13,58	13,47

Die Bildung dieses Körpers scheint jedoch von secundären Umständen abhängig zu sein, da es mir bisher nicht gelungen ist, ihn wieder zu erhalten.

Darstellung von Aethylenmonoborsäureäther.

Unter den anorganischen Salzen der Borsäure ist nur ein einziges bekannt, welches den dreibasischen Character derselben mit Sicherheit erkennen lässt, die zuerst von Ebelmen[1]) auf trocknem Wege, unter Anwendung der stärksten Hitze eines Porzellanofens, in strahlig perlmutterglänzenden Krystallen erhaltene neutrale borsaure Magnesia $Mg_3B_2O_6$, also das Salz eines zweiwerthigen Metalles. In der Hoffnung, dass auch die (Borverbindungen und besonders die) Borsäureäther zweiwerthiger organischer Radicale einigen Aufschluss über die Natur der Borsäure geben würden, suchte ich den Borsäure-Aethylenäther $(C_2H_4)_3B_2O_6$, zunächst aus Aethylenbromid durch Einwirkung von borsaurem Blei zu erhalten. Da dies nicht gelang, liess ich Borchlorid und Aethylenalkohol in folgender Weise auf einander wirken. Auf ein zur Hälfte mit reinem Glycol

[1]) Ann. chim. phys. [3], **16**, 129; **17**, 54; **33**, 84.

gefülltes Fläschchen setzte ich einen gut schliessenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen; durch die eine Durchbohrung ging ein Glasrohr fast bis auf den Boden des mit Wasser gekühlten Fläschchens, durch die andere ein kurzes, dicht unter dem Stopfen endendes Rohr; das erstere diente zum Einleiten von Borchlorid, durch das letztere entwich das entwickelte Chlorwasserstoffgas. Um Feuchtigkeit zu vermeiden, liess ich dasselbe nicht direkt in die Luft austreten, sondern zuvor eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Drechsel'sche Waschflasche passiren. Beim Einleiten von Borchlorid trübte sich die Flüssigkeit rasch, und es schieden sich feste Theilchen in derselben aus, deren Menge so rasch zunahm, dass das Chlorborgas (aus einem Rohre mit flüssigem BCl_3 durch die Wärme der Hand entwickelt) nach kurzer Zeit das gebildete zähe Harz nicht mehr durchdringen konnte. Hierauf wurde das Fläschchen äusserlich getrocknet, im Exsiccator geöffnet, und ein Ueberschuss von mehreren Grammen flüssigen Borchlorids zugegeben, um die Reaction zu beendigen. Hierbei entweicht Chlorwasserstoffgas in Strömen. In dem hierauf wieder geschlossenen Exsiccator befanden sich eine Schale mit Phosphorsäureanhydrid und einige Stücke festes Kalihydrat; letzteres absorbirte einen Theil der entwickelten gasförmigen Salzsäure. Das Reactionsproduct löst sich fast gar nicht in absolutem Aether, dagegen vollständig, wenn auch langsam, beim Erhitzen in reinem Chloroform. Es wurde nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator einen Tag lang im Drechsel'schen Extractionsapparate mit siedendem reinsten Chloroform behandelt, wobei sich die ganze Masse mit Ausnahme eines höchst geringen Rückstandes löste. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine braune, syrupartige Flüssigkeit, die im Exsiccator zu einer bräunlichen, festen Masse eintrocknete. Ich löste dieselbe behufs weiterer Reinigung nochmals in heissem Chloroform, filtrirte und verdampfte im Vacuum eines Exsiccators, während das Quecksilbermanometer über 700 Millim. Druckverminderung anzeigte, zuletzt auf einem erwärmten Sandbade (100°), um die letzten Spuren von

Chloroform zu verjagen. Die zurückbleibende bräunliche Flüssigkeit wird in der Kälte zu einer festen, gelblichweissen Masse; unter dem Mikroskope erweist diese sich als aus sehr kleinen Blättchen bestehend. Durch Hitze wird sie nicht plötzlich verflüssigt, sondern allmählich erweicht; im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen ergaben 3 Bestimmungen die Temperatur der Tropfenbildung = I. 161°; II. 163°; III. 161°; im Mittel 161,7°. Der Erstarrungspunkt liegt viel tiefer; man kann die bei 163° geschmolzene Substanz sehr bedeutend abkühlen, ohne ein Festwerden derselben zu beobachten. Erst nach einiger Zeit wird die ganze Masse krystallinisch. An feuchter Luft zerfliesst der Körper rasch, indem Borsäure und Glycol gebildet werden; in Wasser löst er sich allmählich, indem er dieselbe Zersetzung erleidet. Er ist nicht unzersetzt destillirbar. Durch Erhitzen auf Platinblech wird er nahe über seinem Schmelzpunkt unter Bildung von Borsäure und einer flüchtigen Substanz (Aethylenoxyd?) zerlegt; Kohle hinterbleibt hierbei nicht. Er ist selbst nicht brennbar, färbt aber nicht nur die schwach leuchtende, sondern selbst die helle Gasflamme stark grün. — Da ich einen Ueberschuss von Borchlorid angewendet hatte, so konnte erwartet werden, dass der neutrale Borsäureäthylenäther $(C_2H_4O_2)_3B_2$ entstanden sei; die Analyse zeigte aber, dass der Triäthylen-Monoborsäureäther $(C_2H_4\begin{matrix}OH\\O\end{matrix})_3B$ sich gebildet hatte, wahrscheinlich zugleich Aether und Alkohol:

$$3C_2H_4(OH)_2 + BCl_3 = B(OC_2H_4OH)_3 + 3HCl.$$

Hiernach greift das Chlorbor nur das eine Hydroxyl des Aethylenalkohols an, ähnlich wie Chlorwasserstoff aus Glycol nur eine Hydroxylgruppe herausnimmt und Aethylenchlorhydrin bildet:

$$HCl + C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

während man, um auch das zweite Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, den stärker einwirkenden Fünffach-Chlorphosphor anwenden muss. Solche Thatsachen beweisen, dass von den 2 Hydroxylgruppen des Aethylenalkohols die eine

fester gebunden ist, als die andere, was mit der völlig symmetrischen Structurformel:

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}$$

nicht im Einklange steht.

Um in diesem Aether das Bor nach **Marignac's** Methode quantitativ zu bestimmen, muss man denselben zuerst mit einem grossen Ueberschusse von Kalilauge verseifen, weil sonst beim Glühen des nach **Marignac** erhaltenen Gemenges von kaustischer und borsaurer Magnesia, Chlorammon, Chlormagnesium und Glycol der entweichende Dampf des letzteren Borsäure mit sich fortreisst, wie dies schon aus der Grünfärbung ersichtlich ist, welche derselbe der darüber gehaltenen nicht leuchtenden Flamme eines **Bunsen'schen** Brenners ertheilt.

0,1945 Grm. Subst. gaben 0,263 CO_2 = 0,072 C = 37,02 pCt. C und und 0,180 H_2O = 0,01444 H = 7,43 pCt. H.

Borbestimmung:

I. 0,2515 Grm. gaben 0,043 B_2O_3 = 0,014 B = 5,57 pCt. B.
II. 0,008 Grm. gaben 0,0123 B_2O_3 = 0,00387 B = 5,69 pCt. B.

	Berechnet für $(C_2{}^{H_4}_{OH}O)_3$ B:		Gefunden: I.	II.	III.
C	37,11	pCt.	37,02	—	—
H	7,78	„	7,43	—	—
B	5,67	„	—	5,57	5,69
O	49,49	„	—	—	—
	100,00				

$(C_3H_4O_2)_3B_2$ würde fordern: O 35,64, H 5,94, B 10,89 pCt.

Die ausserordentliche Reactionsfähigkeit der aromatischen Verbindungen und ihre Neigung, Additionsproducte zu bilden, schienen dieselben zu Studien über die Valenz des Bors besonders geeignet zu machen; doch bin ich bis jetzt auf diesem Wege nicht zu positiven Resultaten gelangt.

Einwirkung von Borchlorid auf Benzol.

Gasförmiges Borchlorid wird von Benzol in grossen Quantitäten absorbirt; eine Einwirkung findet nicht statt. Da die Versuche von Friedel und Crafts gezeigt haben, dass Einwirkungen von Chloriden auf Kohlenwasserstoffe durch Gegenwart von gewissen wasserfreien Chloriden begünstigt werden, so setzte ich Aluminiumchlorid zu, doch ohne Erfolg. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen scheint fast keine Reaction vor sich zu gehen; erhitzt man stärker, so bilden sich dunkle Harze, welche kaum zu reinigen sein dürften.

Einwirkung von Borchlorid auf Benzylalkohol.

Schon Canizzaro[1]) beobachtete bald nach Entdeckung des Benzylalkohols, dass Borsäureanhydrid und Borfluorid nur wasserentziehend auf denselben wirken und damit Stilben resp. Dibenzyläther bilden. Vielleicht entsteht bei diesem Processe zuerst Borsäurebenzyläther, (z. B.)

$$3C_7H_7OH + B_2O_3 = (C_7H_7O)_3B + B(OH)_3,$$

der sich dann in Borsäureanhydrid und Dibenzyläther spaltet:

$$2(C_7H_7O)_3B = B_2O_3 + 3(C_7H_7)_2O$$

und weiter in Stilben und Borsäure sich umsetzt:

$$B_2O_3 + 3(C_7H_7)_2O = 2B(OH)_3 + 3(C_7H_6)_2.$$

Ich versuchte den Borsäurebenzyläther durch Einleiten von Borchlorid in abgekühlten Benzylalkohol darzustellen. Hierbei entweicht ein Theil des gebildeten Chlorwasserstoffs in Strömen, während ein anderer Theil desselben sich mit Benzylalkohol zu Benzylchlorid umsetzt. Letzteres ging bei der Destillation des Reactionsproductes aus dem Oelbade zuerst über, während in der Retorte eine braune Masse blieb, welche erst bei hoher Temperatur zum Theil verflüchtigt werden konnte. Dieses zweite Destillat erstarrte in der Vorlage und zum Theil schon im Halse der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 92, 113.

Retorte. Analyse und Schmelzpunkt (50°) erwiesen diesen Körper als Dibenzyl.

0,303 Grm. gaben 1,0225 CO_2 = 0,280 C = 92,41 pCt. C und 0,2025 H_2O = 0,0225 H = 7,42 pCt. H.

Die Formel des Dibenzyls $(C_7H_7)_2$ verlangt 92,31 C; 7,69 H.

	Berechnet:	Gefunden:
C	92,31 pCt.	92,41 pCt.
H	7,69 „	7,42 „
	100,00	99,83

Wahrscheinlich wird auch hier, wie in den von Canizzaro beobachteten Fällen, zuerst der Benzyläther der dreibasischen Borsäure gebildet, aber sofort durch weiter gehende Einwirkungen wieder zersetzt. — Es sind demnach nur in der Fettreihe Aether der dreibasischen Borsäure bekannt, und zwar folgende:

Borsäure —	Formel	Siedepunkt	Darsteller
Methyläther	$B(OCH_3)_3$	65° (S.) 72° (E.)	Ebelmen u. Bouquet; Schiff.
Aethyläther	$B(OC_2H_5)_3$	119° (E.) 118° (S.)	Dieselben.
Propyläther	$B(OC_3H_7)_3$	172—175°	Cahours.
Isopropyläther	„	140°	Councler.
Allyläther	$B(OC_3H_5)_3$	168—175°	Derselbe.
Dibrompropyläther	$B(OC_3H_5Br_2)_3$	—	Derselbe.
Isobutyläther	$B(OC_4H_9)_3$	212°	Derselbe.
Amyläther	$B(OC_5H_{11})_3$	270-275°; 254° (S.)	Ebelmen u. Bouquet; Schiff.
Aethylenäther	$B\left(OC_2\begin{matrix}H_4\\OH\end{matrix}\right)_3$	—	Councler.
Glyceryläther	$BO_3C_3H_5$	—	Schiff.
Methyldiäthyläther	$B\begin{matrix}OCH_3\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}$	100—105°	Derselbe.
Aethyldiamyläther	$B\begin{matrix}OCH_3\\(OC_5H_{11})_2\end{matrix}$	210-215° (?)	Derselbe.
Amyldiäthyläther	$B\begin{matrix}OC_5H_{11}\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}$	170—180°	Derselbe.

Alle diese Körper bestätigen nur die Trivalenz des Bors. Meine an organischen Verbindungen des Bors

angestellten Versuche ergaben keine einzige Thatsache, welche gegen die Ansicht, dass das Bor constant dreiwerthig sei, geltend gemacht werden könnte. Dagegen hat in neuester Zeit Frankland[1]) durch Behandeln von Borsäureäthyläther mit einer Menge Zinkäthyl, welche zur Bildung von Boräthyl nicht hinreicht (1 Mol. Zn $(C_2H_5)_2$ auf 2 Mol. $B(OC_2H_5)_3$), einen eigenthümlichen Körper erhalten, welcher nach den Analysen die Formel $B_2\overset{C_2H_5}{(OC_2H_5)_5}$ erhalten hat, und dessen Existenz sehr zu Gunsten der Meinung spricht, dass das Bor auch fünfwerthig auftreten könne. Derselbe entsteht nach der Gleichung:

$$2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 = Zn\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + B_2\overset{C_2H_5}{(OC_2H_5)_5}.$$

Dieses Dibormonäthylpentäthylat (diborie ethopentethylate) siedet constant bei 110—113°. Es wird von Wasser zersetzt:

$$B_2\overset{C_2H_5}{(OC_2H_5)_5} + 5H_2O = B(OH)_3 + 5C_2H_5OH + B\overset{C_2H_5}{(OH)_2}.$$

Bei hoher Temperatur erleidet es eine Dissociation in Boräthyl und Borsäureäthyläther. Jedenfalls dürfte es kaum als eine blosse „Aneinanderlagerung" von $B\overset{(OC_2H_5)_2}{C_2H_5}$ und $B(OC_2H_5)_3$ zu betrachten sein; Frankland selbst hat aus den Eigenschaften dieses Körpers die Möglichkeit gefolgert, dass das Bor auch als fünfwerthiges Element nach Analogie des Stickstoffs auftreten könne, und diese Verbindung mit der von Ammoniak mit Boräthyl verglichen (er schreibt Aethyl Et):



Auch mir ist es schliesslich gelungen, einen Beleg dafür zu finden, dass das Bor möglicherweise sich auch fünfwerthig verhalten könne.

[1]) Proceed. of the R. Society 25, No. 172, S. 165. 166.

Boroxytrichlorid, $BOCl_3$.

Als Nebenproduct bei der Bereitung von flüssigem Borchlorid erhielt ich häufig eine gelbgrüne Flüssigkeit, die ich anfänglich für unreines Borchlorid hielt. Da dieselbe jedoch auch beim Erhitzen auf 100° keine Dämpfe ausgiebt, somit leicht von jeder Spur etwa noch vorhandenen Borchlorids getrennt werden kann, so untersuchte ich sie genauer und fand, dass sie ein besonderer Körper ist, welchem die Formel $BOCl_3$ zukommt. Die Bestimmung des Chlors führte ich nach der Methode von Carius aus, indem ich das Chlorid mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzte.

Chlorbestimmung:

0,299 Grm. gaben 0,968 AgCl = 0,2395 Cl = 80,10 pCt. Cl.

Borbestimmung:

0,51525 Grm. gaben 0,127 Grm. B_2O_3 = 0,040 B = 7,76 pCt. B.

$BOCl_3$ verlangt:		Gefunden:
B	8,24 pCt.	7,76
Cl	79,78 „	80,10
O	11,98 „	—
	100,00	

Die Annahme, dass hier eine Verbindung von Borchlorid mit dem von Wöhler und Deville und später von Gustavson beobachteten Boroxymonochlorid BOCl vorliege, ist schon durch den Borgehalt dieses Körpers ausgeschlossen. BOCl enthält über 17, BCl_3 über 9 pCt. Bor, eine Verbindung oder ein Gemenge beider müsste also sicher über 9 pCt. Bor aufweisen, während nur 7,76 gefunden wurden. — Beim Erhitzen zerfällt der Körper in Borchlorid, Chlor und Borsäureanhydrid. Da keine anderen Zersetzungsproducte auftreten, dürfte dieses Zerfallen nach der Gleichung:

$$3BOCl_3 = BCl_3 + B_2O_3 + 3Cl_2$$

vor sich gehen. Mit Wasser zersetzt sich das Boroxytrichlorid ziemlich langsam, und man erhält Borsäure, Salzsäure und (gelöstes) Chlor.

Die Umstände, welche die Entstehung dieser Verbindung bedingen, sind nicht mit Sicherheit anzugeben. Meist erhielt ich dieselbe, wenn ich mit wenig Kohle gemengtes Borsäureanhydrid in einem nicht zu langsamen Chlorstrome bis zum Glühen erhitzte und das gewonnene, mittelst Kupferfeile von überschüssigem Chlor befreite Gas durch eine Glasröhre hindurchleitete, welche sich in einer Kältemischung befand. Es verdichtete sich neben Borchlorid das Boroxytrichlorid; verjagte ich das Borchlorid durch Wärme, so blieb $BOCl_3$ zurück. Doch gelang die Darstellung auf diesem Wege nicht immer. Einmal bildete sich neben Borchlorid auch diese Substanz, als ich über amorphes Bor einen Strom von mit trockner Luft gemengtem Chlor leitete. Da die hohe Temperatur, bei welcher dieser Körper entsteht, die Annahme ausschliesst, dass derselbe das Radical der unterchlorigen Säure enthalte:



so dürfte die Existenz des Boroxytrichlorids fast ein Beweis dafür sein, dass das Bor die Rolle eines fünfwerthigen Elementes zu spielen vermag. Danach ist dieser Körper solchen Verbindungen wie $POCl_3$, Phosphoroxychlorid, und $NOBr_3$, Nitrosyltribromid (nach Landolt Bromsalpetersäure)[1]) an die Seite zu stellen. Aus dem Character der übrigen Verbindungen von Phosphor und Stickstoff muss man jedoch schliessen, dass diese Elemente grössere Neigung haben, fünfwerthig aufzutreten, als das Bor; dies gilt ganz besonders vom Phosphor, der Verbindungen wie PCl_5 einzugehen vermag. Der Unterschied der angeführten drei Oxyverbindungen dürfte am klarsten hervortreten durch die Zersetzungen, welche sie beim Zusammenbringen mit Wasser erleiden:

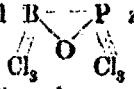
$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl;$$
$$NOBr_3 + 2H_2O = NO_2(OH) + 3HBr;$$
$$BOCl_3 + 2H_2O = B(OH)_3 + HCl + Cl_2.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 116, 190.

Sollte es mir gelingen, grössere Mengen von Boroxytrichlorid darzustellen, so werde ich versuchen, durch Einwirkung desselben auf Alkohole Aether wie $BO(OC_2H_5)_3$ zu erzeugen, welche den neutralen Phosphorsäureäthern an die Seite zu stellen wären; die Analogie zwischen Bor und Phosphor würde alsdann wohl noch deutlicher hervortreten. —

Da man die Valenz eines Elementes meist nach der Zahl von Wasserstoffatomen misst, welche ein Atom desselben zu binden vermag, von Bor aber keine Wasserstoffverbindung existirt, so hat D. Mendelejeff, welcher 1872 in einer Abhandlung[1]) über „die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente" die Eigenschaften der chemischen Elemente als eine Function ihrer Atomgewichte darzustellen suchte, auf dem Wege theoretischer Speculation die Werthigkeit des Bors zu bestimmen versucht. Er hat angenommen, dass zwei Elemente ähnliche Eigenschaften haben, wenn ihre Atomgewichte die gleiche Differenz ergeben, wie die Atomgewichte zweier bereits als ähnlich erkannter Elemente, und da die Differenz der Atomgewichte von Phosphor und Bor (31—11=20) dieselbe ist, wie die der von ihm als ähnlich angenommenen zwei- und vierwerthigen Elemente Schwefel und Kohlenstoff (32—12=20), so setzt er bereits durch die (obige Gleichheit der Differenz andeutende) Proportion: B : P = C : S das Bor mit dem Phosphor in Parallele, und vergleicht BCl_3, B_2O_3, BO_3H_3 mit PCl_3, P_2O_3, PO_3H_3. In Folge dessen sagt er vom Bor, es seien „in Erwägung der weiteren Verbindungsfähigkeit" auch nach der Formel RX^5 [resp. BX^5] zusammengesetzte Körper möglich[2]), wenngleich Verbindungen von Bor mit fünf gleichen einwerthigen Atomen, wie BH_5, nicht existirten. — Die von ihm hierfür beigebrachten Beweise sind nicht völlig zureichend, denn der Borfluorwasserstoff HBF_4 wird meist als sogenannte molekulare Verbindung von HFl

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 167.
[2]) a. a. O. S. 228.

und BFl_3 aufgefasst; wenn Mendelejeff ferner den Uebergang des prismatischen Borax in octaëdrischen in dem Sinne deutet, dass hierbei das Bor aus dem Zustande der Fünfwerthigkeit in den der Dreiwerthigkeit übergehe, so stützt er sich dabei nur auf Hypothesen. Auch ist es einfacher, die von Gustavson gefundene Doppelverbindung von Chlorbor und Phosphoroxychlorid nach der Formel $BCl_3 + POCl_3$ zusammengesetzt zu betrachten, als sie mit der Structurformel  zu bezeichnen. Wohl aber

sind die Eigenschaften des von Frankland beschriebenen Dibormonäthylpentäthylats und des oben beschriebenen Boroxytrichlorids der Art, dass man beide als chemische Verbindungen des fünfwerthigen Bors ansehen muss. Sonach ist wahrscheinlich das Bor ein drei- und fünfwerthiges Element.

Bemerkungen, das Atomgewicht des Antimons betreffend;

von

R. Schneider.[1])

Bekanntlich wurde bis zum Jahre 1856 das Atomgewicht des Antimons auf Grund älterer Bestimmungen von Berzelius zu 129 angenommen.

Theils der Umstand, dass ich bei der Analyse gewisser Antimonverbindungen, die ich für rein zu halten Grund hatte, trotz aller aufgewendeten Sorgfalt stets Resultate erhielt, die (wenn Sb = 129) von den theoretischen Voraussetzungen erheblich abwichen, theils das unwahrscheinliche Verhältniss von 13 Molekülen Basis auf 12 Moleküle

[1]) Vom Verf. zur Veröffentlichung in diesem Journal mitgetheilt aus Pogg. Ann. [2] 5, 265. (D. Red.)

Säure, zu dem Hefftер[1]) bei der Analyse der antimonsauren Salze (unter der Voraussetzung, dass Sb = 129) geführt worden war, veranlassten mich im Jahre 1856, das Atomgewicht des Antimons einer eingehenden Revision zu unterwerfen.

In der darauf bezüglichen Abhandlung[2]) habe ich zunächst die Gründe dargelegt, die mich bestimmt haben, bei dieser Untersuchung gegen den allgemeinen Brauch anstatt von einer künstlichen, von einer natürlichen Antimonverbindung auszugehen. Meine Wahl fiel auf einen durch ungewöhnliche Reinheit ausgezeichneten Antimonglanz, der mir durch die Güte des Hrn. G. Rose aus den Beständen des hiesigen Mineraliencabinets überlassen worden war. Wie damals, so bin ich auch heute noch der Ansicht, mit dieser Wahl einen sehr glücklichen Griff gethan zu haben.

Die angewandte Methode war äusserst einfacher Art: sie bestand wesentlich in der Reduction des Antimonglanzes im Strome von reinem Wasserstoffgas und Wägung des hinterbliebenen metallischen Antimons.

Der Behauptung von Dumas[3]), dass bei dieser Reduction Schwefelantimon in erheblicher Menge verflüchtigt werde, — eine Behauptung, die, wenn sie begründet gewesen wäre, die Brauchbarkeit der von mir gewählten Methode gänzlich in Frage gestellt haben würde, — muss ich, wie schon einmal bei früherer Gelegenheit, hier nochmals auf das Bestimmteste widersprechen.

Hält man den Wasserstoffstrom dauernd in gleichmässig langsamer Bewegung, erhitzt man das Schwefelantimon nicht stärker, als zum glatten Verlauf der Reduction eben nöthig ist, und benutzt man, wie es bei allen meinen Versuchen geschehen ist, Reductionsröhren mit tief unter die Schenkel versenkter Kugel, so werden in der That nur Spuren von Schwefelantimon verflüchtigt. Die

---

[1]) Pogg. Ann. 86, 418.
[2]) Pogg. Ann. 98, 298.
[3]) Ann. ch. phys. [3] 55, 175.

Menge desselben überstieg in keinem meiner Versuche den Werth von 0,002 Grm., obgleich der Antimonglanz bei den verschiedenen Bestimmungen in Quantitäten bis zu 10,5 Grm. angewendet worden war.

Die unbedeutende Menge von Schwefelantimon, welche während der Reduction die obere Wölbung der Kugel und den dicht daran grenzenden Theil des engeren Röhrenschenkels beschlagen hatte, liess sich gegen das Ende der Operation unter vorsichtigem Wenden der Röhre und unter gleichzeitiger Verlangsamung des Wasserstoffstromes leicht und ohne jeden Verlust reduciren. — Da nun auch die in die Vorlageflüssigkeit übergegangenen Spuren von Schwefelantimon abgeschieden und in geeigneter Form zur Wägung gebracht wurden, so steht ausser Zweifel, dass die Bestimmungen nach dieser Seite gegen die Gefahr eines Verlustes völlig gesichert waren.

Auch gegen einen von anderer Seite drohenden Fehler hat sich die Bestimmung mit Sicherheit schützen lassen. Das reducirte Antimon hielt nämlich eine geringe Menge Schwefel hartnäckig zurück, so dass, auch als das geschmolzene Metall schon längst eine ganz spiegelblanke Oberfläche zeigte, immer noch kleine Mengen von Schwefelwasserstoff aus dem Apparate entwichen. Es erklärt sich diese Erscheinung einfach daraus, dass das schmelzende Antimon kleine Mengen von Schwefelantimon aufzulösen vermag und dass diese, weil durch die ganze Masse des Metalls gleichmässig vertheilt, immer nur in der Oberflächenschicht der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt sind. Da die Reductionen ohnehin schon sehr zeitraubend waren — (für jedes Gramm Antimonglanz war etwa 1 Stunde erforderlich) —, so wurde die kleine, beim reducirten Antimon verbliebene Schwefelmenge auf andere Weise (als BaO, SO_3) bestimmt und in Abrechnung gebracht.

Da sich endlich auch der Quarz, der dem Antimonglanz als Gangart in geringer Menge (nur etwa $^1/_8$ Proc.) innig beigemengt war, mit Genauigkeit bestimmen liess — (er blieb nach dem Auflösen des Antimons in Königswasser zurück) —, so durften bei der sonstigen Reinheit

des angewendeten Materials mit hoher Wahrscheinlichkeit genaue und zuverlässige Resultate erwartet werden.

Als Mittel aus 8 Versuchen, bei denen die angewandten Mengen Antimonglanz zwischen 3,209 und 10,624 Grm. schwankten, ergab sich die Zusammensetzung des Schwefelantimons zu:

71,480 Proc. Antimon und
28,520 „ Schwefel

und daraus das Atomgewicht des Antimons zu **120,3**.

Es konnte als Empfehlung für diese Zahl gelten, dass unter Einführung derselben in die Rechnung sich die von Hefftter untersuchten antimonsauren Salze als normal zusammengesetzte, neutrale Salze auswiesen; es sprach ferner zu ihren Gunsten, dass zahlreiche Analysen von H. Rose sich damit in naher Uebereinstimmung befanden, so namentlich die Analyse des Chlorantimons, aus deren Ergebnissen H. Rose[1]) selbst für das Atomgewicht des Antimons die Zahl **120,64** ableitete, — unter dem ausdrücklichen Bemerken jedoch, dass er diese Zahl keineswegs für richtiger halte, als die von mir gefundene.

Im Jahre 1857 bestimmte Dexter[2]) das Atomgewicht des Antimons, indem er gewogene Mengen von reinem Antimon durch Behandeln mit Salpetersäure, Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes in antimonsaures Antimonoxyd verwandelte. Zehn Versuche, bei denen die angewandten Antimonmengen allerdings nur zwischen 1,5 und 3,3 Grm. schwankten, ergaben als Mittelzahl für das Atomgewicht des Antimons **122,33**.

Die Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd ist für die Zwecke der gewöhnlichen Analyse unbestritten hinlänglich genau; für eine Atomgewichtsbestimmung ist sie es nach meinem Dafürhalten nicht. Es ist in der That, wie ich auf Grund eigener Versuche behaupten zu dürfen glaube, sehr schwierig, das aus Antimon durch Salpetersäure erhaltene Oxydationsprodukt,

[1]) Ber. Berl. Akad. 1856, S. 239.
[2]) Pogg. Ann. 100, 570.

besonders wenn es sich um etwas grössere Mengen handelt, durch Glühen auf eine ganz constante Zusammensetzung zu bringen und es darauf zu erhalten. In ähnlichem Sinne hat sich Strecker[1]) über die von Dexter gewählte Methode ausgesprochen. Er sagt (l. c.) wörtlich:

„Die Einfachheit der Ausführung dieser Versuche kann zwar als eine gute Empfehlung der daraus abgeleiteten Zahl betrachtet werden, doch scheint ein Ueberschuss von Antimonoxyd bei dem antimonsauren Antimonoxyd schwer zu vermeiden, wodurch das Atomgewicht des Antimons sich zu hoch berechnen würde. Die von Schneider gefundene Zahl (120,3) möchte doch der Wahrheit näher kommen."

Bei Gelegenheit seiner im Jahre 1859 veröffentlichten umfangreichen Untersuchung über die Atomgewichte der Elemente hat Dumas[2]) unter anderen auch das Atomgewicht des Antimons bestimmt. Dabei wurde Chorantimon, das in mit Weinsteinsäure angesäuertem Wasser gelöst worden war, durch titrirte Silberlösung zersetzt und aus der verbrauchten Silbermenge das Atomgewicht des Antimons berechnet. Dasselbe ergab sich im Mittel aus 7 Bestimmungen zu **121,97**, wofür rund **122** angenommen wurde.

Die hohe Autorität des Namens Dumas und die nahe Uebereinstimmung der von Dexter erhaltenen mit der von Dumas selbst gefundenen Zahl liessen diese letztere bald zu allgemeiner Annahme gelangen. Ungeachtet der meinerseits gegen die Genauigkeit des von Dumas angewandten Verfahrens laut und nachdrücklich erhobenen Bedenken wurde, ohne dass in der von mir gewählten Methode irgend eine Fehlerquelle nachweisbar gewesen wäre, die Zahl 120,3 als angeblich unrichtig und widerlegt bei Seite geschoben.

Mit wie viel Recht dies geschehen ist und in wie weit

---

[1]) Handwörterbuch der Chemie. (2. Aufl.) 1, S. 473.
[2]) Ann. ch. phys. [3] 55, 129.

jene von mir geäusserten Bedenken gegründete gewesen sind, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Hr. J. P. Cooke, Professor in Cambridge, U. S. A., hat sich kürzlich der Mühe unterzogen, das Atomgewicht des Antimons von Neuem einer genauen Revision zu unterwerfen. In einer vortrefflich geschriebenen Abhandlung[1]) hat Hr. Cooke die Ergebnisse seiner ebenso ausführlichen als sorgfältigen Untersuchungen zusammengestellt. Ich halte es bei der Wichtigkeit der Sache, und da es sich zugleich um die Entscheidung in einer wissenschaftlichen Controverse handelt, an der ich persönlich betheiligt bin, für angezeigt, an derselben Stelle, an der ich vor Jahren meine Untersuchung über das Atomgewicht des Antimons veröffentlicht habe, in eine nähere Besprechung der inhaltreichen und gediegenen Arbeit des Hrn. Cooke einzutreten.

Hr. Cooke hat zunächst gewogene Mengen von reinem Antimon durch Auflösen und Fällen der mit Weinsteinsäure versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon verwandelt und das Gewicht des letzteren mit möglichster Genauigkeit bestimmt. Das Schwefelantimon wurde zunächst, nachdem es bei 180° getrocknet war, in der rothen Modification gewogen, darauf durch Erhitzen auf 210° in die schwarze Modification verwandelt und wieder gewogen. Die ersteren Wägungen gaben im Mittel aus 18 Bestimmungen (in denen die angewandten Antimonmengen zwischen 1,8068 und 2,3843 Grm. schwankten) das Atomgewicht des Antimons zu **119,994**, die letzteren als Mittel aus 11 Bestimmungen **120,295**, — also fast genau den von mir bei der Analyse des Schwefelantimons erhaltenen Werth.

Bei der Beurtheilung dieser Zahlen ist nicht zu übersehen, dass das gefällte Schwefelantimon nach dem Auswaschen geringe Mengen von Weinsteinsäure und von Antimonoxychlorid zurückhielt. Diese Stoffe zersetzten

[1]) Sillim. Americ. Journ. of science and arts. (3. Ser.) **15**, 41 bis 49 und 107—124.

sich natürlich beim späteren Erhitzen des Schwefelantimons, — vollständig wohl erst bei der Temperatur von 210 bis 220°, bei der die rothe Modification des Schwefelantimons in die schwarze überging, und deren die Weinsteinsäure zu einer tiefer greifenden Zersetzung bedarf. Dass nun, wie in der Mehrzahl der Versuche vorausgesetzt wurde, der während des Erhitzens durch Verflüchtigung von wenig Chlorantimon (aus dem Oxychlorid) entstandene Verlust durch das Gewicht des von der Zersetzung der Weinsteinsäure herrührenden, beim schwarzen Schwefelantimon verbliebenen kohligen Rückstandes nahezu compensirt worden sei, mag, zumal da die Menge jener Verunreinigungen jedenfalls nur eine sehr geringe war, als eine gestattete und annähernd richtige Annahme gelten. Wenn aber Hr. Cooke geglaubt hat, den aus dem Gewichte des rothen Schwefelantimons abgeleiteten Zahlen vor den aus dem Gewichte der schwarzen Modification sich ergebenden den Vorzug der grösseren Zuverlässigkeit einräumen zu müssen, so scheint mir dabei nicht berücksichtigt zu sein, dass das rothe Schwefelantimon bei der Temperatur (180°), bei der es getrocknet wurde, doch wohl noch die Weinsteinsäure zum Theil wenigstens im unzersetzten Zustande enthielt, wodurch das Gewicht desselben um ein Geringes erhöht und der daraus abgeleitete Werth für das Atomgewicht des Antimons etwas herabgedrückt werden musste. Fast möchte ich mich mit Rücksicht hierauf der Ansicht zuneigen, dass den aus dem Gewichte des schwarzen Schwefelantimons abgeleiteten Zahlen der grössere Werth beizumessen sei, wenn ich auch nicht die Gefahr des Verlustes unterschätze, der durch die sprühende Bewegung, in welche die Masse beim Uebergange des rothen in das schwarze Schwefelantimon gerieth, möglicherweise verursacht werden konnte.

Merkwürdiger Weise wurde bei der letzten (der 13.) Bestimmung, bei der es gelungen war, das Schwefelantimon frei von Oxychlorid zu erhalten, das Gewicht des bei 180° getrockneten rothen und des bei 210° getrockneten schwarzen Schwefelantimons genau gleich hoch gefunden, obgleich

dem schwarzen Schwefelantimon ein starker (large) kohliger Rückstand (dessen Gewicht übrigens in Abrechnung gebracht wurde) beigemengt war. Zur Erklärung dieser Erscheinungen müsste man geradezu annehmen, dass die Weinsteinsäure schon bei 180° zum grössten Theil und ohne bemerkbare Schwärzung zersetzt worden sei, und dass in Folge dessen bei weiterer Steigerung der Temperatur (bis 210°) keine bemerkbare Gewichtsabnahme mehr stattfinden konnte.

Es verdient übrigens Beachtung, dass gerade diese letzte Bestimmung, die Hr. Cooke selbst als die beste und gelungenste bezeichnet („the best determination, and as perfect as can be made under conditions"), das Atomgewicht des Antimons = 120,14 ergab.

Welcher von diesen aus den sorgfältigen Versuchen des Hrn. Cooke abgeleiteten Zahlen man nun auch den Vorzug geben mag, jedenfalls liegt sie der von mir gefundenen Zahl (120,3) so nahe, dass beide (der Dumas'schen Zahl gegenüber) vice versa als Bestätigung für einander gelten können.

Als Hr. Cooke versuchte, das Atomgewicht des Antimons nach dem Vorgange von Dumas dadurch zu bestimmen, dass er im Chlorantimon (theils durch fractionirte Destillation, theils durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff gereinigt) durch Fällen der mit Weinsteinsäure bereiteten Lösung mit in möglichst geringem Ueberschuss angewandter Silberlösung den Chlorgehalt ermittelte, ergaben sich Zahlen, die mit den von Dumas erhaltenen nahezu übereinstimmten. Es wurde nämlich im Mittel aus 17 Versuchen (bei denen zwischen 0,5826 und 2,5030 Grm. Chlorantimon angewandt wurden) der Chlorgehalt des Chlorantimons zu 46,620 Proc. gefunden, woraus sich (wenn Ag = 108 und Cl = 35,5) für das Atomgewicht des Antimons die Zahl 121,94 berechnet.

Demnächst bestimmte Hr. Cooke die Menge von Schwefelantimon, die aus einer bekannten Menge Chlorantimon erhalten wurde. Dabei ergab sich im Mittel aus 6 Versuchen, dass (wenn Sb = 120 und S = 32) 100 Theile

Chlorantimon 53,401 Theile Antimon enthalten. (Für Sb = 122 und S = 32 würden sich 53,652 Proc. berechnen.) Dieser Werth, insofern er sich mit dem vorher ermittelten Chlorgehalte des Chlorantimons (46,611) [1]) nahezu zu 100 ergänzte, schien für die Richtigkeit der Chlorbestimmung zu sprechen, und er schien somit auch geeignet, dem aus jener Chlorbestimmung abgeleiteten Atomgewicht (121,94) zur Bestätigung zu dienen.

Die Ergebnisse, zu denen einerseits die Synthese des Schwefelantimons, andererseits die Bestimmung des Chlors im Chlorantimon geführt hatte, waren demnach durchaus widersprechender Art: wurde durch jene das von mir bestimmte Atomgewicht des Antimons bestätigt, so sprachen diese anscheinend zu Gunsten der von Dumas erhaltenen Zahl. Zur Klärung des hierin liegenden Widerspruchs schritt Hr. Cooke zu vergleichenden Versuchen mit Brom- und Jodantimon. Besonders das Bromantimon schien sich für die auszuführenden Controlversuche gut zu eignen, da es nicht, wie das Jodantimon, zur directen Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft geneigt, und da es zugleich, worauf Hr. Cooke besonders aufmerksam gemacht hat, weit weniger hygroskopisch ist, als das Chlorantimon.

Das angewandte Antimonbromid war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus reinem Schwefelkohlenstoff und durch fractionirte Destillation auf das Sorgfältigste gereinigt. Aus der Lösung desselben wurde durch (in möglichst geringem Ueberschuss angewandte) Silberlösung das Brom gefällt und aus dem Gewichte des Bromsilbers der Bromgehalt des Antimonbromids berechnet. Im Mittel aus 15 Bestimmungen (in denen die angewandten Mengen von Bromantimon zwischen 0,9417 und 3,2838 Grm. schwankten) wurden 66,664 Proc. Brom gefunden. Die letzten 6 Bestimmungen, mit einem besonders reinen Bromid ausgeführt, gaben für sich im Mittel 66,6665 Proc. Brom. Aus der letzteren Zahl berechnet sich das Atomgewicht des Antimons fast genau zu 120.

---

[1]) Als Mittel aus den ersten 13 Versuchen.

Zu ähnlichen Resultaten führte, wenn auch nicht mit gleicher Glätte und Präcision, die Analyse des Jodantimons. Dieses wurde erhalten durch Eintragen von pulverförmigem Antimon in eine Auflösung von Jod in reinem Schwefelkohlenstoff und Auskrystallisirenlassen des Jodids aus der Lösung entweder durch Erkaltung oder durch Verdunstung der letzteren. Zur weiteren Reinigung des Jodids empfahl sich indess weder das Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, da sich das Jodid nur ziemlich schwierig darin auflöst, noch konnte mit Aussicht auf günstigen Erfolg zur fractionirten Destillation geschritten werden; denn abgesehen davon, dass das Jodantimon einen ziemlich hohen Siedepunkt (etwa den des Quecksilbers) hat, erleidet dasselbe nach den Beobachtungen des Hrn. Cooke, wenn es in lufthaltigen Gefässen erhitzt wird, durch die Action des atmosphärischen Sauerstoffs oberflächlich eine theilweise Zersetzung, wobei im Sinne der Zeichen:

$$2\,SbJ_3 + 2O = 2\,SbOJ + 2J$$

Jod frei und Antimon-Oxyjodid ausgeschieden wird.

Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse wurde das rohe Jodid im trocknen Kohlensäurestrome bei 180—200° sublimirt; der grösste Theil des Sublimates bestand aus den bekannten rothen hexagonalen Blättern, doch wurde zugleich eine kleine Menge eines gelben Sublimates in dünnen rhombischen Blättchen erhalten, die nach Hrn. Cooke als eine besondere Modification des Jodantimons anzusehen sind. Für die Analyse (Lösen des Jodids in Weinsteinsäure und Fällen mit einem möglichst geringen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd) wurden die schönsten Krystalle ausgesucht.

Es wurden auf diese Weise im Jodantimon im Mittel aus 7 Versuchen 76,051 Proc. Jod gefunden, woraus sich das Atomgewicht des Antimons zu 119,98 berechnen würde. Doch muss bemerkt werden, dass zwei von diesen Bestimmungen, zu denen hauptsächlich jene gelben Krystalle dienten, mit nur 0,4610, resp. 0,3496 Grm. ausgeführt wurden, mit Mengen also, die für Atomgewichtsbestimmungen doch wohl etwas zu niedrig gegriffen sein dürften, und dass

gerade in diesen beiden Fällen der Jodgehalt des Jodids erheblich höher gefunden wurde, als in den anderen Versuchen, nämlich in beiden Fällen = 76,161 Proc. Lässt man diese beiden Zahlen, als nicht in gleichem Maasse wie die übrigen stimmberechtigt, bei der Bildung des Mittels unberücksichtigt, so erhält man statt der obigen 76,051 Proc. als Mittel aus den übrigen 5 Versuchen 76,007 Proc. Jod, woraus sich das Atomgewicht des Antimons zu 120,26 berechnen würde.

Nachdem nun die Untersuchung sowohl des Schwefelantimons, als auch die des Brom- und Jodantimons übereinstimmend für das Atomgewicht des Antimons Zahlen ergeben hatte, die alle mehr oder weniger nahe an 120 herangingen, konnte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die aus der Analyse des Chlorantimons abgeleitete Zahl (122) von einem erheblichen Fehler getroffen sein müsse. Um diesen Fehler zu ermitteln, griff Hr. Cooke nochmals auf die Untersuchung des Chlorantimons zurück.

Anknüpfend an die allbekannte Thatsache, dass das Chlorantimon im hohen Grade hygroskopisch ist, und dass, wenn es Feuchtigkeit angezogen hat, diese sich beim nachherigen Erhitzen (d. h. bei der Destillation des Präparates) mit einem kleinen Theile des Chlorantimons unter Entweichen von Salzsäure und Bildung von Antimonoxyd oder -Oxychlorid zersetzt, kam Hr. Cooke auf die sehr richtige Vermuthung, dass das von ihm untersuchte Chlorantimon Oxychlorid enthalten haben möge, und dass sich in Folge dessen der Chlorgehalt desselben zu niedrig ergeben habe. Versuche, das Oxychlorid vom Chloride im Wege der fractionirten Destillation zu trennen, führten nicht zum Ziele; vielmehr zeigte sich, dass, wenn einmal die Bildung von Oxychlorid stattgefunden hatte, die bei wiederholter partieller Destillation erhaltenen Rückstände und Destillate stets annähernd dieselbe Menge Chlor enthielten, was Hrn. Cooke zu dem Schlusse führte, dass die verhältnissmässig kleine Menge Oxychlorid mit den Dämpfen des im grossen Ueberschuss vorhandenen Chlor-

antimons mit überdestillire. Da auch verschiedene Versuche, den Gehalt des Chlorids an Oxyd, resp. Oxychlorid direct zu bestimmen, nicht den gewünschten Erfolg hatten, so blieb schliesslich nichts übrig, als die Menge des vorhandenen Oxychlorids auf indirectem Wege (d. h. den vorhandenen Sauerstoff aus dem Verlust der Analyse) zu bestimmen.

Als Hr. Cooke zu diesem Zwecke in einem Chlorantimon von der Qualität des bei den früheren Versuchen benutzten den Antimon- und zugleich den Chlorgehalt mit möglichst grosser Genauigkeit bestimmte, ergab sich in der That ein Verlust der Analyse von 0,213 Proc., der nur auf Rechnung eines geringen Sauerstoffgehaltes im Chlorantimon gesetzt werden konnte. Das Ergebniss der Analyse war nämlich das folgende:

46,413	Proc.	Chlor,
53,374	„	Antimon,
0,213	„	Verlust.
100,000	Proc.	

Nimmt man den Verlust für Sauerstoff und zieht man von dem gefundenen Antimongehalte diejenige Menge Antimon (1,065 Grm.) ab, deren jener Sauerstoff zur Bildung von Antimonoxyd bedarf, so hinterbleibt ein Rest von Antimon (52,309 Proc.), der zu dem gefundenen Chlorgehalte (46,413 Proc.) fast genau in dem Verhältniss $= 120 : 3 \times 35{,}5$ steht, entsprechend der Formel $SbCl_3$. Mit anderen Worten: ein Chlorantimon, welches 0,213 Proc. Sauerstoff (als Antimonoxyd) enthält, würde (wenn Sb = 120 und Cl = 35,5 genommen wird) bestehen müssen aus:

46,413	Proc.	Chlor,
53,369	„	Antimon,
0,213	„	Sauerstoff.
100,000	Proc.	

Es ist nicht zu verkennen: die so auffallend nahe Coincidenz der bei obiger Analyse gefundenen, mit den

unter den gemachten Voraussetzungen berechneten Zahlen macht es im höchsten Maasse wahrscheinlich, dass der Verlust der Analyse wesentlich in Sauerstoff bestand und dass folglich das untersuchte Chlorantimon trotz aller auf seine Reinigung verwendeten Sorgfalt etwas Oxyd oder Oxychlorid beigemengt enthielt.

Hiernach erscheint es denn vollkommen erklärlich, dass Hr. Cooke auch bei den oben (S. 409) erwähnten Bestimmungen den Chlorgehalt im Chlorantimon zu niedrig und folglich das Atomgewicht des Antimons zu hoch fand. Mit gleich einfacher Consequenz ergiebt sich, dass der Gehalt des Chlorantimons an Antimon zu hoch gefunden werden musste, wenn er aus dem Gewichte des Schwefelantimons abgeleitet wurde, das aus einer bekannten Menge Chlorantimon erhalten ward. Denn während reines Chlorantimon (wenn Sb = 120 und S = 32) 74,172 Proc. seines Gewichtes Schwefelantimon (entsprechend 52,980 Proc. Sb) liefert, würden aus einem solchen, welches 0,213 Proc. Sauerstoff (oder 1,280 Proc. Antimonoxyd) enthält, 74,716 Proc. Schwefelantimon erhalten werden müssen. Dem entsprechen aber 53,368 Proc. Antimon. Hr. Cooke fand bei jenen Versuchen (s. oben S. 409), bei denen er Chlorantimon in Schwefelantimon verwandelte, 53,401 Proc. Antimon.

Nach diesem allen darf mit der höchsten Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass auch die Chlorbestimmungen, aus denen Dumas das Atomgewicht des Antimons abgeleitet hat, in Folge eines Gehaltes des Chlorids an Oxyd oder Oxychlorid fehlerhaft ausgefallen sind. Gerade diese Fehlerquelle aber ist es, die ich schon im Jahre 1859[1]), bald nachdem Dumas seine Atomgewichtsbestimmungen veröffentlicht hatte, erkannt, und die ich schon damals ausdrücklich als diejenige bezeichnet habe, von der nach meiner Ansicht alle Atomgewichtsbestimmungen, bei denen Dumas von hygroskopischen

[1]) Pogg. Ann. 105, 619 f.

Chloriden ausgegangen war, mehr oder weniger stark getroffen worden sind.[1])

Es sei mir gestattet, aus der citirten Abhandlung einige Stellen hier wörtlich einschalten zu dürfen.

S. 626, wo der Versuch Dumas', das Atomgewicht des Magnesiums aus der Analyse des Chlormagnesiums abzuleiten, besprochen wird, heisst es:

„Dumas hat in diesem Falle selbst zugegeben, dass es ausserordentlich schwer sei, das Chlormagnesium vor einer Aufnahme von Sauerstoff zu schützen, und dass, wenn sie einmal stattgefunden hat, selbst die fortgesetzte Behandlung mit Chlorwasserstoffgas nicht im Stande sei, die Reinheit des Chlorides herzustellen. Das eben ist's, worauf sich meine Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der angewandten Methode beziehen. Und es ist aller Grund zu der Annahme vorhanden, dass viele andere Chloride, besonders diejenigen, welche hygroskopisch sind, sich dem Chlormagnesium gleich oder ähnlich verhalten. Für einige derselben, namentlich für Chlorzink und Chlorwismuth, habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, mich davon zu überzeugen, wie schwer es ist, sie völlig frei von Sauerstoff zu erhalten.

Wird Chlorwismuth, das eine Spur von Feuchtigkeit angezogen hat, erhitzt, so entweicht Chlorwasserstoffgas

---

[1]) Es mag bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, dass Dumas (l. c.) für das Atomgewicht des Magnesiums Werthe erhielt, die um 24,5 schwankten, für das Atomgewicht des Wismuths solche zwischen 212 und 210, für das Atomgewicht des Eisens (im Mittel aus 3 Bestimmungen) den Werth 56,2, — Zahlen also, die ebenso wie das von ihm bestimmte Atomgewicht des Antimons (122) erheblich höher liegen, als die aus anderweitigen genauen Bestimmungen abgeleiteten Atomgewichte dieser Elemente. Darin darf, wie mir scheint, ein deutlicher Hinweis auf eine gemeinsame Fehlerquelle gefunden werden, die bei allen jenen Bestimmungen Dumas' untergelaufen ist. Ich glaube nicht fehlzugehen, wenn ich annehme, dass die von Dumas angewandten Chloride, die sämmtlich hygroskopisch sind, nicht völlig frei von Sauerstoff waren, und es ist ersichtlich, dass infolge dessen die Atomgewichte der betreffenden Metalle zu hoch gefunden werden mussten.

und das zurückbleibende Chlorid enthält eine dem angezogenen Wasser entsprechende Menge von Oxyd oder Oxychlorid. Frühere Angaben von Jacquelain stimmen mit dieser Beobachtung überein."

Weiter heisst es auf S. 628 in Bezug auf das Atomgewicht des Antimons:

„Obgleich die Resultate (von Dumas' Versuchen) unter einander ziemlich gut übereinstimmen (die Grenzwerthe sind 121,63 und 122,32), so möchten doch auch hier aus ähnlichen Gründen, wie sie in Bezug auf das Chlorwismuth erörtert wurden, Zweifel über die normale Zusammensetzung des angewandten Chlorids erlaubt sein."

Und endlich am Schluss der Abhandlung, auf S. 630, stehen die Worte:

„Es ist die erste und wichtigste Aufgabe jeder Aequivalentbestimmung, eine Fehlerquellen möglichst ausschliessende Form als Ausgangspunkt zu wählen. Ob nun diejenigen Chloride, die stark hygroskopisch sind, die zugleich, wenigstens bei höherer Temperatur, das Wasser kräftig zersetzen und dadurch stets der Gefahr einer Sauerstoffaufnahme ausgesetzt sind, — ob diese als solche Formen betrachtet werden dürfen, das ist die Frage, die ich glaube verneinend beantworten zu müssen, wie hoch ich auch die Genauigkeit der Chlorbestimmung als solcher anschlage."

Trotz der hier geäusserten ernsten und gewiss nicht unbegründeten Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der von Dumas angewendeten Methode sind doch die meisten der von ihm aufgestellten Atomgewichte zu ziemlich allgemeiner Annahme gelangt. Was speciell das Atomgewicht des Antimons betrifft, so ist seit jener Zeit (1859) die Angabe, dass Sb = 122 sei, wie ein Dogma durch alle Lehrbücher der Chemie gegangen. Die der von mir gefundenen Zahl damit widerfahrene Ablehnung hat mich um so empfindlicher berührt, als dieselbe jeder tieferen sachlichen Begründung entbehrte, und als ich mir zugleich bewusst war, unter Benutzung einer durch Einfachheit und Sicher-

heit gleich ausgezeichneten Methode auf die Ausführung der einzelnen Bestimmungen die äusserste Sorgfalt verwendet zu haben.

Es gewährt mir unter diesen Umständen, wie wohl begreiflich, eine nicht geringe Genugthuung, dass die von mir für das Atomgewicht des Antimons aufgestellte Zahl (120,3) durch die neueren Untersuchungen des Hrn. Cooke eine nahezu vollständige Bestätigung erfahren, und dass zugleich Hr. Cooke, dem in diesem Falle vor vielen Anderen ein competentes Urtheil zustand, sich über meine diesen Gegenstand betreffende Arbeit, über die von anderer Seite mit einer gewissen vornehmen Geringschätzung abgeurtheilt worden ist, in Worten billiger Anerkennung ausgesprochen hat. Lassen wir Hrn. Cooke selbst reden. Der Eingang seiner mehrfach citirten Abhandlung lautet wörtlich:

„In 1856 R. Schneider[1]) of Berlin made a very careful determination of the atomic weight of antimony and obtained for its value 120,3. His method consisted in reducing native antimony glance by means of hydrogen and his investigation was a model of its kind. In his paper[2]) all the details of the experimental work are given and it is evident that every precaution was taken which the circumstances required."

Und gegen das Ende der Abhandlung heisst es:

„The general conclusions, then, which we deduce as the results of this investigation, are —

---

[1]) Es ist befremdlich, dass in dem von W. Gibbs in den diesjährigen Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft S. 255 gegebenen Referat über die von J. P. Cooke ausgeführte neue Atomgewichtsbestimmung des Antimons, worin der Versuche von Dumas u. A. wiederholt gedacht wird, die Arbeit von R. Schneider mit Stillschweigen übergangen ist, welche denselben vor 22 Jahren das nämliche Atomgewicht für Antimon (120,3) hat finden lassen, das eben jetzt auch Cooke gefunden hat (120), und welche von Cooke selbst anerkennend hervorgehoben wird. D. Red.

[2]) Pogg. Ann. 98, 233.

First, that the value of the atomic weight of antimony found by Schneider in 1856 — Sb = 120,3 — must be accurate within a few tenths of a unit, but that the most probable value of this constant as deduced from our experiments, is Sb = 120, when S = 32.

Secondly that the apparent disagreement with this result, presented by the partial analyses of antimonious chloride, is probably due to the constant presence of oxichloride in the preparations of this compound."

Ob das Atomgewicht des Antimons nun wirklich, wie Hr. Cooke anzunehmen geneigt scheint, genau = 120 oder = 120,3 ist, diese Frage wird auf experimentellem Wege schwer mit völliger Sicherheit zu entscheiden sein, denn es handelt sich hier um Differenzen, die kleiner sind als die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, mit denen selbst unsere sorgfältigsten Analysen behaftet zu sein pflegen. Zum Beweise dafür diene die folgende Zusammenstellung.

	Proc. Zusammensetz. wenn Sb = 120.	Proc. Zusammensetz. wenn Sb = 120,3.	Differenz in Proc.
Sb_2S_3	Sb = 71,428 S = 28,572	= 71,480 = 28,520	0,052
$SbCl_3$	Sb = 52,980 Cl = 47,020	= 53,042 = 46,958	0,062
$SbBr_3$	Sb = 33,334 Br = 66,666	= 33,388 = 66,612	0,054
SbJ_3	Sb = 23,952 J = 76,047	= 23,997 = 76,003	0,044

Die Mehrzahl der von Hrn. Cooke ausgeführten Bestimmungen, das lässt sich nicht verkennen, hat für das Atomgewicht des Antimons Werthe ergeben, die sich der Zahl 120 bis auf kleine Differenzen nähern; manche andere seiner Bestimmungen haben Ergebnisse geliefert, die nach meinem Dafürhalten mehr zu Gunsten eines etwas höheren,

der von mir gefundenen Zahl (120,8) naheliegenden Werthes sprechen. Welche von beiden Zahlen man aber auch annehmen mag, jedenfalls liegt dieselbe der Wahrheit so nahe, dass sie unbedenklich und ohne irgend welchen bemerkenswerthen Fehler bei allen stöchiometrischen Berechnungen zu Grunde gelegt werden kann.

Berlin, im Juni 1878.

Ueber die Einwirkung der Kohlensäure auf einige Cyamide:

von

Georg Meyer, stud. chem. aus Vilsen.

Wenn man Kohlensäure auf mit Ammoniak versetzte Lösungen starker Basen einwirken lässt, so entstehen carbaminsaure Salze, desgleichen wenn Natriumamid mit Kohlensäure zusammentrifft:

$$Na\,NH_2 + CO.O = NH_2.CO.ONa,$$

(in welch letzterem Falle allerdings das gebildete carbaminsaure Natron sofort weiter zersetzt wird). Herr Prof. E. Drechsel, dem wir die Kenntniss dieser Reaction verdanken[1]), forderte mich auf zu untersuchen, ob sich nicht Natriumcyamid, resp. überhaupt Metallcyamide ähnlich gegen Kohlensäure verhalten und dieselbe absorbiren unter Bildung cyamidokohlensaurer Salze. Meine Versuche haben nun in der That diese Vermuthung völlig bestätigt, allein ich will gleich hier bemerken, dass es mir leider nicht gelingen wollte, die neuen Verbindungen chemisch rein zu erhalten. Dieselben sind, ganz wie die Carbamate, äusserst leicht zersetzlich unter Bildung kohlensaurer Salze und freien Cyanamids, und daher rührt es, dass die gefundene

[1]) Dies. Journ. [2] 16, 188 und 201.

procentische Zusammensetzung mit der berechneten nicht ganz genau, aber doch genügend übereinstimmt, um zu zeigen, dass wirklich die gesuchten Körper vorlagen. Nach besseren Methoden für die Reinigung dieser Salze zu suchen bin ich aber jetzt leider ausser Stande, da ich meine Studien auf längere Zeit unterbrechen musste, und so veröffentliche ich denn meine bisherigen Versuche, da sie doch zu einigen nicht ganz uninteressanten Ergebnissen geführt haben.

1) Kohlensäure und Natriumcyamid.

Leitet man trockne Kohlensäure über trocknes Natriumcyamid, so wird erstere unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbirt und die Masse bäckt etwas zusammen. Letzteres kann man vermeiden, indem man das Natriumcyamid in absolutem Aether suspendirt und nun Kohlensäure durchleitet; nach beendigter Einwirkung enthält der Aether erhebliche Mengen Cyanamid gelöst. Doch gelang es nicht, auf diese Weisen ein reines Produkt zu erhalten, auch nicht, als das Natriumcyamid in absolutem Alkohol suspendirt wurde, in welchem Falle sich nur ätherkohlensaures Natron bildete; ein günstigeres Resultat erhielt ich erst, als ich eine siedende alkoholische Lösung von Natriumcyamid mit Kohlensäure behandelte. Dabei entstand ein sehr voluminöser weisser Niederschlag, der abfiltrirt wurde, als seine Menge nicht mehr zunahm; er wurde auf dem Filter mit heissem Alkohol ausgewaschen, dann zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Derselbe bildet ein weisses amorphes Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol in Tropfen gefällt wird, welche beim Schütteln allmählich erstarren; lässt man einige Tropfen der wässrigen Lösung in absoluten Alkohol fallen, so erhält man zarte Flocken, die unter dem Mikroskop als aus zierlichen Nädelchen bestehend sich erweisen. Ich will gleich hier bemerken, dass sich die freie Cyamidokohlensäure nicht darstellen lässt; sie zersetzt sich im Momente ihrer Abscheidung sofort in Kohlensäure und

Cyanamid, ein Verhalten, dessen ich mich mit Vortheil bei der Analyse der Salze bedient habe. Die Substanz wurde nämlich mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die entweichende Kohlensäure gewogen; in der schwefelsauren Lösung wurde das Cyanamid durch Zuleiten von salpetriger Säure zerstört und hierauf die vorhandene Base als schwefelsaures Salz gewogen. Zur Bestimmung des Cyanamids bediente ich mich des Verhaltens gegen Silberlösung; durch letztere wird stets Silbercyamid abgeschieden, welches bei 110° getrocknet und dann gewogen wurde. Auch durch Kochen mit Chlorbariumlösung, wobei kohlensaurer Baryt ausfällt, kann die Kohlensäure bestimmt werden.

Das oben beschriebene Natronsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,8925 Grm. gaben mit verdünnter Schwefelsäure behandelt: 0,3090 Grm. CO_2 und 0,9540 Grm. SO_4Na_2 = 0,30904 Grm. Na = 34,62 %.

2) 0,2780 Grm., mit ammoniakalischer Silberlösung zersetzt, lieferten: 0,4980 Grm. bei 110° getrocknetes Ag_2CyN = 0,07781 Grm. CyN = 28,00 %.

3) 0,3415 Grm., mit Chlorbarium gekocht, gaben: 0,5190 Grm. $BaCO_3$ = 0,1159 Grm. CO_2 = 33,94 %; dem gefundenen Ba sind äquivalent: 0,1212 Grm. Na = 35,49 %.

4) 0,353 Grm. gaben mit Silberlösung: 0,6485 Grm. Ag_2CyN = 0,1013 Grm. CyN = 28,71 %.

5) 0,1755 Grm. brauchten zur Neutralisation 2,74 Cc. Schwefelsäure (1 Cc. = 0,039553 Grm. SO_3), entsprechend 0,062316 Grm. Na = 35,51 %.

6) 0,374 Grm., mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten: 61,5 Cc. N (feucht) bei 2,8° und 760,4 Barom. = 0,07597 Grm. N = 20,31 %.

		Berechn.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Na_2	= 46	35,38	34,62	—	35,49	—	35,51	—
CO_2	= 44	33,85	34,62	—	33,94	—	—	—
CyN	= 40	30,77	—	28,00	—	28,71	—	—
	130	100,00						
N_3	= 28	21,54 %	—	—	—	—	—	20,31

I und II waren aus siedender alkoholischer Lösung von Natriumcyamid erhalten, III und IV nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, V und VI durch

Einleiten von Kohlensäure in eine wässrige Lösung von Natriumcyamid und Fällen mit Alkohol dargestellt.

Aus diesen Analysen geht die bemerkenswerthe Thatsache hervor, dass das Salz 2 Atome Natrium enthält, die Cyamidokohlensäure ist also zweibasisch, oder, genauer ausgedrückt, sie verhält sich zur Carbaminsäure wie Salicylsäure zu Benzoësäure, indem nicht nur der Wasserstoff des Hydroxyls, sondern auch der des Cyanamids durch Metalle ersetzt wird. Folgende Formeln veranschaulichen diese Verhältnisse:

$CO\left\{\begin{matrix}CyHN\\OH\end{matrix}\right.$	$CO\left\{\begin{matrix}CyNaN\\ONa\end{matrix}\right.$	$CO\left\{\begin{matrix}H_2N\\OH\end{matrix}\right.$	$CO\left\{\begin{matrix}H_2N\\ONa\end{matrix}\right.$
Cyamidokohlensäure.	Natriumcyamidokohlensaures Natron.	Carbaminsäure.	Carbaminsaures Natron.
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\ONa\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\H\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\H\end{matrix}\right.$
Salicylsäure.	Bas. salicyls. Natron.	Benzoësäure.	Benzoës. Natron.

Ein Salz mit 1 At. Na ist mir nicht gelungen darzustellen, weder durch Einleiten von Kohlensäure, noch durch Zusatz von verdünnter Essigsäure; bei letzterem Versuch trat schon lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, als kaum ein Drittel der berechneten Menge Essigsäure zugesetzt worden war. Demnach scheint weder die Verbindung: CyNaN.CO.OH, noch die isomere: CyHN.CO.ONa beständig zu sein.

Wie man leicht sieht, ist das vorliegende Salz polymer mit dem cyansauren Natron und die Vermuthung lag daher nahe, es möchte beim Erhitzen in letzteres übergehen. Der Versuch ergab auch das erwartete Resultat: das Salz schmolz beim Erhitzen (allerdings unter schwacher Gasentwicklung und Bildung eines geringen Sublimates, welches nicht weiter untersucht wurde) zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrte und aus cyansaurem Natron nebst einer Spur Cyannatrium (als Berlinerblau nachgewiesen) bestand.

Um die Cyansäure nachzuweisen, wurde dieselbe in Harnstoff übergeführt, und dieser an seinem Verhalten

gegen Salpeter- und Oxalsäure, sowie beim Erhitzen (Bildung von Biuret und Cyanursäure) erkannt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$NaCN.N.CO.ONa = 2CNONa.$$

Eine ähnliche Zersetzung beobachtete Büssler[1]) für seinen Natriumcyamidokohlensäureäther, der beim Erhitzen wenigstens theilweise in cyansaures Natron und Cyansäureäther zerfiel, während sein Aethylcyamidokohlensäureäther bei starkem Erhitzen immer nur Spuren von Cyansäureäther lieferte.

2) Kohlensäure und Kaliumcyamid.

Leitet man Kohlensäure in eine siedend heisse alkoholische Lösung von Kaliumcyamid, so treten die nämlichen Erscheinungen auf, wie oben bei Darstellung des Natronsalzes beschrieben wurde. Man thut gut, die alkoholische Lösung etwas verdünnt anzuwenden und das Gasleitungsrohr nur bis an die Oberfläche der Flüssigkeit gehen zu lassen, da sich sonst dasselbe leicht verstopft. Das ausgeschiedene Salz wird mit heissem Alkohol gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz ist amorph, in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliesslich; durch Alkohol wird es, wie das Natronsalz, aus seiner wässrigen Lösung in öligen Tropfen ausgeschieden, die durch längeres Schütteln mit absolutem Alkohol in niedriger Temperatur zum Erstarren gebracht werden können. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,5355 Grm., mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,1495 Grm. CO_2 = 27,92 % und 0,3645 Grm. K_2SO_4 = 0,25841 Grm. K = 47,32 %.

2) 0,2745 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 41,2 Cc. N bei 25,2° und 750,3 Mm. Barom. (feucht gemessen) = 0,04531 Grm. N = 16,51 %.

3) 0,3300 Grm. brauchten zur Neutralisation 3,99 Cc. Schwefelsäure (s. oben), woraus sich berechnen: 0,15426 Grm. K = 46,75 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 12, 146.

4) 0,4000 Grm. wurden mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, wobei 0,1103 Grm. CO_2 = 27,57 % entwichen; das ausgeschiedene Ag_2CyN wog nach dem Trocknen bei 110°: 0,6090 Grm. = 0,09516 Grm. CyN = 23,79 %.

5) 0,3510 Grm. brauchten zur Neutralisation 4,4 Cc. Schwefelsäure, entsprechend 0,17011 Grm. K = 48,47 %.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.
K_2 =	78,2	48,21	47,82	—	46,75	—	48,47
CO_2 =	44,0	27,13	27,92	—	—	27,57	—
CN_2 =	40,0	24,66	—	—	—	23,79	—
	162,2	100,00					
N_2 =	28,0	17,26	—	16,51	—	—	—

(I und II ist direct erhaltenes Salz, III aus Wasser durch Alkohol gefällt, IV und V aus siedender alkoholischer Lösung dargestellt.)

Auch das Kalisalz enthält also, wie das Natronsalz, 2 Atome Metall; demnach muss seine Bildung nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

1) $KCyHN + CO_2 = CyHN.CO.OK$.

2) $CyHN.CO.OK + KHCyN = CyKN.CO.OK + H_2CyN$.

Hieraus erklärt sich auch das Vorkommen von Cyanamid im Aether, wenn Kalium- (oder Natrium)cyamid in demselben suspendirt mit Kohlensäure behandelt wird.

Wie schon angegeben, wird das Salz durch salpetersaures Silberoxyd unter Entweichen von Kohlensäure und Bildung von Silbercyamid zersetzt, nach folgender Gleichung:

$KCyN.CO.OK + 2AgONO_2 = 2KONO_2 + Ag_2CyN + CO_2$.

Mit Kupfersalzen scheint die Reaction ähnlich zu verlaufen, man erhält einen braunschwarzen Niederschlag vom Aussehen des Kupfercyamids; mit Bleiessig dagegen entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd, während Cyanamid in Lösung geht; Quecksilberchlorid giebt auch einen weissen Niederschlag unter Entwicklung von Kohlensäure. Hiernach scheint es, als ob die cyamidokohlensauren Salze der schweren Metalle nicht bestehen könnten.

Cyamidokohlensaures Lithion habe ich nicht erhalten können, wenigstens nicht durch Einleiten von Kohlensäure in eine mit der äquivalenten Menge Cyanamid versetzte wässrige Lösung von Lithionhydrat.

3) Kohlensäure und Calciumcyamid.

Wenn man rohes Melam (aus den Rückständen der Sulfoharnstoffbereitung aus Rhodanammonium durch starkes Erhitzen erhalten) mit gepulvertem Aetzkalk in einem hessischen Tiegel glüht und die gesinterte Masse mit kaltem Wasser unter gutem Umrühren auslaugt, so erhält man eine Lösung von Calciumcyamid.[1]) In dieselbe kann man lange Zeit Kohlensäure einleiten, ohne dass eine Trübung sich bemerklich macht; endlich aber beginnt die Ausscheidung feiner sternförmig gruppirter Nädelchen, deren Menge sehr rasch und häufig in dem Maasse zunimmt, dass die ganze Flüssigkeit in einen Brei verwandelt wird. Um das Salz rein zu bekommen, namentlich auch um eine theilweise Zersetzung desselben durch die ziemlich starke Wärmeentwicklung zu verhüten, hört man am besten mit dem Einleiten von Kohlensäure auf, sobald sich die ersten Kryställchen ausscheiden, filtrirt rasch und kühlt die Lösung gut ab. Ist die Ausscheidung des Salzes voll-

---

[1]) Lässt man die concentrirte Lösung längere Zeit stehen, so scheiden sich nadelförmige, seidoglänzende Krystalle eines basischen Calciumcyamids aus. Dieselben sind in Wasser schwer löslich und geben mit Silberlösung einen braunen, Silberoxyd enthaltenden Niederschlag. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3550 Grm., mit salpetersaurem Silberoxyd und verdünnter Salpetersäure vorsichtig behandelt, bis der Niederschlag rein gelb war; dieser, Silbercyamid, Ag_2CyN, wog nach dem Trocknen bei 110° 0,3575 Grm. = 0,05586 Grm. CyN = 15,74 %. Das Filtrat mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak gefällt, gab 0,1490 Grm. CaO = 0,10643 Grm. Ca = 29,98 %.

Diese Zahlen passen für die Formel: $CyN\left\{\begin{matrix}CaOH\\CaOH\end{matrix}\right. + 6H_2O$, welche verlangt

CyN: 15,26 %, gefunden 15,74 %.
Ca_2: 30,53 „ „ 29,98 „

endet, so filtrirt man ab, wäscht zunächst mit eiskaltem Wasser, sodann mit ebenfalls stark abgekühltem absolutem Alkohol, presst ab und trocknet über Schwefelsäure.

Das so erhaltene Salz bildet feine weisse Nädelchen; in kaltem Wasser ist es schwer löslich, die Lösung trübt sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, bei 40—50° dagegen sehr schnell und in Siedhitze unter fast momentaner völliger Zersetzung in kohlensauren Kalk und Cyanamid. Dieses Verhalten ist ganz ähnlich dem des carbaminsauren Kalkes, und diese Aehnlichkeit spricht sich auch darin aus, dass Ammoniak die freiwillige Zersetzung der wässrigen Lösungen bis zu einem gewissen Grade verhindert. In einer solchen ammoniakalischen Lösung bestimmte ich den Salzgehalt, indem ich überschüssiges Salz längere Zeit mit 7 % Ammoniaklösung bei 18° digerirte, durch ein trocknes Filter filtrirte und 15 Cc. der Lösung längere Zeit im Sieden erhielt. Der Niederschlag von kohlensaurem Kalk wog nach dem Trocknen und ganz gelindem Glühen 0,0985 Grm., entsprechend 0,205 Grm. krystallisirten Salzes, welche also in 15 Cc. Wasser (resp. 7 % Ammoniakflüssigkeit) bei 18° gelöst waren; 1 Thl. braucht demnach etwa 78 Thle. zur Lösung.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,8770 Grm., mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, lieferten 0,1810 Grm. CO_2 = 20,64 % und 0,5395 Grm. $CaSO_4$ = 0,15662 Grm. Ca = 17,86 %.

2) 1,4645 Grm., mit schwach saurer Silbernitratlösung zersetzt, gaben 1,7345 Grm. Ag_2CyN = 0,27101 Grm. CyN = 18,51 %.

3) 1,3115 Grm., mit schwach saurer Silbernitratlösung gekocht, gaben 0,2635 Grm. CO_2 = 20,09 % und 1,5185 Grm. Ag_2CyN = 0,23726 Grm. CyN = 18,09 %; das Filtrat vom Silberniederschlag mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon gefällt, Niederschlag getrocknet und über dem Gebläse geglüht, wog: 0,3325 Grm. CaO = 0,2375 Grm. Ca = 18,11 %.

4) 1,7895 Grm., mehrere Stunden auf 130° erhitzt, verloren 0,5875 Grm. = 33,77 % an Gewicht.

5) 2,3620 Grm. verloren während 6 Stunden bei 130° 0,7890 Grm. = 33,39 %.

		Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.
Ca	=	40	18,69	17,86	—	18,11	—	—
CO_2	=	44	20,56	20,64	—	20,09	—	—
CyN	=	40	18,69	—	18,51	18,09	—	—
$4H_2O$	=	72	33,65	—	—	—	33,77	33,89
H_2O	=	18	8,41	—	—	—	—	—
		214	100,00					

Wie man sieht, entweichen von den 5 Mol. H_2O, die das krystallisirte Salz enthalten muss, bei 130° nur 4, während das fünfte zur Zerlegung des trocknen Salzes in kohlensauren Kalk und Cyanamid, resp. ein Polymeres desselben, dient. Trocknet man bei 130°, so kann man aus dem Rückstande mittelst Aether Cyanamid ausziehen und hierauf mittelst Wasser Dicyandiamid; erhitzt man aber im bedeckten Platintiegel bis auf 170°, so sublimirt Melamin in schönen Kryställchen an den Deckel. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Ca\left\{\begin{matrix} CyN \\ O.CO \end{matrix}\right\} + H_2O = CaCO_3 + H_2CyN.$$

4) Kohlensäure und Strontiumcyamid.

Kohlensäure wirkt auf eine wässrige Strontiumcyamidlösung (durch Auflösen von Strontiankrystallen in wässriger Cyanamidlösung, Filtriren und Zusatz von noch etwas Cyanamid erhalten) ganz ähnlich wie auf Calciumcyamid: es fällt ein körnig krystallinisches Pulver aus, welches sich in Wasser schwerer löst, als das Kalksalz, und dessen Lösung sich sehr schnell zersetzt. Beim Erhitzen verhält es sich genau so wie der cyamidokohlensaure Kalk. Die Analyse ergab:

1) 1,3740 Grm., behandelt wie beim Kalksalz unter 3) beschrieben, gaben 0,2795 Grm. CO_2 = 20,34 %; 1,6805 Grm. Ag_2CyN = 0,25476 Grm. CyN = 18,54 % und 0,9500 Grm. $SrCO_3$ = 0,56382 Grm. Sr = 41,04 %.

2) 1,2575 Grm. verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° 0,1270 Grm. = 10,10 %.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
Sr	87,6	41,30	41,04	—
CO_2	44,0	20,75	20,34	—
CyN	40,0	18,86	18,54	—
$^5/_4 H_2O$	22,5	10,61	—	10,10
H_2O	18,0	8,48	—	—
	212,1	100,00		

Dem Salze kommt also die Formel: $4(CyN.Sr.CO_2) + 9H_2O$ zu, falls es nicht etwas verwittert war; die gefundenen Mengen Sr, CO_2, CyN stehen in dem Verhältniss: 1,0026 : 1,0000 : 1,0132, anstatt 1 : 1 : 1, welches die Formel verlangt.

5) Kohlensäure und Bariumcyamid.

In einer wässrigen Lösung von Bariumcyamid (wie Strontiumcyamidlösung erhalten) bewirkt Kohlensäure rascher eine Fällung, als dies bei Calcium oder Strontium der Fall ist; der erhaltene Niederschlag ist schwer, körnig krystallinisch, in Wasser sehr wenig löslich. In seinem Verhalten gleicht es ganz dem Kalk- resp. Strontiansalz. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,8190 Grm., mit verdünnter HCl zersetzt, gaben: 0,1395 Grm. CO_2 = 17,03 % und 0,7725 Grm. $BaSO_4$ = 0,45422 Grm. Ba = 55,46 %.

2) 0,7655 Grm. verloren bei 180° 0,0295 Grm. = 3,85 % an Gewicht.

3) 0,7735 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt: 74,6 Cc. N, feucht bei 10,6° und 756,4 Mm. Barom. = 0,08868 Grm. = 11,47 %.

4) 1,1005 Grm. gaben, wie 1) behandelt: 0,1905 Grm. CO_2 = 17,31 % und 1,0370 Grm. $BaSO_4$ = 0,60974 Grm. Ba = 55,41 %.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
Ba	137	55,24	55,46	—	—	55,41
CO_2	44	17,74	17,03	—	—	17,31
N_2	28	11,29	—	—	11,47	—
C	12	4,84	—	—	—	—
$^1/_2 H_2O$	9	3,63	—	3,85	—	—
H_2O	18	7,26	—	—	—	—
	248	100,00				

Die cyamidokohlensauren Erdalkalien enthalten demnach im wasserfreien Zustande auch keinen Wasserstoff, und schliessen sich in dieser Hinsicht eng an die Alkalisalze an. Ihr abweichendes Verhalten beim Erhitzen ist durch ihren Wassergehalt bedingt, sie zersetzen sich mit letzterem gerade wie die carbaminsauren Salze; könnte man sie wasserfrei erhalten, so würden sie ohne Zweifel zunächst in cyansaure Salze übergehen und diese sodann wieder in Cyamide und Kohlensäure zerfallen.

Cyamidokohlensaure Magnesia konnte nicht erhalten werden, da Magnesiumcyamid in wässriger Lösung nicht zu existiren scheint; auch Vermischen von schwefelsaurer Magnesia mit cyamidokohlensaurem Alkali führte nicht zum Ziel. Eben so wenig wollte es mir gelingen, den Bässler'schen Aethylcyamidokohlensäureäther: $C_2H_5 . CyN . CO . OC_2H_5$ durch Einwirkung von Jodäthyl auf cyamidokohlensaures Kali zu erhalten; beim Erhitzen beider Körper mit Alkohol auf etwas über 120° wurde viel Kohlensäure frei, und ohne Alkohol fand nur sehr geringe Einwirkung statt. Leider fehlte mir sowohl die nöthige Zeit, als auch das Material, um diese Versuche noch weiter fortsetzen zu können, welche meiner Ansicht nach bei gehöriger Variation sicher zu dem gehofften Resultate geführt haben würden.

Am Schlusse dieser Arbeit nehme ich Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. Drechsel für das theilnehmende Interesse und den Beistand, den er mir stets durch Rath und That zu ertheilen bereit war, meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank zu sagen.

Ueber die Einwirkung von Chloralhydrat Rhodanammonium

M. Nencki und F. Schaffer

Vor Kurzem erhielt einer von uns durch Erwärmen wässriger Lösungen von Chloressigsäure und Rhodanammonium eine schön krystallisirende Säure von der Zusammensetzung: $C_3H_5NS_2O$, welche mit dem Namen Rhodaninsäure[1]) bezeichnet wurde. Der Umstand, dass Rhodaninsäure, mit schwach oxydirenden Agentien behandelt, Farbstoffe lieferte, veranlasste uns, das Verhalten anderer organischer Chlorverbindungen gegen Sulfocyansäure und ihre Salze zu untersuchen. In Folgendem wollen wir über das Verhalten von Chloralhydrat gegen Rhodanammonium und eine dabei entstehende neue Verbindung berichten.

Wird Chloralhydrat in einem Kolben bis zur völligen Verflüssigung erwärmt und sodann mit der äquivalenten Menge trocknen und gepulverten Rhodanammoniums versetzt, so löst sich das letztere zum grossen Theil im Chloral auf, die Flüssigkeit färbt sich braun und neben dem Chloralgeruch wird auch der nach Sulfocyansäure bemerkbar. Es ist zweckmässig, jetzt den Kolben vom Sandbade zu entfernen und bei Zimmertemperatur sich die Reaction vollenden zu lassen. Versetzt man dann die erkaltete Masse mit viel Wasser, so entsteht ein starker Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und in heissem 90proc. Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten der heiss filtrirten alkoholischen Lösung krystallisirt die neue Substanz in langen, glänzenden Nadeln, die, anfangs gelb gefärbt, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schneeweiss erhalten werden. In den alkoholi-

[1]) Dies. Journ. [2] 16, 1.

schen Mutterlaugen bleibt noch ziemlich viel von dieser Substanz gelöst, jedoch vermengt mit einer anderen braunen, harzigen Materie, welche letztere in um so grösserer Menge entsteht, je länger Chloralhydrat mit Rhodanammonium erwärmt wurde. Die Analysen der in weissen Nadeln auskrystallisirten und über SO_4H_2 getrockneten Substanz ergaben Zahlen, aus welchen sich die empirische Formel: $C_5H_8Cl_6N_2S$ berechnet.

0,3869 Grm. der mit chromsaurem Blei verbrannten Substanz lieferten 0,2389 Grm. CO_2 und 0,0703 Grm. H_2O oder 46,84 % C und 2,02 % H.

0,4601 Grm. der Substanz gaben 49,5 Cem. N bei 18° und 706 Mm. Barom. oder 11,79 % N, ferner 0,2865 Grm. gaben 31,5 Com. N-Gas bei 14° und 709 Mm. Barom. oder 12,05 % N.

0,3278 Grm. Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohre, bis kein Druck mehr vorhanden, erhitzt, gaben 0,5662 Grm. AgCl oder 60,61 % Cl. Das Filtrat von AgCl sammt Waschwasser mit salpetersaurem Barium gefällt gaben 0,2169 Grm. $BaSO_4$ oder 9,08 % S.

0,2302 Grm. der Substanz gaben 0,5651 Grm. AgCl oder 60,59 % Cl.

Versuch.			Theorie.	
C	16,84 %		C_5	17,05 % C
H	2,02 „		H_8	1,42 „ H
N	11,79 „	und 12,05	N_2	11,92 „ N
Cl	60,61 „	und 60,59	Cl_6	60,51 „ Cl
S	9,08 „		S	9,09 „ S

Der Körper $C_5H_8N_2Cl_6S$ ist in Wasser unlöslich, nur wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether; ziemlich leicht dagegen in heissem Alkohol. In wässrigen Mineralsäuren und Alkalien ist er ebenfalls unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn bei gelindem Erwärmen auf, wobei aber Chloral entweicht. In der Lösung bleibt Ammoniak an Schwefelsäure gebunden. Auch durch Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge wird diese Substanz, jedoch unter völliger Zersetzung, gelöst. Trocken erhitzt schmilzt er nicht, sondern zersetzt sich unverkohlt etwa bei 180°. Durch Metalloxyde, Jod und andere Entschwefelungsagentien lässt sich diesem Körper der Schwefel nicht ent-

ziehen, ein Zeichen, dass das Schwefelatom darin nicht mit beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist. Die Entstehung dieser Substanz aus Chloralhydrat und Rhodanammonium veranschaulicht folgende Gleichung:

$$(CCl_3\text{-}CH(OH)_2)_2 + (CNSNH_4)_2 = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 4H_2O$$

und man könnte sie auffassen als eine molekulare Verbindung von Sulfocyansäure mit zwei Molekülen des bis jetzt unbekannten Trichloräthylidenimids: $CCl_3CH\text{-}NH$.

$$(CCl_3\text{-}CHNH)_2\,CNSH = C_5H_5Cl_6N_3S.$$

Dass der von uns erhaltene Körper aber nicht einfach ein sulfocyansaures Salz ist, geht schon daraus hervor, dass eine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid nicht die für Rhodansalze so charakteristische rothe Färbung giebt. Es gelang uns auch nicht, auf anderem Wege daraus das Trichloräthylidenimid zu isoliren.

Bern, im November 1878.

Die chemische Synthese,

ein chemischer Traum;

beleuchtet von

H. Kolbe.

Es hat sich unlängst ereignet, dass ein deutscher Chemiker einen Traum hatte, denselben niederschrieb und diese Niederschrift zur Festrede benutzte, welche am 25. Juli d. J. zur Vorfeier des Geburts- und Namensfestes des Königs Ludwig von Bayern in der öffentlichen Sitzung der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München von ihm gehalten und hernach durch den Druck veröffentlicht ist.

Diese von chemischer Synthese ausgehende Rede hat vor andern Träumen Nichts voraus; sie ist reich an barocken Ideen, unlogischen Entwickelungen, kühnen Gedankensprüngen, so wie an Trivialitäten und nicht zur

Sache gehörenden Dingen. So wird, um davon ein paar Beispiele anzuführen, die Materie (s. unten S. 445) als aus baumförmig verzweigten Atomsystemen bestehend dargestellt; dann sieht Redner im Geiste den Diamantschleifer die Kohlenstoffmoleküle fabriciren (S. 450), das aus unsern Sümpfen und Kloaken aufsteigende Sumpfgas sich der Anziehungskraft der Erde entwinden, einer höheren Bestimmung zueilen, und im Weltenraume, Kometen bildend, sich sammeln (S. 448). Ihm erscheinen die Kohlenstoffatome mit ihren leeren Stellen an einander klebend (sic!) (S. 449) und die Sauerstoffatome als Wesen, gleich Angelhaken (sic!) befähigt, andere Moleküle zu fangen und festzuhalten (S. 451) etc. etc.

Die Rede handelt *de omnibus rebus et de quibusdam aliis:* über die Theilbarkeit und Natur der Materie, die atomistische Theorie, die Zusammensetzung des Wassers, über Wärme und die moderne Gastheorie, über die Bewegung der Moleküle, ihre Grösse und Anzahl im gegebenen Raume, über den furchtbar heftigen Zusammenstoss der schwingenden Lufttheilchen und die Entstehung neuer Moleküle durch das auf einander Einstürmen einfacher Moleküle, über das Gesetz der chemischen Vereinigung von Gasen in bestimmten Volumverhältnissen. Wir finden darin weiter Phantasieen über Bewegungen der Atome im Molekül und über die physikalische Beschaffenheit der Materie, Belehrungen über Kohlensäure und Sumpfgas, eine neue Kometentheorie, Ideen über das Aneinanderkleben von Kohlenstoffatomen, über Atomverkettung, Fictionen über Zucker, Gummi, Stärke, Cellulose, Betrachtungen über das Eiweissmolekül, über Fleisch und Gemüse, historische und statistische Notizen über Krapp etc.

Von dem, was der Titel der Rede verspricht, von chemischer Synthese, kommt wenig darin vor —.

Adolf Baeyer nimmt in der chemischen Welt eine zu angesehene Stellung ein, um als Redner der Münchener Akademie, gar als Festredner, unbeachtet und von der Kritik verschont zu bleiben. Niemals hätte Liebig sich

erlaubt, die Akademie mit solchen Phrasen und Phantastereien zu traktiren, wie eben sein Nachfolger gethan hat; er achtete dazu die Wissenschaft, die Akademie und sich selbst zu hoch.

Dulden wir nicht, dass die heutigen Epigonen in der Chemie der Wissenschaft die schuldige Achtung versagen, und sich über das Schickliche mit Dünkel und affectirter Vornehmheit hinwegsetzen, und dass das Beispiel, welches Kekulé vor Jahresfrist durch seine Rectoratsrede gegeben hat, welches jetzt von Baeyer nachgeahmt ist, weitere Nachahmung finde. Der Apell an die öffentliche Meinung mit Blosstellung des Unfugs ist das sicherste Mittel, demselben Einhalt zu thun.

Damit die Leser Gelegenheit haben, selbst sich ein Urtheil zu bilden, gebe ich hier jene Rede über chemische Synthese im wörtlichen Abdruck wieder, von einigen Noten und Bemerkungen meinerseits begleitet.

Vor fünfzig Jahren entdeckte Wöhler die künstliche Darstellung des Harnstoffs. An und für sich von nur mittlerem Interesse [1]) bildet diese Entdeckung doch einen Wendepunkt in der Geschichte menschlichen Wissens, weil durch sie zum ersten Mal in überzeugender Weise der Beweis geführt ward, dass die im lebenden Organismus enthaltenen organischen Stoffe in derselben Weise künstlich dargestellt werden können wie die unorganischen.

---

[1]) Wöhler's Entdeckung der künstlichen Darstellung des Harnstoffs galt von Anfang an, und gilt noch heute als eine der bedeutendsten Entdeckungen, welche in diesem Jahrhundert auf dem Grenzgebiete der organischen und anorganischen Chemie gemacht sind, und zwar nicht bloss deshalb, weil dieselbe, wie Baeyer oben sagt, einen Wendepunkt in der Geschichte des menschlichen Wissens bildete, sondern auch darum, weil der chemische Vorgang bei Umwandlung des cyansauren Ammons in Harnstoff durch Umsetzung der Atome im Moleküle des ersteren an und für sich das grösste Interesse hat, noch bis auf den heutigen Tag, wo die Meinungen der Chemiker über jenen Vorgang immer noch aus einander gehen. — Es ist unerfindlich, was Baeyer sich dabei denkt und welchen Massstab er anlegt, wenn er Wöhler's Entdeckung der künstlichen Bildung des Harnstoffs als eine Entdeckung bezeichnet, welche an und für sich nur mittleres Interesse habe.

Bis zum Jahre 1828 nahm man an, dass das lebende Wesen von anderen Kräften regiert würde als die todte Natur. Wie wir uns heute noch dagegen sträuben, die seelischen Vorgänge als einfache Folgen der uns bekannten Eigenschaften der Materie zu betrachten, so glaubte man damals, dass auch die niedern Verrichtungen des Organismus wie Verdauung, Ernährung und Abscheidung nicht mehr brauchbarer Stoffe, durch eine Specialkraft, welche man Lebenskraft nannte, geregelt würden. Als vermessen galt der Gedanke die im Lebensprozess auftauchenden chemischen Gebilde künstlich erzeugen zu wollen, nur Abänderung oder Zersetzung dieser geheimnissvoll entstandenen Stoffe war dem Forscher gestattet. Wie ein Blitzstrahl zerstörte Wöhler's im bescheidensten Gewande[1]) auftretende Entdeckung diesen Wahn. Konnte man den Harnstoff künstlich darstellen, so gab es keine Schranke mehr zwischen organischer und unorganischer Welt und mit frohem Erstaunen sah man der experimentellen Forschung die Möglichkeit eröffnet, die zahllosen Stoffe des Pflanzen- und Thierreichs künstlich darzustellen, vielleicht auch — wenn auch nur in später Zukunft — das grosse Räthsel zu lösen, welches wir Leben nennen.

Was in dem verflossenen halben Jahrhundert in dieser Richtung versucht und erreicht, welche Aufgaben als lösbar erkannt, und welche andere späteren Generationen verbleiben, ich hätte es gern zu dieser festlichen Stunde geschildert. Doch muss ich den Verhältnissen Rechnung tragend mich begnügen mit wenigen Strichen ein Bild von dem heutigen Zustande der chemischen Synthese zu entwerfen und Ihnen zu zeigen, wie di. Wissenschaft[2]) alle

---

[1]) Die Bescheidenheit, womit in der klassischen Periode unserer Wissenschaft die deutschen Chemiker auftraten, erregt heute Aufmerksamkeit und Bewunderung, eine Signatur der Gegenwart!

[2]) Die „chemische Synthese" ist keine besondere Wissenschaft, auch kein „System von Methoden" (s. folgende Seite). Wir verstehen darunter nichts anderes, als das Ergebniss der Operationen, und die Versuche selbst, welche zum Zweck haben, complicirtere Verbindungen aus einfacheren aufzubauen.

an die Materie geknüpften Zweige menschlichen Wissens, die speculative Philosophie, die Lehre vom Leben und die Kunst wirthschaftliche Werthe zu erzeugen befruchtend durchdringt.

Die chemische Synthese ist ein System von Methoden, welche den Zweck haben complicirtere Verbindungen aus einfacheren aufzubauen. Die Begriffe einfache und complicirte Verbindung gehören den ersten Elementen der Chemie an, und doch ist es sehr schwierig dem Nichtchemiker eine deutliche Vorstellung von dem Sinn dieses Ausdrucks zu geben. Für den Laien bestehen die wichtigsten Unterschiede der Stoffe in der Aggregatform und in dem mechanischen Verhalten derselben (?). In der That ist es auch z. B. für die Rolle, welche der kohlensaure Kalk in der Natur spielt, der wesentlichste Umstand (Styl!), dass derselbe fest und in Wasser nicht löslich ist, und ebenso ist für die Fette ihre eigenthümliche physikalische Beschaffenheit in vielen Beziehungen die wichtigste Eigenschaft (unverständlich). Die heutige Chemie trägt diesen Verhältnissen keine Rechnung, die gasförmige Kohlensäure und der harte Bergkrystall werden durch ein Symbol derselben Art dargestellt, und das Bild, welches wir in der Chemie von den Dingen um uns gewinnen, ist so abweichend von dem durch die Sinne vermittelten, dass es ausdrücklich gesagt werden muss (ganz unverständlicher, verworrener Ideengang!): die Chemie lehrt bis jetzt nicht den Grund, weshalb unsere Erdkruste fest, unsere Meere flüssig und unsere Atmosphäre gasförmig ist, sie beschäftigt sich nur mit einem Theil der in der Natur vorgehenden Erscheinungen und abstrahirt von den andern. Um sich zu dieser Abstraktion emporzuschwingen bedarf es eines näheren Eingehens in die der heutigen Wissenschaft eigenthümliche Vorstellung von der Natur der Materie[1]), welche als Grundlage des chemischen Denkens zum Verständniss der chemischen Sprache unentbehrlich ist.

[1]) Wir haben von der Natur der Materie keine Vorstellung, und werden diese auch noch lange nicht, wahrscheinlich nie, gewinnen.

Der Gedanke, dass die Materie nicht bis in die Unendlichkeit theilbar ist, ist so alt wie die Philosophie und hat sich in den verschiedensten Systemen bis auf die Neuzeit fortgepflanzt. Auf speculativem Boden gewachsen, vermochte diese Idee auch nur auf speculativem Boden zu gedeihen und fand keine Stätte in dem Kreise von Gedanken, welche wir mit dem Namen allgemeine Bildung (?!) bezeichnen. Erst Dalton gelang es im Anfange dieses Jahrhunderts der atomistischen Theorie einen festen Halt zu geben, indem er nachwies, dass sie mit den Resultaten chemischer Forschung in völligem Einklang steht.

Die Erfahrung lehrt, dass zur Herstellung einer chemischen Verbindung bestimmte Gewichtsmengen der einzelnen Elemente erforderlich sind, deren Verhältniss immer dasselbe bleibt auch unter den verschiedensten Bedingungen. Ein Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich z. B. stets mit dem achtfachen Gewicht Sauerstoff zu Wasser, mag nun das Wasser im Laboratorium des Chemikers dargestellt werden, mag es als Regen vom Himmel fallen, oder in Gesteinen enthalten sein, die es vor Millionen von Jahren umschlossen.[1]) Denkt man sich nun die bekannten Elemente in Stücken von bestimmter Grösse und zwar derart, dass das Gewicht der Stücke eines jeden Elementes gleich, aber verschieden von dem Gewichte der Stücke eines anderen Elementes ist, so braucht man nur eine bestimmte, in der Regel geringe, Anzahl dieser Stücke zusammenzulegen, um die Zusammensetzung irgend einer beliebigen chemischen Verbindung auszudrücken. Diese Thatsache lässt sich am leichtesten erklären, wenn man annimmt, dass die elementaren Stoffe aus untheilbaren Partikelchen, Atome genannt, zusammengesetzt sind, deren Gewichte in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die groben Stücke. Indem sich diese Atome von verschiedener Art nach einfachen oder complicirten Zahlenverhältnissen aneinanderlagern, bilden sie einfache oder

[1]) Das sagt man wohl in einer Elementar-Vorlesung, aber nicht einer Akademie der Wissenschaft.

complicirte Atomsysteme, welche als die kleinsten Theile der Verbindungen anzusehen sind, d. h., wie man sich heut zu Tage ausdrückt, als chemische Moleküle. Dies ist Dalton's Atomtheorie.

Will man sich auf Grund dieser Theorie eine Vorstellung von der Natur der Materie bilden (ist ein vergebliches Bemühen), so findet man ein Hinderniss darin, dass man nicht einsieht, wo bei der in Gedanken vorzunehmenden Verkleinerung der Stücke innegehalten werden soll. Diese Verkleinerung kann über alles Mass hinausgehen, ohne die Richtigkeit der Theorie zu beeinträchtigen, wenn nur das Verhältniss der Gewichte dasselbe bleibt. Indem wir so im Unklaren sind, ob die Grösse der Atome in irgend einem durch Zahlen ausdrückbaren Verhältniss zu dem Gewichte der von uns wahrnehmbaren Gegenstände steht, verflüchtigt sich (?!) die Atomtheorie zu einem mathematischen Gedanken, der sich ebenso unserem Vorstellungsvermögen entzieht wie die Atomistik der speculativen Philosophie. Und wenn sich daher auch auf dem von Dalton geebneten Boden die atomistische Chemie in üppiger Weise entfalten konnte, so blieb doch immer das Wesenlose des Grundgedankens (unverständlich) ein Hinderniss für die Verbreitung der Wissenschaft in weiteren Kreisen und für die Anwendung physikalischer Prinzipien zur Erklärung chemischer Vorgänge. Um so erwünschter war es daher, als diese Lücke in unserer Erkenntniss durch eine neu entstandene physikalische Disciplin, die mechanische Wärmetheorie in ihrer Anwendung auf gasförmige Körper, in der befriedigendsten Weise (??) ausgefüllt wurde. Zwar waren schon früher von Avogadro aus der Betrachtung der Gase wichtige und für die theoretische Chemie sogar fundamentale Folgerungen gezogen worden, indessen übertrafen die neuen Erfolge die alten doch weit in Bezug auf die Vertiefung (!) unserer Vorstellungen. Das Schattenhafte früherer Speculationen machte deutlichen und fasslichen Vorstellungen Platz, welche zeigten (?), dass die von Democrit geträumten und von Dalton gedachten Atome Wesen sind, die unserer Welt

und unserer Fassungskraft so nahe stehen, wie Niemand es je geglaubt hat. Deshalb, und damit die chemischen Gedanken, mit denen wir uns zu beschäftigen haben, vor Ihren Augen dasselbe Leben und dieselbe Körperlichkeit gewinnen (Phrase), welche sie in der Vorstellung des heutigen Chemikers besitzen, sei es mir gestattet, an dieser Stelle Einiges aus der Gastheorie einzuflechten.

Wenn Wärme nichts anderes als Bewegung ist, so müssen auch die kleinsten Theile eines Gases in fortwährender Bewegung sein (Logik!). Trifft ein solches Partikelchen, welches man Gasmolekül nennt, mit einem andern zusammen, so muss wegen der Undurchdringlichkeit der Materie eine plötzliche Aenderung der Bewegungsrichtung eintreten, beide prallen von einander ab wie zwei Billardbälle, und das Ganze lässt sich, wie ein berühmter Physiker treffend bemerkt hat, einem Mückenschwarm vergleichen, der an einem warmen Abend über dem Wasser (das Wasser ist dazu unnöthig) tanzt. Man gelangt auf diese Weise durch rein physikalische Betrachtungen zu einer Zertheilung der Materie, welche der auf chemische Resultate begründeten Ableitung der Begriffe „Atom" und „Atomverbindung" entspricht, jedoch hat die erstere Methode (welche ist die zweite Methode und wo ist hier überhaupt von einer Methode die Rede?) den Vortheil, dass sich die dabei ergebenden kleinsten Theile in Bezug auf alle mechanischen Verhältnisse, auf Geschwindigkeit und Art der Bewegung und selbst auf Grösse untersuchen lassen. So kann man sich z. B. nach O. E. Meyer von der Grösse des Querschnittes eines solchen Partikelchens in folgender Weise eine Vorstellung bilden:

„Wenn alle in einem Kubikcentimeter Luft von gewöhnlichem Drucke enthaltenen Moleküle dicht neben einander in einer Ebene ausgebreitet würden, so würden dieselben eine Fläche von 1,77 Quadratmeter bedecken. Stellen wir uns nun vor, es werde ein Stück einer festen Substanz zu Pulver zerstossen, so werden wir mit dem erhaltenen Pulver eine um so grössere Fläche bestreuen können, je feiner die Substanz pulverisirt wurde. Diesem

Bilde entsprechend werden wir uns die Luftmoleküle, welche trotz ihres leichten Gewichtes eine so grosse Fläche, wie angegeben, bedecken könnten, als einen äusserst feinen Staub, als sehr kleine Körnchen, aber in ausserordentlich grosser Anzahl vorstellen müssen."

Was den Durchmesser eines einzelnen Theilchens betrifft, so berechnet sich derselbe beim Wasser auf ungefähr einen halben milliontel Millimeter, eine Grösse, von der sich man sehr wohl eine Vorstellung machen kann (?). Ein gutes Mikroskop vergrössert 1000mal, denkt man sich also ein Stäubchen, dessen Durchmesser 1000mal kleiner ist als der eines Körnchens, welches unter dem Mikroskop betrachtet einen Durchmesser von einem Millimeter zu haben scheint, so hat man ein Bild (?!) von der Grösse eines Gasmoleküls.

Auch die Zahl der Moleküle lässt sich bestimmen. In einem Liter Luft sind annähernd 21,000 Trillionen Theilchen, welche in einem durchschnittlichen Abstand von 3—4 milliontel Millimeter sich befinden, wenn man sie sich gleichmässig im Raume vertheilt denkt, und von denen ein jedes den 10,000 trillionten Theil eines Grammes wiegt.[1]) Es ergiebt sich aus diesen Rechnungen, welche nur annähernd aber doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht weit von der Wahrheit entfernt sind, dass die Grösse des Moleküles durchaus nicht etwas verschwindend Kleines

[1]) Nichts ist leichter und wohlfeiler, zugleich auch undankbarer und werthloser, als derartige Berechnungen zu machen, in denen sich besonders die Paraphysiker gefallen. Ich nenne im Gegensatze zu den eigentlichen experimentirenden Physikern, den Orthophysikern, welche die Folgerungen, die sie aus ihren experimentellen Arbeiten ziehen, durch weitere Experimente auf ihre Zulässigkeit und Haltbarkeit prüfen, Paraphysiker solche, welche mit Vorliebe die Experimentaluntersuchungen Anderer zur Aufstellung von Hypothesen benutzen, es aber unterlassen (häufig weil sie dazu nicht befähigt sind), ihre Hypothesen durch eigene neue Experimente auf ihren Werth zu prüfen. Es sind wiederum besonders die modernen Chemiker, denen diese Hypothesen imponiren. — Die dritte Classe von Physikern, die Metaphysiker, glauben der experimentellen Grundlagen bei ihren naturphilosophischen Phantasieen ganz entbehren zu können.

ist, und dass wir mit unsern Sinnen derartige Dimensionen unter Umständen sehr wohl erfassen können. Hat doch z. B. Faraday Goldhäutchen hergestellt, deren Dicke er auf 5 milliontel Millimeter, d. h. auf das fünffache des durchschnittlichen Durchmessers eines Gasmoleküls schätzt.

Ueberblicken wir jetzt die gewonnenen Resultate (welche?), so sind wir einerseits zu der Ueberzeugung gelangt (Styl und Logik!), dass die Materie aus untheilbaren Atomen von unbekannter Grösse besteht, welche sich nach gewissen einfachen Zahlenverhältnissen miteinander zum chemischen Molekül von ebenfalls unbekannter Grösse verbinden, und andererseits, dass die Gase aus isolirten, in Bewegung begriffenen materiellen Partikelchen zusammengesetzt sind, deren Grösse durch milliontel Millimeter gemessen wird. Versuchen wir jetzt zu ermitteln, in welcher Beziehung die Atome zu den Gasmolekülen stehen, und betrachten wir zu diesem Zweck die Vorgänge, welche bei der unter Chlorwasserstoffgasbildung stattfindenden Explosion eines Gemenges gleicher Volume Wasserstoff- und Chlorgas vor sich gehen.

Zunächst ist begreiflich, dass die Verbindung der Wasserstoff- und Chlortheilchen nur in dem Moment stattfinden kann, wo sie zusammenstossen, und es ist daher nöthig, sich eine Vorstellung von der Art und der Stärke dieses Anpralls zu verschaffen. Die Geschwindigkeit, mit der sich nach den Annahmen der Gastheorie die Moleküle bewegen, ist sehr gross, aber verschieden je nach der Natur des Gases. So besitzt das Wasserstofftheilchen bei 0^0 eine mittlere Geschwindigkeit von 1700 m. in der Sekunde, während ein Lufttheilchen nur 450 und ein Chlorgastheilchen 280 m. in derselben Zeit durchlaufen könnte. Trotz dieser colossalen Geschwindigkeit ist die Länge des Weges, welchen ein solches Theilchen durchmisst, wegen der Häufigkeit der Zusammenstösse mit anderen Theilchen doch nur gering und beträgt bei der Luft nur den fünfundzwanzigsten Theil der kleinsten noch durch das Mikroskop erkennbaren Länge. Die Zahl dieser Zusammenstösse ist enorm und beträgt in einer Sekunde 4700 Mil-

lionen; die Hin- und Herbewegungen eines Lufttheilchens geschehen also 100,000mal schneller als die Schwingungen desselben bei dem höchsten hörbaren Tone.

Die Stärke des Anpralls muss eine furchtbar heftige [1]) sein, man kann sich von derselben bei dem Zusammenstoss zweier Lufttheilchen eine Vorstellung machen, wenn man sich denkt, dass zwei Steine, welche aus einer Höhe von 12 Kilometer herabfallen, in entgegengesetzter Richtung an einanderprallen.

Der Chemiker betrachtet nun immer nur einen solchen Einzelvorgang und legt diesen seinen Formeln zu Grunde, so dass eine chemische Gleichung auf der einen Seite ein Bild gibt von der Beschaffenheit der Moleküle vor dem Zusammenstoss und auf der andern Seite von ihrer Beschaffenheit nach demselben. Dabei ist die Zahl der bei einem Einzelvorgang mitwirkenden Moleküle übrigens nicht blos auf 2 beschränkt, es können auch 3, 4 und mehr Moleküle zu gleicher Zeit auf einander einstürmen (!!) und Veranlassung zur Entstehung von mehr oder weniger neuen geben.

Das Verdienst diese Seite (?) der Frage beantwortet zu haben, gebührt dem italienischen Physiker Avogadro, welcher schon im Jahre 1811 den für die Chemie von fundamentaler Bedeutung gewordenen Satz aufstellte: In gleichen Volumen verschiedener Gase sind gleich viel Gasmoleküle enthalten. Da nun Gay-Lussac kurz vorher gefunden hatte, dass die Gase sich miteinander in sehr einfachen Verhältnissen dem Volumen nach, z. B. 1:1 oder 1:2 und so weiter mit einander verbinden, so waren in diesen Zahlen auch die Anzahl der Moleküle gegeben, welche auf einander wirken.

Kehren wir jetzt wieder zu unserem Beispiel der Einwirkung von Wasserstoff auf Chlor zurück, so ergiebt sich

---

[1]) Das klingt recht gefährlich und ängstlich; der Laie, welcher solches hört, muss den Muth der Chemiker bewundern, welche den furchtbar heftigen Anprall der Gasmoleküle nicht fürchtend, mit Gasen zu experimentiren wagen.

aus dem Umstand, dass sich gleiche Volume dieser beiden Gase mit einander verbinden, der Schluss, dass auch die Anzahl der auf einander wirkenden Moleküle von Wasserstoff und Chlor eine gleiche sei, und dass daher aller Wahrscheinlichkeit nach der Einzelvorgang darin besteht, dass ein Molekül Wasserstoff mit einem Molekül Chlor zusammenstösst und sich dabei mit diesem unter Bildung von Chlorwasserstoffmolekülen vereinigt. Ebenso leicht ist es, die fernere Frage zu beantworten, wie viel Moleküle Chlorwasserstoff durch die Einwirkung von einem Molekül Wasserstoff auf ein Molekül Chlor entstehen. Das Volum des entstandenen Chlorwasserstoffgases ist nämlich ebenso gross, wie die Summe der Volumina des angewendeten Wasserstoff- und Chlorgases, die Anzahl der entstandenen Moleküle ist daher auch gleich der Anzahl der zur Verwendung gekommenen, d. h. 1 Molekül Wasserstoff und 1 Molekül Chlor geben 2 Moleküle Chlorwasserstoff.

Aus dieser einfachen Betrachtung ergiebt sich sofort der Schluss, dass die Gasmoleküle gespalten werden können und daher nicht identisch mit den Atomen sind. Die Spaltungsstücke dagegen, von denen je eines vom Wasserstoff sich mit je einem vom Chlormolekül zu einem Chlorwasserstoffmolekül vereinigt, sind nicht mehr spaltbar, weil es kein Molekül giebt, welches weniger Wasserstoff oder Chlor enthält als das Chlorwasserstoffmolekül, sie sind also die wahren Atome. Dass diese aus dem Verhalten der Gase abgeleiteten Atome[1]) nun in allen Beziehungen mit den Atomen der Chemiker übereinstimmen, ist eine der schönsten Entdeckungen, welche der menschliche Geist je gemacht hat (sehr übertrieben). Die Körperlichkeit des Gasmoleküls überträgt sich auf das Atom, da dieses beim Wasserstoff ja die Hälfte des ersteren ausmacht, und mit Erstaunen sehen wir in dem Liter Wasserstoffgas eine begrenzte Zahl untheilbarer Wesen vor uns,

[1]) Wie man Atome aus dem Verhalten der Gase ableitet, ist unverständlich.

Weltkörper einer neuen Welt (Phrase), deren Bahnen wir messen, deren Formen wir berechnen und deren winziges Gewicht wir wägen können. Im gasförmigen Zustande fahren diese zu Weltsystemen (!) vereinigten Atome in rasender Eile hin und her (Phrase), verdichten wir aber die Gase durch Druck oder Kälte zu einer Flüssigkeit oder einem festem Körper, dann ermatten ihre Flügel (Phrase), sie legen sich dicht aneinander und bilden nun durch gegenseitige Anziehung complicirtere Systeme, deren Anordnung die Physik noch nicht zu enträthseln wusste. Der Chemie gelingt es indessen die Gasmoleküle auch in diesem gefesselten Zustande aufzufinden (Phrase) und die Grösse der ihnen entsprechenden Atomsysteme auch bei Verbindungen festzustellen, welche, wie der Zucker, nie gasförmige Gestalt annehmen können.

Stellt man sich nun ein solches aus Atomen bestehendes Gebäude, welches Gas- oder chemisches Molekül genannt wird, vor, so kann man in Bezug auf den inneren Bau zwei Annahmen machen. Entweder bewegen sich die Atome alle um einander und befinden sich in jedem Moment in einer anderen Stellung[1]), oder sie sind fixirt und beschreiben um einen Gleichgewichtspunkt streng von einander gesonderte Bahnen.

Die Erfahrung lehrt (die Erfahrung lehrt absolut Nichts davon, nur die Metaphysik, die keine Wissenschaft ist), dass die letztere Ansicht die richtige ist, und dass es daher möglich ist zu bestimmen, in welcher Weise die Atome mit einander verbunden sind. Obgleich dieses Problem in vielen Fällen ein sehr complicirtes ist —

---

[1]) Der Vergleich des Moleküls mit einem Gebäude in obigem Sinne ist mehr als hinkend. Wer vermag sich ein Gebäude zu denken, dessen Bausteine sich alle um einander bewegen und sich in jedem Moment in anderer Stellung befinden, oder welche, ohne dass das Gebäude immerfort wackelt, zwar fixirt sind, aber doch um einen Gleichgewichtspunkt streng von einander gesonderte Bahnen beschreiben? — Der Chemiker hat nicht den geringsten Grund, die Vorstellungen, welche sich die Paraphysiker von der Bewegung der Moleküle machen, auf die Atome zu übertragen.

enthält doch z. B. ein Molekül Rindertalg nicht weniger als 57 Atome Kohlenstoff, 110 Atome Wasserstoff und 6 Atome Sauerstoff — so hat doch gerade in diesem Punkte die Chemie (die Parachemiker, aber nicht die Chemie) die schönsten (?!) Erfolge erzielt und bestimmt die Art der Atomverbindung in diesem und in noch complicirteren Molekülen mit der grössten Leichtigkeit. Es beruht dies auf dem höchst bemerkenswerthen und wunderbaren Umstande, dass die Atome sich mit einander nur nach den einfachsten Verhältnissen verbinden, so dass sich ein Atom Kohlenstoff z. B. höchstens nur mit vier anderen Atomen verbinden kann. Denkt man sich eine grosse Anzahl von Atomen nach so einfachen Gesetzen mit einander verkettet, so erhält man Gebilde, die ihrer Anordnung und Verzweigung nach mit einer Koralle (!) oder einem Baum verglichen werden können und es ergiebt sich als Resultat unserer Betrachtungen folgender einfacher Satz (Logik): Die Materie besteht aus baumförmig verzweigten Atomsystemen (*nonsens!*), Molekule genannt, welche im gasförmigen Zustande isolirt, im flüssigen und festen dagegen einander genähert sind. Die analytische Chemie beschäftigt sich mit der Zerlegung grösserer Systeme in kleinere, die synthetische baut dagegen aus den kleineren grössere auf und verfährt dabei wie der Architekt, nur dass anstatt des Mörtels die Anziehungskraft der Atome benützt wird. Je grösser diese ist, desto fester wird das Gebäude sein, und desto mehr neue Theile werden sich ohne Gefahr des Zusammensturzes mit den alten vereinigen lassen. Durch eine solche Festigkeit der Bindung zeichnet sich vor allen Elementen der Kohlenstoff aus, und desshalb (?) hat sich auch die chemische Synthese durch das Studium der kohlenstoffhaltigen Verbindungen vorzugsweise entwickeln können.

Alle organischen Wesen enthalten Kohlenstoff, in tausend mannigfachen Verbindungen tritt uns dieses Element im lebenden wie im todten Organismus entgegen, zahlreicher noch sind die kohlenstoffhaltigen Substanzen, welche der Chemiker im Laboratorium erzeugt, und wie

seltsam contrastirt damit das Verhalten des Kohlenstoffs selbst, der schwarzen Kohle! Statt der starken und nach vielen Seiten hin (?) entwickelten (?) Anziehungskraft, welche das Kohlenstoffatom in den Verbindungen zeigt, finden wir das Element den meisten Stoffen gegenüber ganz indifferent, weder Wasserstoff noch Chlor wirken darauf, selbst nicht in der Glühhitze, und fast nur Sauerstoff und Schwefel vermögen es bei hoher Temperatur zu verbrennen.

Diese scheinbare Indifferenz, welche dem Nichtchemiker die Chemie des Kohlenstoffs in einem räthselhaften Lichte erscheinen lässt, ist gerade eine Folge der energischen Anziehungskraft, welche ein Atom auf das andere ausübt. Es ist derselbe Grund, welcher den Diamanten so unveränderlich und beständig erhält, und welcher den Kohlenstoff befähigt, jene zahllosen Gebilde hervorzurufen, die unsere Erde bevölkern (!). Ein Stoff, der im Stande sein soll, den Kohlenstoff in eine Verbindung überzuführen, muss vorher das feste Band lösen, welches ein Atom an das andere knüpft. Ist dies aber einmal geschehen, und ist das aus seiner Verkettung herausgerissene Kohlenstoffatom mit dem Sauerstoffmolekül der Luft als Kohlensäure davongeflogen (Phrase), dann bedarf es ebenso wieder der energischsten Mittel, um den Sauerstoff abzustreifen und die Kohlenstoffatome in schwarze Kohle überzuführen.

Wenn man sich daher die Aufgabe stellt, von dem einfachsten Kohlenstoff haltenden Molekül zu einem complicirteren vorzuschreiten, so wird man nicht von der schwarzen Kohle, sondern, da das isolirte Kohlenstoffatom nicht existirt, von den einfachsten Verbindungen desselben, von der sauerstoffhaltigen Kohlensäure oder dem wasserstoffhaltigen Grubengas ausgehen müssen. Die Kohlensäure ist in der Natur der Ausgangspunkt für die zahllosen, complicirten Substanzen, welche der Pflanzenorganismus erzeugt, da wenigstens die grünen Pflanzen ihren gesammten Bedarf an Kohlenstoff dieser Quelle entnehmen. In der Geschichte der Pflanze haben wir ein abgerundetes Bild der chemischen Synthese vor Augen (aber dicht ver-

schleiert, denn über die Vorgänge dieser chemischen Synthese befinden wir uns noch ganz im Dunkeln). Wie aus der Kohlensäure sich während des Lebens Pflanzensäure, Zucker und Eiweiss, und nach dem Tode brauner Humus und endlich schwarze Kohle erzeugen, so rücken die in der Kohlensäure getrennten Kohlenstoffatome immer näher und näher, bis sie sich endlich in der Kohle zur innigsten Wiedervereinigung zusammenfinden. Indessen ist dieser Prozess wie überhaupt alles Leben an gewisse Bedingungen geknüpft, welche die Mannigfaltigkeit synthetischer Vorgänge auf verhältnissmässig wenige beschränken und aus der unendlichen Reihe der denkbaren Combinationen nur eine geringe Anzahl in's Dasein rufen.

Für synthetische Versuche im Laboratorium eignet sich vor allem (?) das Grubengas. Dieses Gas findet sich in dem Leuchtgas, es ist ferner in den schlagenden Wettern der Steinkohlengruben enthalten und entwickelt sich aus dem Schlamm unserer Sümpfe. Es verdankt in allen diesen Fällen seine Entstehung der Zersetzung pflanzlicher Ueberreste. Der Wasserstoff vermag nicht die Kohle zu verbrennen, ist er aber einmal, wie in den Bestandtheilen des Pflanzenleibes, mit derselben verbunden, dann klammert er sich mit der äussersten Kraft daran und ist bei der Fäulniss oder in der Hitze des Ofens sogar im Stande ein einzelnes Kohlenstoffatom aus seiner festen Verbindung herauszureissen. Der Wasserstoff versieht hierbei also ähnliche Funktionen wie der Sauerstoff bei der Verbrennung und der Verwesung, und trotz der scheinbar entgegengesetzten Natur dieser beiden endlichen Auflösungsprozesse sehen wir doch gemeinschaftlich Kohlensäure und Grubengas dem Herde der Fäulniss entweichen. Die Kohlensäure dient wieder zur Ernährung neuer Organismen, das Grubengas wird indessen wegen seiner grossen Beständigkeit in der Atmosphäre nicht zersetzt, wenn es nicht mit dem Blitz oder einem irdischen Feuer zusammentrifft. Wo es bleibt weiss man nicht, da es in der Luft nicht nachweisbar ist, indessen gestattet die neuere Gastheorie zu vermuthen (??), dass das dem Schlamme der Sümpfe und

den Kloaken entstiegene Gas einer höheren Bestimmung entgegengeht und wie weiland das Haar der Berenice als glänzendes Gestirn an den Himmel versetzt wird (Phrase). Die mittlere moleculare Geschwindigkeit desselben beträgt nämlich bei 0° in der Sekunde 600 Meter, gelangt nun ein Theilchen an die Grenze der Atmosphäre, so ist seine Geschwindigkeit trotz der niedrigen Temperatur des Weltenraums doch vielleicht noch ausreichend um aus der Sphäre der Anziehungskraft unserer Erde zu entschwinden. Da nun die Kometen nach den Ergebnissen der Spektralanalyse möglicher Weise aus Kohlenwasserstoffen bestehen, so ist es nicht unmöglich, dass wir in diesen wunderbaren Bewohnern des Himmels unsere verlornen Erdenkinder zu suchen haben (metaphysischer Nonsens).

Dies leicht beschwingte (Phrase) Grubengasmolekül besteht aus einem Atom Kohlenstoff und vier Atomen Wasserstoff. Der Kohlenstoff bildet die Sonne dieses mikrokosmischen Weltsystems (!!), die vier Wasserstoffatome sind die Planeten, welche ihre Sonne derartig einhüllen, dass nichts anderes sich ihr nähern kann. Will man deshalb zwei solche Sonnen vereinigen, so muss ein Planet entfernt werden. Dies lässt sich nun auf folgendem Wege erreichen.

Mischt man gleiche Volumina Grubengas und Chlorgas mit einander, so bemerkt man, dass die grünliche Farbe des Gemisches allmälig verblasst, und nach vollendeter Reaction finden sich anstatt der ursprünglichen, zwei neue Gase vor, nämlich Chlorwasserstoff und ein chlorhaltiges Grubengas. In jedem Molekül des letzteren ist ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt, so dass das Kohlenstoffatom in dem neuen Körper mit drei Atomen Wasserstoff und einem Atom Chlor verbunden ist. Erhitzt man nun das gechlorte Produkt mit einem Metall, so verbindet sich das letztere mit dem Chlor und es bleibt von dem Grubengasmolekül nur noch ein System (?) übrig, welches aus einem Atom Kohlenstoff und drei Atomen Wasserstoff besteht. Die Stelle, wo vorher das Chlor stand, ist jetzt leer und es vermag das Kohlenstoffatom an diesem

Punkte wieder seine Anziehungskraft auszuüben. Prallen (!) nun zwei solche Atomgruppen an einander, so bleiben die Kohlenstoffatome an der leeren Stelle an einander kleben (der Laie wird meinen, sie seien gummirt!), da die Anziehungskraft eines Kohlenstoffatoms zu einem andern Kohlenstoffatom so r bedeutend ist und stärker als die zu den meisten anderen Elementen. Das so entstandene neue Planeten-System enthält eine Doppelsonne (!) aus 2 Atomen Kohlenstoff bestehend, eine jede von 3 Wasserstoffplaneten begleitet. Die Stärke der Anziehung zwischen diesen beiden Sonnen ist nun so gross, dass eine erneute Einwirkung des Chlors nicht im Stande ist sie wieder von einander zu trennen und das ursprüngliche chlorhaltige Grubengas herzustellen. Sie bleiben an einander haften, und die Wirkung des Chlors vermag sich nur auf ein Atom Wasserstoff zu erstrecken, welches wie beim Grubengas durch ein Atom Chlor ersetzt wird. Das Produkt dieser Reaction aus 2 Atomen Kohlenstoff, 5 Atomen Wasserstoff und einem Atom Chlor bestehend wird nun wieder von einem Metall angegriffen und entchlort, worauf die übrig bleibenden Kohlenwasserstoffstücke sich zu einer neuen Kette (?) vereinigen, welche jetzt vier Atome Kohlenstoff enthält. Indem sich dieses Spiel (?!) immer wieder von neuem wiederholt, gelingt es immer complicirtere Kohlenwasserstoffe aufzubauen.

Die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe sind allgemein (?) bekannt, da (Logik!) ein Gemisch derselben unser gewöhnliches Petroleum bildet. Die einfacheren und daher leichter flüchtigen Glieder mit 6 bis 8 Atomen Kohlenstoff sind in dem Petroleumäther oder Ligroin enthalten, die höheren von etwa 16 Atomen Kohlenstoff aufwärts, bilden das zum Brennen benutzte Oel. Wie weit man diesen Aufbau von Kohlenwasserstoffen treiben kann ist noch nicht bekannt, man besitzt zwar in den Paraffinen Kohlenwasserstoffe, welche mehr als 30 Atome Kohlenstoff enthalten, doch ist das immerhin nur eine geringe (?) Zahl. Vom theoretischen Standpunkte ist kein Grund zu erblicken, weshalb es nicht möglich sein sollte, immer

complicirtere Ketten herzustellen, und es verlohnte sich wohl der Mühe nach Methoden zu suchen, welche gestatteten, dies in unbegrenzter Weise ausführen zu können. Wenn es gelänge eine Million Kohlenstoffatome in dieser Weise zu verbinden, so würde man ein Molekül erhalten, welches mit dem Mikroskope sichtbar wäre (??). Wie würde sich wohl dieses dem Eingriffe eines Messers gegenüber verhalten? Es könnte nicht möglich sein ein solches Partikelchen durch irgend eine mechanische Kraft zu zertrümmern, ohne dass es nicht auch chemisch zersetzt würde. Und da die Stärke der Anziehungskraft, welche die Atome in den Verbindungen ausüben mit dem uns geläufigen Masse gemessen jedenfalls enorm gross ist, so würde uns wahrscheinlich ein solcher Körper absolut hart erscheinen, etwa wie ein Stäubchen vom Diamant. Ja es wäre sogar nicht undenkbar, dass der Diamant seine grosse Härte grade dem Umstande verdankt, dass in ihm die Kohlenstoffatome zu sehr grossen oder complicirten Molekülen vereinigt sind, und man würde nicht thöricht erscheinen (ich meine, doch!), wenn man den Versuch machte, die Moleküle des Diamanten zu isoliren, indem man das Mineral zum feinsten Pulver zerriebe und untersuchte, ob man auf diesem Wege zu Stäubchen gelangt, welche keine mechanische Kraft weiter zu theilen im Stande wäre (*nonsens*).

Von der unübersehbaren Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche nach der soeben beschriebenen synthetischen Methode erhalten werden können, lassen sich nun die andern Verbindungen durch Vertretung des Wasserstoffs durch ein anderes Element, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff u. s. w. ableiten. Diese Vertretungen sind aber in vielen Fällen synthetische Vorgänge, welche auf der Verkettung zweier Systeme beruhen. Wir wählen als Beispiel den gewöhnlichsten Vorgang, die Oxydation oder Einführung des Sauerstoffs.

Um einen Kohlenwasserstoff in eine sauerstoffhaltige Verbindung umzuwandeln, geht man nur selten vom freien Sauerstoff, in der Regel von einer Verbindung desselben-

z. B. vom Wasser aus. Das Wasser enthält ein Sauerstoffatom, verbunden mit 2 Wasserstoffatomen, es ist also ein ähnliches nur einfacher gebautes System (?) wie das Grubengas. Wenn wir nun diese beiden Systeme (?) mit einander vereinigen wollen, so müssen wir, um das Kohlenstoff- und Sauerstoffatom actionsfähig zu machen, von jedem ein Wasserstoffatom entfernen. Um dieses zu bewerkstelligen, kann man dasselbe Mittel benützen, welches zur Synthese der Kohlenwasserstoffe dient, die Verwandtschaft des Chlors zu Metallen. Zu dem Zwecke ersetzen wir im Wasser ein Wasserstoffatom durch ein Kaliumatom, und lassen das so erhaltene sogenannte Aetzkali auf gechlortes Grubengas wirken. Kalium und Chlor vereinigen sich zu Chlorkalium, und der aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff bestehende, Hydroxyl genannte Wasserrest verbindet sich darauf vermittelst der frei gewordenen Anziehungsstelle des Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom des Grubengasrestes. — Auf diesem Wege wird Alkohol durch Synthese erhalten.

Die Einführung des Hydroxyls lässt sich nun so oft wiederholen, wie der Kohlenwasserstoff Wasserstoffatome besitzt, und es entstehen dadurch alle möglichen Combinationen (?), welche in der Chemie unter dem Namen Alkohol, Zucker (Zucker eine Combination wovon?), Aldehyd, Aceton und Säure bekannt sind. Auch neue Verkettungen können unter diesen Systemen durch den Sauerstoff bewirkt werden, welche zur Entstehung von Aethern Veranlassung geben.

Den merkwürdigsten Fall solcher auf Sauerstoffverkettung beruhenden Erzeugung complicirter Gebilde bietet uns die Zuckerfamilie dar. Der Traubenzucker enthält sechs Atome Kohlenstoff[1]) mit einander verbunden und an jedem ein Sauerstoffatom, welches, einem Angelhaken vergleichbar (allzu trivial), im Stande ist, andere Moleküle zu fangen (!) und festzuhalten. Ein solcher Prozess findet

[1]) Wir wissen zur Zeit über die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül des Traubenzuckers noch Nichts.

nun fortwährend (?) im Pflanzenkörper statt, indem sich complicirte Zuckerverbindungen bilden, welche in dem Masse, wie die Zahl der Moleküle zunimmt, ihre Fähigkeit, sich in Wasser zu lösen, einbüssen (ist Fiction). So entstehen Gummi und Pflanzenschleim, Stärke und Cellulose. Die Pflanze vermag in vielen Fällen diese Verkettungen wieder zu sprengen und die unlöslichen Formen in lösliche überzuführen, um dann von neuem wieder unlösliche in Form von Stärke oder Zellwand niederzuschlagen. Der Chemiker kann dagegen bis jetzt dieses Band nur lösen, aber nicht wieder verknüpfen. Er kann aus Stärke Zucker machen, aber nicht umgekehrt, und hier harrt also noch eins der wichtigsten Probleme der Lösung.

Auch die Eiweisskörper, welche den Inhalt der Pflanzenzelle und den grössten Theil des thierischen Organismus zusammensetzen, sind nach einem ähnlichen Gesetz (?!) der Verkettung gebildet, nur dass die Bausteine stickstoffhaltige Körper sind. Was die Natur dieser Bausteine betrifft, so kennen wir schon eine stattliche Zahl genauer und können auch einige derselben auf künstlichem Wege darstellen. Der Wiederaufbau des Eiweissmoleküls ist indessen noch nicht versucht, obgleich einige Anzeichen, wie die Rückbildung von eiweissartigen Körpern aus den Produkten der Verdauung, welche Henninger und Hofmeister jüngst beobachtet haben, dafür zu sprechen scheinen, dass auch diese Synthese kein Ding der Unmöglichkeit ist.

Trotzdem wird wohl nie der Tag kommen, wo Fleisch und Gemüse von unserer Tafel verbannt und durch chemische Präparate ersetzt sein wird, der Ackerbauer und der Viehzüchter braucht nicht zu fürchten, dass an Stelle von Scheune und Stall sich eine chemische Fabrik zur künstlichen Darstellung von Nahrungsmitteln erheben wird. Sonne und Regen, die Kohlensäure der Luft und die mineralischen Schätze des Erdbodens liefern uns ja den Pflanzenkörper und damit auch den Thierleib in unerschöpflicher Fülle und gegen den geringen Einsatz einiger

Pflege und Nachhülfe. Ganz anders verhält es sich aber mit denjenigen Produkten des Pflanzen- und Thierreichs, welche nur von wenigen oder gar nur von einer einzigen Art geliefert werden. Hier ist die synthetische Chemie von tiefeingreifender volkswirthschaftlicher Bedeutung, und ist oft im Stande, die natürlichen Produkte zu Preisen zu liefern, mit denen der Ackerbauer oder der Sammler nicht concurriren kann. Das glänzendste (?) Beispiel der Art ist das Krapproth, dessen künstliche Darstellung im Jahre 1868 in meinem Laboratorium von Herrn Graebe und Herrn Liebermann entdeckt worden ist.

Das in der Wurzel der Krapp-Pflanze enthaltene Krapproth ist wegen der Schönheit und Beständigkeit der rothen und violetten Farben, welche sich damit erzeugen lassen, einer der werthvollsten Farbstoffe. Seine Anwendung als Farbstoff datirt aus den ältesten Zeiten menschlicher Kultur, da die Tücher, in welche die Aegypter ihre Mumien wickelten, zum Theil mit diesem Farbstoff gefärbt sind. Die Griechen und Römer kannten den Krapp ebenfalls und gebrauchten schon dieselben Mittel zum Befestigen des Farbstoffes auf dem Zeuge, welche noch heute üblich sind. Nach dem Sturze des römischen Reichs scheint sich die Cultur der Krappflanze nach dem Orient zurückgezogen zu haben und wurde erst im 16ten Jahrhundert nach Holland, und im darauf folgenden nach dem Elsass verpflanzt. Im Jahre 1762 führte ein Armenier den Krappbau in Avignon ein, welches noch jetzt der Centralpunkt der französischen Krapp-Produktion ist, deren Bedeutung danach ermessen werden kann, dass allein im Departement Vaucluse jährlich für 20 Millionen Mark Krappwurzel erzeugt werden. Die Entdeckung der künstlichen Darstellung des Krapproths aus dem Steinkohlentheer hat nun diese blühende Cultur auf's ernstlichste gefährdet. Im Jahre 1875 producirte Deutschland allein in 12 Fabriken für 15 Millionen Mark künstliches Alizarin, zwei Fabriken bestanden in der Schweiz und je eine in England und Frankreich. Die Fabrikation dieses Farbstoffes hat dabei von Jahr zu Jahr beträchtlich zu-

genommen und wird voraussichtlich bald im Stande sein, den Krappbau aus Europa zu verdrängen, da das Rohmaterial, der bei der Bereitung des Leuchtgases als Nebenprodukt gewonnene Steinkohlentheer, in hinreichender Fülle vorhanden ist. Die jährliche Produktion von Krappwurzel in Europa beträgt nämlich 48 Millionen Kilogramm; um diese Menge zu ersetzen muss der Theer von 20 Millionen Centner Steinkohlen verarbeitet werden, England verbraucht aber allein schon über 40 Millionen Centner Steinkohlen zur Gasbereitung. Diese Zahlen haben für uns ein doppeltes Interesse, einerseits zeigen sie, dass es der Kunst (?!) des Chemikers gelingt aus einem früher werthlosen Material enorme Schätze hervorzuzaubern und dadurch grosse Strecken fruchtbaren Landes seiner ursprünglichen Bestimmung, der Erzeugung von Nahrungsmitteln, wieder zurückzugeben, andrerseits haben sie aber auch eine grosse nationale Bedeutung. Das gegen England und Frankreich in Bezug auf seine natürlichen Hülfsmittel soweit zurückstehende Deutschland hat durch geistige Arbeit beiden Ländern eine Quelle nationalen Wohlstandes abgerungen, der Deutsche braucht für seinen Bedarf dem Auslande keinen Tribut mehr zu entrichten sondern empfängt vielmehr einen solchen von dem Auslande und dabei entspringt die Quelle, welche diese Schätze liefert nicht auf deutschem sondern auf englischem Boden. Es ist eine der merkwürdigsten wirthschaftlichen Erscheinungen auf dem Gebiete der chemischen Industrie, dass das industrielliste und praktischste Volk der Welt in Bezug auf die Verarbeitung des seinem eigenen Boden entstammenden Steinkohlentheers von den Deutschen überflügelt worden ist. Die zahlreichen Farbenfabriken Deutschlands beziehen weitaus den grössten Theil ihres Bedarfes an Steinkohlentheer aus England und versorgen drei viertel der ganzen Welt mit den daraus gewonnenen Theerfarben.

Dieser Erfolg deutschen Wissens und deutscher Arbeit ist gut und schön und doppelt erfreulich ist es für mich an dieser Stelle davon zu sprechen, da der geistige Urheber davon Niemand anderes ist, als Liebig, der Mann,

welcher das deutsche Laboratorium zum ersten der Welt machte. Indessen dürfen wir nicht auf unsern Lorbeeren ruhen, wir können gewiss sein, dass dasselbe England, welches jetzt ruhig zuschaut, wie wir seinen Theer in Farben verwandeln und zu hohem Preise an das Ausland verkaufen, nicht zögern wird die Quelle zu verschliessen (?), sowie es deutscher Arbeit gelungen ist, alle technischen Schwierigkeiten zu beseitigen und die Fabrikation der Farben zu einer Vollkommenheit zu entwickeln, wie sie in der Soda und Schwefelsäureindustrie thatsächlich vorhanden ist. Der einzige Schutz dagegen besteht in unablässiger Arbeit, eine Entdeckung muss sich an die andere reihen und nie darf sich Deutschland auf diesem Gebiete der ruhigen Ausbeutung früherer Erfindungen hingeben.

Der Leser, welcher vorstehende Rede aufmerksam durchgegangen ist, und sich bemüht hat, dem Ideengange zu folgen, wird mir darin beipflichten, dass die Rede mehr geträumt, als durchdacht, und dass sie eines deutschen Gelehrten nicht würdig ist.

Leipzig, 2. December 1878.

Ueber Mononitrobrenzkatechin;

von

Dr. **Rudolf Benedikt**[1]).

Löst man je 4 Grm. Brenzkatechin und 20 Grm. käufliches salpetrigsaures Kali in 150 CC. Wasser auf und fügt nun verdünnte Schwefelsäure so lange hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, so hat sich die Flüssigkeit dunkel-

[1]) Aus dem Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissenschaft. mathem.-naturwissensch. Classe, 78, 812.

braunroth gefärbt. Man schüttelt möglichst rasch mit dem gleichen Volumen Aether aus. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren einen reichlichen, krystallinisch erstarrenden, dunkel gefärbten Rückstand. Hat man eine grössere Partie des Rohproductes gesammelt, so zieht man dasselbe mit kochendem Benzol aus und giesst von dem ungelöst gebliebenen durch ein Filter ab. Aus dem Filtrate setzen sich beim Erkalten gelbe Krusten an die Wände des Krystallisirgefässes ab. Die Mutterlaugen werden zu den folgenden Auskochungen verwendet, die so lange fortgesetzt werden, als sich beim Erkalten noch beträchtliche Mengen des gelben Körpers ausscheiden.

Derselbe wird durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Benzol vollständig rein erhalten. Er konnte seiner Bildungsweise nach entweder ein Nitroso- oder ein Nitrokörper sein. Darüber gab die Elementaranalyse sichern Aufschluss:

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_3(NO)\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$
C	46,99	51,79	46,45
N	9,62	10,07	9,03
H	3,50	3,59	3,23

Die neue Verbindung ist somit ein Mononitrobrenzkatechin. Es bildet sehr kleine, wollige Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol dagegen schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 157° (uncorr.), bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich, um endlich mit russender Flamme unter Hinterlassung von viel Kohle zu verbrennen.

Besonders auffallend ist seine Eigenschaft, sich in Kalilauge mit prächtigster Purpurfarbe zu lösen, eine Reaction, die so empfindlich ist, dass das Mononitrobrenzkatechin einen vortrefflichen Indicator für Titrirungen abgiebt.

Salpetersäure wirkt darauf sehr heftig ein und verbrennt es unter stürmischer Gasentwicklung.

Barytsalz. Ein neutrales Barytsalz von der Formel

$$C_6H_3 . NO_2 . \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > Ba + 3H_2O$$

kann leicht erhalten werden. Zu einer verdünnten wässrigen Lösung des Nitrokörpers fügt man Barytwasser so lange hinzu, bis die Flüssigkeit eine schön rothe Farbe angenommen hat. Nach einigen Secunden scheidet sich das Salz in Form dunkelrother Blättchen vom schönsten Metallglanze aus. Es ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

Beim Trocknen auf 130° verliert das Salz sein Krystallwasser und wird dunkelgrün, ohne jedoch etwas von seinem Glanze einzubüssen.

Das saure Barytsalz ist in Wasser viel leichter löslich und konnte bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden.

Monoamidobrenzkatechin. Die Reduction des Mononitrobrenzkatechin gelingt sehr leicht. Fügt man zu seiner concentrirten wässerigen Lösung Zinn und starke Salzsäure, so findet unter heftiger Erwärmung eine lebhafte Reaction statt. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, scheidet sich aus der filtrirten und stark concentrirten Flüssigkeit salzsaures Monoamidobrenzkatechin in langen, dunkel gefärbten Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure rein zu erhalten sind. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_6H_3 . NH_2 . \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + HCl.$$

Will man durch ätzende oder kohlensaure Alkalien die freie Basis ausscheiden, so oxydirt sie sich sofort an der Luft und geht mit violetter Farbe in Lösung.

Ein zweites Nitrobrenzkatechin konnte ich bis jetzt nur in geringer Menge durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Brenzkatechinlösung erhalten. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser schwer löslich und bildet gelbe, ölige Tropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE · ORSAY

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1878.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **17** und **18**.

Sachregister.

A.

Acetophenon, die Oxydation des A. im Thierkörper (Nencki) **18**, 288.

Aethyläther, neue Bildungsweise des Ae. (Greene) **18**, 208.

Aethylalkohol, Zersetzung desselben durch erhitztes Chlorzink (Greene) **17**, 352.

Aethylenalkohol, über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ae. (Reinhard, G.) **17**, 321.

Aethylenoxyd, neue Bildungsweise des Ae. (Greene) **18**, 208.

Aethylmercaptan, über die Einwirkung der Diazoverbindungen auf Ae. (Schmitt u. Mittenzwei) **18**, 192.

Anaërobiose, Experimental-Untersuchung über A. der Fäulnissbacterien (Gunning) **17**, 266.

Anthrachinon, über einige Derivate des A. (von Perger) **18**, 116.

Antimon, Atomgewicht des A. (R. Schneider) **18**, 402.

Asche, über die Zusammensetzung der A. der Gartennelke und Gartenrose (Andreasch) **18**, 204.

Atomgewicht des Antimons (R. Schneider) **18**, 402.

Atom-Volume, fortgesetzte Untersuchungen über A. organischer Verbindungen (R. Hermann) **17**, 49.

Azobenzol, über eine Darstellungsmethode des A. aus Anilin (Schmitt, R.) **18**, 195.

Azoxy-Azo- und Hydrazophenetole (Schmitt und Möhlau) **18**, 198.

B.

Bacillus subtilis, über die Zersetzung des Blutes durch B. (Kaufmann) **17**, 79.

Bemerkung zu der Notiz des Herrn Kühne: „Zur Geschichte der feuchten Gaskammern“ (Nencki) **17**, 288.

Benzoëräure, über Löslichkeit der B. in Wasser (Ost) **17**, 228.

Benzol, über die Constitution des B (Fittica) 17, 428.
Benzolsulfonsäuren, über die Einwirkung schmelzender Alkalien auf B. (Degener) 17, 394.
Blut, über die Zersetzung des B. durch Bacillus subtilis (Kaufmann) 17, 79.
Borverbindungen, Beiträge zur Kenntniss der B. (Gooneler) 18, 371.
Braunsteinbestimmungsmethode, zur Bunsen'schen (Morawski und Stingl) 18, 78.
Brommethyl und Brommethylhydrat (Merrill) 18, 293.

C.

Carbamidsulfoessigsäure, Bemerkung über die C. (Nencki) 17, 69.
Carbamidsulfoglycolsäure, Bemerkung über die C. (Nencki) 17, 69.
Carbogallussäureäther, über C. (Drechsel und Möller) 17, 163.
Carbokomensäureäther, über C. (Drechsel und Möller) 17, 163.
Chloralhydrat, über die Einwirkung von Ch. auf Rhodanammonium (Nencki und Schaffer) 18, 430.
Chlorpurpureokobaltsalze, über die Ch. (Jörgensen) 18, 209.
Chromammoniakverbindungen, zur Chemie der Ch. (Jörgensen) 18, 248.
Constitution, über die C. der isomeren Alkohole (Hermann) 17, 289.
Constitution des Benzols (Fittica) 17, 428.
Cyanide, über die Einwirkung der Kohlensäure auf einige C. (Georg Meyer) 18, 419.

D.

Dialkylsulfide, über die Oxydationsprodukte der D. und ähnlicher Verbindungen (Beckmann) 17, 439.
Diazoverbindungen, über die Einwirkung der D. auf Aethylmercaptan (Schmitt und Mittenzwei) 18, 192.
Dimethylanilin, Darstellung desselben aus Trimethylphenylammoniumjodür (Merrill) 17, 286.

E.

Eiweiss, über die Zersetzung des E. durch schmelzendes Kali (Nencki) 17, 97.
Eiweisskörper, Phenolbildung bei der Fäulniss der E. (Odermatt) 18, 249.
Eiweisssubstanz, über die E. der Kürbissamen (Barbieri) 18, 102.
Elastin, über die Fäulniss des E (Wälchli) 17, 71.
Excremente, über die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen E. (Brieger) 17, 124.

F.

Fäulniss, über den chemischen Mechanismus der F. (Nencki) 17, 105.
Fäulnissbacterien, über Anaërobiose der F. (Gunning) 17, 286.

G.

Gaskammern, zur Geschichte der feuchten G. (Kühne) 17, 240.
Gaskammern, Bemerkung zu der Notiz des Herrn Kühne: „Zur Geschichte der feuchten G." (Nencki) 17, 288.
Glaubwürdigkeit chemischer Angaben (Kolbe, H.) 17, 286.
Glycerin, das isomere Monochlorhydrin des G. (Hauriot) 18, 207.
Glycocyamin, über eine neue Synthese des G. (Nencki und Sieber) 17, 477.
Guanidin, Bildung des Melamins aus G. (Nencki) 17, 235.
Guanidinkohlensäureäther, über G. (Nencki) 17, 287.

H.

Hefe, über die chemische Zusammensetzung der H. (v. Nägeli) 17, 408.
Hydrazophenetole, über Hydr. (Schmitt und Möhlau) 18, 198.

K.

Kaliumpermanganat, über das K. und dessen Zersetzungsprodukte

bei Oxydationen (Morawski und Stingl) 18, 78.
Kennzeichnung, zur K. der modernen Chemie (Kolbe; H.) 17, 346.
Knallplatine, über K. (E. v. Meyer) 18, 305.
Kobaltammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der K. (Jörgensen) 18, 209.
Kohlensäure, ein neues Verfahren zur Bestimmung der K. in natürlichen Mineralwässern (Borchers) 17, 353.
Kritik der Rectoratsrede von Aug. Kekulé über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie (Kolbe) 17, 139.
Kürbissamen, über die Eiweisssubstanz der K. (Barbieri) 18, 102.
Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel (O. Loew) 18, 298.

L.

Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen (J. M. Eder) 17, 44.

M.

Maassanalytische Bestimmung des Mangans (Morawski u. Stingl) 18, 78.
Mangan, über die maassanalytische Bestimmung des M. (Morawski und Stingl) 18, 78.
Melamin, Bildung desselben aus Guanidin (Nencki) 17, 285.
Metajodamidobenzoëäuren, über M. (Grothe) 18, 324.
Metajodnitrobenzoëäuren, über M. (Grothe) 18, 324.
Methyltaurin und Methyltaurocyamin, über M. (E. Dittrich) 18, 63.
Milchsäuretrichloräthylidenäther, leichte Darstellung desselben (Nencki) 17, 289.
Mittheilungen, chemisch-technische (von Bibra) 17, 38.
Moderne Chemie, zur Kennzeichnung der m. Ch. (Kolbe, H.) 17, 346.
Monochlorhydrin, das isomere M. des Glycerins (Hanriot) 18, 207.
Mononitrobrenzkatechin, über M. (Benedikt) 18, 455.
Mucin, über die Fäulniss des M. (Wälchli) 17, 71.

N.

Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben des Dr. R. (Kolbe) 17, 157.
Neutralisation, über N. (Ostwald) 18, 328.
Nitrobenzoëäure, über N. (Fittica) 17, 184.

O.

Oxybenzoëäuren, über Löslichkeit der drei O. in Wasser (Ost) 17, 228.
Oxydationsprodukte, über die O. der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen (Beckmann) 17, 439.
Oxytrimesinsäure, noch ein Wort über O. (Ost) 17, 282.

P.

Phenol, Methode einer titrimetrischen Bestimmung desselben (Degener) 17, 390.
Phenol, über die Ausscheidung des dem Thierkörper zugeführten Ph. (Schaffer) 18, 282.
Phenolbildung bei der Fäulniss der Eiweisskörper (Odermatt) 18, 249.
Phenoldicarbonsäuren, noch ein Wort über Ph. (Ost) 17, 282.
Platinverbindungen, über einige neue P. (E. von Meyer) 18, 305.
Pyrotraubensäure, über Verbindungen derselben mit den Sulfiten der Alkalien und alkalischen Erden (Clewing) 17, 241.

R.

Resorcine, über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf R. (Reinhard, G.) 17, 321.
Rhodanammonium, über die Einwirkung von Chloralhydrat auf Rh. (Nencki und Schaffer) 18, 480.

S.

Säurecyamide, über einige S. (O. Mertens) 17, 1.
Salicylsäure, ist anhaltender Genuss kleiner Mengen S. der Gesundheit nachtheilig? (Kolbe, H.) 17, 347.
Schlangenbad, chemische Untersuchungen der warmen Quellen zu Sch. (Fresenius, R.) 17, 396.
Schönbornsquelle bei Kissingen, chemische Analyse der Sch. (v. Gorup-Besanez) 17, 371.
Schwefel, Auffindung und Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff gelösten S. durch Metallfärbungen (Obach) 18, 258
Selen, Auffindung und Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff gelösten S. durch Metallfärbungen (Obach) 18, 258.
Specifische Gewichte, fortgesetzte Untersuchungen über die sp. G. organischer Verbindungen (R. Hermann) 17, 49.
Sulfopropionsaures Natron, Bildung desselben (Dupré) 17, 350.
Sulfurylchlorid, über die Einwirkung von S. auf Resorcin und Aethylenalkohol (Reinhard, G.) 17, 321.
Synthese, über eine neue S. des Glycocyamins (Nencki und Sieber) 17, 477.
Synthese, die chemische S., ein chemischer Traum (H. Kolbe) 18, 482.

T.

Taurocyamin, über T. (E. Dittrich) 18, 68.
Thermochemische Untersuchungen: XXVII. die Lösungswärme der Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderer Salze 17, 165; XXVIII. über die Constitution der wasserhaltigen Salze (J. Thomsen) 18, 1.

U.

Ueberschwefelsäureanhydrid (Berthelot) 17, 48.

V.

Verbrennung, über die unvollständige V. von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen (E. von Meyer) 18, 290.
Volumchemische und optisch-chemische Studien (Ostwald) 18, 328.

W.

Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemische, über die unvollständige Verbrennung von W. (E. von Meyer) 18, 290.
Wasserstoffsuperoxyd, über die Zersetzung des W. durch Alkalien (Drechsel) 18, 303.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE CHIMIE

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'
ORSAY

Autorenregister.

A.

Andreasch, Rudolf, über die Zusammensetzung der Asche der Gartennelke und Gartenrose 18, 204.

B.

Barbieri, J., über die Eiweisssubstanz der Kürbissamen 18, 102.

Beckmann, E. O., über die Oxydationsprodukte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen 17, 439.

Benedikt, R., über Mononitrobrenzkatechin 18, 455.

Berthelot, das Ueberschwefelsäure-Anhydrid 17, 48.

v. Bibra, E., chemisch-technische Mittheilungen: Wiederherstellung alter unleserlich gewordener Schrift; das Weingrünmachen neuer Fässer; Reinigung alter Oelgemälde 17, 38.

Borchers, W., ein neues Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern 17, 353.

Brieger, C., über die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente 17, 124.

C.

Clewing, C., über Verbindungen der Pyrotraubensäure mit den Sulfiten der Alkalien und alkalischen Erden 17, 241.

Councler, C., Beiträge zur Kenntniss der Borverbindungen 18, 371.

D.

Degener, P., Methode einer titrimetrischen Bestimmung des Phenols 17, 390.

—, über die Einwirkung schmelzender Alkalien auf Benzolsulfonsäuren 17, 394.

Dittrich, Eugen, über Methyltaurin und die Bildung von Methyltaurocyamin und Taurocyamin 18, 63.

Drechsel, E., über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch die Alkalien 18, 303.

Drechsel, E. und Möller, H., über Carbokomensäure- und Carbogallussäure-Aether (vorl. Notiz) 17, 163.

Dupré, M. A., Bildung von sulfopropionsaurem Natron 17, 350.

E.

Eder, J. M., über die Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen 17, 44.

F.

Fittica, F., über Nitrobenzoësäuren 17, 184.

—, über die Constitution des Benzols 17, 428.

Fresenius, R., chemische Untersuchungen der warmen Quellen zu Schlangenbad 17, 306.

G.

Gorup-Besanez, chemische Analyse der Schönbornsquelle bei Kissingen 17, 271.

Grothe, O., über Metajodnitro- und zugehörende Metajodamidobenzoësäuren (vorl. Notiz) 18, 324.

Gunning, J. W., Experimental-Untersuchung über Anaërobiose der Fäulnissbacterien 17, 266.

H.

Hanriot, das isomere Monochlorhydrin des Glycerins 18, 207.

Hermann, R., fortgesetzte Untersuchungen über die Atomvolume und specifischen Gewichte organischer Verbindungen 17, 49.

—, fortgesetzte Untersuchungen ff.: über die Constitution der isomeren Alkohole 17, 289.

J.

Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen: I. über die Chlorpurpureokobaltsalze 18, 209.

—, Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen 18, 248.

K.

Kaufmann, C., über die Zersetzung des Blutes durch Bacillus subtilis 17, 79.

Kolbe, H., Kritik der Rectoratsrede von Aug. Kekulé: über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie 17, 139.

—, Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben des Dr. R. 17, 157.

—, Glaubwürdigkeit chemischer Angaben 17, 286.

—, zur Kennzeichnung der modernen Chemie 17, 346.

—, ist anhaltender Genuss kleiner Mengen Salicylsäure der Gesundheit nachtheilig? 17, 347.

—, die chemische Synthese, ein chemischer Traum 18, 432.

Kühne, W., zur Geschichte der leuchten Gaskammern 17, 240.

L.

Loew, Oscar, Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel 18, 298.

M.

Merrill, N. F., Darstellung von Dimethylanilin aus Trimethylphenylammoniumjodür 17, 286.

—, über Brommethyl und Brommethylhydrat 18, 293.

Mertens, O., über einige Säurecyamide 17, 1.

von Meyer, Ernst, über die unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen 18, 290.

—, über einige neue Platinverbindungen: die Knallplatine 18, 805.

Meyer, Georg, über die Einwirkung der Kohlensäure auf einige Cyamide 18, 419.

Mittenzwei, O. und Schmitt, R., s. Schmitt, R. und Mittenzwei, O.

Möhlau, R. und Schmitt, R. s. Schmitt, R. und Möhlau, R.

Möller, H. und Drechsel, E., s. Drechsel, E. und Möller, H.

Morawski, Th. u. Stingl, Joh., über das Kaliumpermanganat und dessen Zersetzungsprodukte bei Oxydationen 18, 78.

—, über eine massanalytische Bestimmung des Mangans 18, 96.

—, zur Bunsen'schen Braunsteinbestimmungsmethode 18, 101.

N.

v. Nägeli, über die chemische Zusammensetzung der Hefe 17, 403.

Nencki, M., Bemerkung über die Carbaminsulfoessigsäure (Carbaminsulfoglycolsäure) 17, 69.

—, über die Zersetzung des Eiweisses durch schmelzendes Kali 17, 97.

—, über den chemischen Mechanismus der Fäulniss 17, 105.

—, Bildung des Melamins aus Guanidin 17, 235.

—, über Guanidinkohlensäureäther 17, 287.

Nencki, M., leichte Darstellung des Milchsäuretrichloräthylidenäthers 17, 289.
—, Bemerkung zu der Notiz des Herrn Kühne: „zur Geschichte der feuchten Gaskammern" 17, 288.
—, die Oxydation des Acetophenons 18, 288.
Nencki, M., und Sieber, N., über eine neue Synthese des Glycocyamins 17, 477.
Nencki, M., und Schaffer, F., über die Einwirkung von Chloralhydrat auf Rhodanammonium 18, 480.

O.

Obach, Eugen, zur Auffindung und Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels und Selens durch Metallfärbungen 18, 258.
Odermatt, W., zur Kenntniss der Phenolbildung bei der Fäulniss der Eiweisskörper 18, 249.
Ost, H., über Löslichkeit der drei Oxybenzoësäuren und der Benzoësäure in Wasser 17, 228.
—, noch ein Wort über Phenoldicarbonsäuren und Oxytrimesinsäure 17, 282.
Ostwald, W., volumchemische und optisch-chemische Studien; 2. über Neutralisation 18, 328.

P.

von Perger, Hugo, über einige Derivate des Anthrachinons 18, 116.

R.

Reinhard, G., über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Resorcin und Aethylenalkohol 17, 321.

S.

Schaffer, Fr., über die Ausscheidung des dem Thierkörper zugeführten Phenols 18, 282.
Schaffer, F. und Nencki, M., über die Einwirkung von Chloralhydrat auf Rhodanammonium 18, 480.
Schmitt, R., über eine Darstellungsmethode des Azobenzols aus Anilin 18, 195.
Schmitt, R. und Mittenzwei, O., über die Einwirkung der Diazoverbindungen auf Aethylmercaptan 18, 192.
Schmitt, R. und Möhlau, R., über Azoxy-Azo- und Hydrazophenetole 18, 198.
Schneider, R., Bemerkungen, das Atomgewicht des Antimons betreffend 18, 402.
Sieber, N. und Nencki, M., s. Nencki und Sieber.
Stingl, Joh. und Morawski, Th., s. Morawski, Th. und Stingl, Joh.

T.

Thomsen, J., thermochemische Untersuchungen: XXVII die Lösungswärme der Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderer Salze 17, 165.
—, thermochemische Untersuchungen: XXVIII. über die Constitution der wasserhaltigen Salze 18, 1.

W.

Wälchli, G., über die Fäulniss des Elastin und Mucin 17, 71.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY