

genügenden Theorie der Oxydation keine Rede sein kann, so lange uns noch fundamentale darauf bezügliche Thatsachen unbekannt sind, weshalb im Interesse der Wissenschaft recht sehr zu wünschen ist, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr, als bisher geschehen, diesem so wichtigen Gegenstande sich zuwenden möchte.

XIX.

Ueber die Einwirkung des Platins, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums auf das Chlorwasser, die wässerigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsperoxyd und den ozonisirten Sauerstoff.

Von

Prof. Dr. Schönbein.

In einer meiner letzten der Königl. Bayer. Akademie gemachten Mittheilung ist die Angabe enthalten, dass die alkoholische Photocyaninlösung, mit nicht mehr als der nöthigen Menge Chlorwasser entfärbt, wie durch das Sonnenlicht, so auch durch den Platinmohr sofort wieder gebläut werde. Da diese Wiederfärbung auf einer Abtrennung des Chlors vom Photocyanin beruht, so könnte sie möglicher Weise dadurch bewirkt werden, dass das fein zertheilte Platin mit dem Chlor sich verbände, wie diess das Thallium, Zink, Zinnchlorür und andere chlogierige Materien thun, welche meinen früheren Angaben zufolge, die durch Chlorwasser gebleichte Photocyaninlösung wieder zu bläuen vermögen. Es könnte die besagte Bläuung aber auch davon herrühren, dass das Platin ähnlich dem Lichte wirkt, d. h. das mit dem Photocyanin vergesellschaftete Chlor bestimmte, mit dem vorhandenen Wasser in Salzsäure und Sauerstoff sich umzusetzen.

Da bekanntlich das wässerige Chlor nur äusserst langsam mit dem Platin sich verbindet, der Platinmohr aber augenblicklich die durch Chlorwasser entfärbte Photocyaninlösung zu bläuen vermag, falls darin kein überschüssiges Chlor vorhanden ist, so musste ich vermuthen, dass das Platin

diese rasche Bläuung auf die letztere Weise, d. h. durch die Umsetzung des Chlors und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff bewerkstellige und wie die nachstehenden Angaben zeigen werden, hat sich auch diese Vermuthung als vollkommen begründet erwiesen. Beim Einführen von Platinmohr in starkes Chlorwasser entwickeln sich sofort aus dieser Flüssigkeit zahlreiche Luftbläschen, welche in geeigneter Weise aufgefangen, als gewöhnliches Sauerstoffgas sich erweisen, wobei es sich von selbst versteht, dass diese Gasentbindung um so lebhafter ausfällt, je reicher das Wasser an Chlor und je grösser die Menge des damit in Berührung gesetzten Platinmohres ist. Bei einem mit 80 Grm. Chlorwasser und 5 Grm. Platinmohr angestellten Versuch erhielt ich im Laufe von 12 Stunden 15 C.C. Sauerstoffgas, welcher Angabe ich noch beifügen will, dass auch der frisch bereitete Platinschwamm eine noch merkliche Entbindung dieses Gases aus dem Chlorwasser bewirkt, obwohl eine viel schwächere als diejenige ist, welche unter sonst gleichen Umständen der Platinmohr verursacht.

Bei weitem kräftiger als das Platin wirkt das schwammförmige Ruthenium umsetzend auf das Chlorwasser ein, wie aus folgenden Angaben zu ersehen ist. Führte ich in ein mit stärkstem Chlorwasser gefülltes und in der gleichen Flüssigkeit umgestürztes Probegläschen einige kleine Stückchen sehr porösen Rutheniumschwammes ein, welche zusammen nur 0,15 Grm. wogen, so erfolgte um dieselben augenblicklich eine so lebhafte Gasentwicklung, dass die Schwammstückchen dadurch in die Höhe gehoben wurden und schon nach 10 Minuten volle 5 C.C. Sauerstoffgas entwickelt waren, wobei kaum zu bemerken nöthig sein dürfte, dass diese Gasentwicklung anfänglich am lebhaftesten sich zeigte und mit der Abnahme des in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen freien Chlors schwächer wurde.

Unter häufiger Erneuerung des Chlorwassers liess ich die gleichen Schwammstückchen 14 Tage hindurch auf diese Flüssigkeit einwirken, ohne eine Abnahme der Lebhaftigkeit der Sauerstoffentwicklung bemerken zu können, woraus wohl geschlossen werden dürfte, dass die Wirksamkeit des Ruthe-

niums gegenüber dem Chlorwasser nicht vermindert werde, wie lange man auch beide Substanzen miteinander in Berührung sein liesse. Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass das mit dem Rutheniumschwamm in Berührung stehende Chlorwasser um so saurer wird, je länger die Einwirkung des Metalls auf die genannte Flüssigkeit andauert und ebenso versteht sich von selbst, dass die unter diesen Umständen gebildete Säure nichts anderes als Salzsäure ist, in welcher kaum eine Spur von Ruthenium enthalten sein dürfte. Aus letzterem Umstande darf daher geschlossen werden, dass das genannte Metall während seiner Einwirkung auf das Chlorwasser unverändert bleibe und die unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums bewerkstelligte Umsetzung des Chlors und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff eine rein katalytische sei. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass diese umsetzende Wirksamkeit des Metalles in völliger Dunkelheit ebenso kräftig als im zerstreuten Lichte sich erweist, wie ich diess daraus schliessen konnte, dass in einem vollkommen dunklen Keller der Rutheniumschwamm aus dem Chlorwasser dieselbe Menge Sauerstoffgas entband, welche unter sonst gleichen Umständen das Metall in zerstreutem Lichte entwickelte. Diese Thatsache zeigt somit, dass das Ruthenium völlig unabhängig vom Lichte die Umsetzung des Chlors und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag, d. h. wie das Licht selbst wirkt, mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass die Wirksamkeit des Metalles diejenige des Lichtes bei weitem übertrifft, weshalb man in dieser Hinsicht das Ruthenium wirklich verdichtetes Licht nennen könnte, wie diess mein Freund Wöhler gethan als ich ihm den beschriebenen Versuch machte. Aus den voranstehenden Angaben lässt sich leicht abnehmen, dass mit Hülfe des genannten Metalles aus Chlor und Wasser auch grössere Mengen von Sauerstoffgas sich gewinnen liessen und zu diesem Behufe nichts anderes nöthig wäre, als auf eine gehörig grosse Menge des von Wasser umgebenen Rutheniumschwammes Chlor zu leiten, unter welchen Umständen dieser Körper sofort in Salzsäure und Sauerstoffgas sich umsetzen würde, an welche Darstellungsweise aus nahe liegenden Gründen sich freilich nicht

denken lässt. Glücklicherweise reichen aber nach obigen Angaben schon kleine Mengen Rutheniumschwamm hin, um dessen in theoretischer Hinsicht so merkwürdige Einwirkung auf das Chlorwasser in Vorlesungen augenfälligst zeigen zu können.

Was das Verhalten des Rhodiums zum Chlorwasser betrifft, so entbindet das Metall aus dieser Flüssigkeit ebenfalls Sauerstoffgas und zwar mit ungleich grösserer Lebhaftigkeit, als diess das Platin thut, wie daraus erhellt, dass unter sonst gleichen Umständen das Rhodium ungleich mehr O entbindet als jenes Metall. Und da das bei meinen Versuchen angewendete Rhodium ein gröbliches Pulver darstellte, während das Platin als Mohr gebraucht wurde, so darf wohl angenommen werden, dass das erstere Metall noch um Vieles wirksamer sich erwiesen hätte, wenn es eben so fein zertheilt als das Platin gewesen wäre.

Auch das pulverförmige Iridium scheint das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff umzusetzen, wie ich aus den Gasbläschen zu schliessen geneigt bin, welche sich an dem vom chlorhaltigen Wasser umgebenen Metall entwickeln. Da mir aber nur eine sehr kleine Menge von Iridium zu Gebote stand und die dadurch verursachte Gasentbindung eine äusserst schwache war, so habe ich nicht genug Gas erhalten, um über die Natur desselben entscheidende Versuche anstellen zu können, während die Menge des unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums, Rhodiums und Platins aus dem Chlorwasser entbundenen Gases mehr als hinreichte, um darin glühende Holzspähne zu entflammen u. s. w., so dass kein Zweifel darüber walten konnte, dass das erhaltene Gas Sauerstoff gewesen sei.

Es soll bei diesem Anlass nicht unerwähnt bleiben, dass ich den bei meinen Versuchen angewendeten Platinmohr der Güte des Herrn Deville, das Rhodium und Iridium derjenigen meines Freundes Wöhler verdanke und der Rutheniumschwamm mir von dem für die Wissenschaft zu früh verstorbenen Entdecker dieses Metalls, Herrn Claus, eigenhändig zugestellt wurde. Bei der Gleichheit der Wirkung, welche das Licht und die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser hervor-

bringen, liess sich vermuthen, dass diese Agentien auch in gleicher Weise zum wässerigen Brom und Jod sich verhalten würden. Bekanntlich wirkt selbst das kräftigste Sonnenlicht nur sehr langsam umsetzend auf das Brom- und Jodwasser ein, wie schon daraus zu ersehen ist, dass diese Flüssigkeiten in verschlossenen Gefässen wochenlang der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt werden können, ohne dass dadurch ihre Färbung merklich verändert oder sichtlich Sauerstoffgas entwickelt würde, während das stärkste Chlorwasser unter den gleichen Umständen so rasch in Salzsäure und Sauerstoffgas umgesetzt wird, dass letzteres in sehr merklicher Weise sich entbindet. Meine Versuche haben gezeigt, dass das Ruthenium, Rhodium, Platin, Iridium nur höchst langsam, wenn überhaupt, auf das Brom- und Jodwasser einwirken, woraus erhellt, dass auch in dieser negativen Beziehung die besagten Metalle ähnlich dem Lichte sich verhalten.

Schon lange ist bekannt, dass unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichts aus den wässrigen Lösungen der unterchlorigsaurigen Salze merkliche Mengen Sauerstoffgas entbunden werden, was selbstverständlich auf einer unter diesen Umständen ziemlich rasch erfolgenden Umsetzung dieser Salze in Chlormetalle, Chlorate und Sauerstoffgas beruht. Diese chemische Lichtwirkung liess mich vermuthen, dass auch die erwähnten Metalle eine solche Umsetzung zu bewerkstelligen vermöchten und die Ergebnisse meiner Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. Schwammförmiges Ruthenium in eine etwas concentrirte Lösung irgend eines alkalischen unterchlorigsaurigen Salzes, z. B. des Kalkhypochlorites, eingeführt, verursacht auch in vollkommenster Dunkelheit eine sehr lebhafte Gasentwicklung, welche vom gewöhnlichen Sauerstoff herrührt, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Versuche überzeugt habe.

Aehnlich dem Ruthenium, aber mit geringerer Lebhaftigkeit, wirken das Rhodium, der Platinmohr und das Iridium auf die gelösten Hypochlorite ein und so weit meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche gehen, glaube ich dar-

aus schliessen zu dürfen, dass die genannten Metalle in dem gleichen Grade die unterchlorigsauren Salze zerlegen, in welchem sie das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff umsetzen. Jedenfalls zeichnet sich in dieser Beziehung das Ruthenium durch die grösste Wirksamkeit aus, während das Iridium am schwächsten wirkt.

Wie räthselhaft dermalen nun auch noch der umsetzende Einfluss erscheinen muss, welchen die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser und die gelösten Hypochlorite ausüben, so erinnert uns diese Thatsache doch unwillkürlich an eine andere Zersetzungswirkung, welche die gleichen metallischen Körper auf das Wasserstoffsperoxyd hervorbringen und kann man kaum umhin, zu vermuthen, dass zwischen allen diesen zersetzenden Wirksamkeiten, worauf dieselben auch immer beruhen mögen, doch irgend ein Zusammenhang bestehe, d. h. dass alle die erwähnten Um- und Zersetzungen eine gemeinschaftliche Ursache haben.

Eine weitere erwähnenswerthe Aehnlichkeit der Wirksamkeit der genannten Metalle besteht auch darin, dass sie den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmen, mit dem Wasserstoff chemisch sich zu verbinden unter Umständen, unter welchen diese Elemente für sich allein vollkommen gleichgültig zu einander sich verhalten, wie auch wohl bekannt ist, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins, Rutheniums*) u. s. w. der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe noch anderer Oxydationswirkungen verursacht, welche er für sich allein nicht hervorzubringen vermöchte. Aus allen diesen Thatsachen

*) Ich benutze diese Gelegenheit zu der Bemerkung, dass ich vor einigen Jahren in Gegenwart des Herrn Claus eine Reihe von Versuchen mit dem von diesem Chemiker dargestellten Ruthenium anstellte, aus welchen hervorging, dass dasselbe in einem ausgezeichneten Grade alle die Eigenschaften besitzt, welche das Platin hinsichtlich seines Verhaltens zum Sauerstoff so merkwürdig machen: es katalysirt mit grosser Lebhaftigkeit das Wasserstoffsperoxyd, bestimmt den gewöhnlichen Sauerstoff mit dem in Weingeist gelösten Guajak die gleiche blaue Verbindung zu bilden, welche der ozonisirte Sauerstoff für sich allein hervorzubringen vermag u. s. w., so dass in diesen Beziehungen das Ruthenium als eines der wirksamsten Platinmetalle betrachtet werden darf.

erhellte, dass die besagten Metalle in ganz eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoff stehen und unter ihrem Einflusse gewisse Stoffverbindungen entweder gebildet oder zersetzt werden. So unerklärlich nun auch bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft alle diese Thatsachen und namentlich die Zersetzungswirkungen für uns sein müssen, welche die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser, die Hypochloritlösungen und das Wasserstoffsperoxyd hervorbringen, so will ich doch jetzt schon wagen, eine Vermuthung über die nächste Ursache dieser so räthselhaften Erscheinungen zu äussern, was ich sicherlich zu thun unterlassen würde, lägen mir nicht einige Thatsachen vor, von denen ich glauben möchte, dass sie den Schlüssel zur Lösung des Räthsels enthalten. Bevor ich jedoch diese Thatsachen näher bezeichne dürfte es angemessen sein, noch einige zweckdienliche Bemerkungen zu machen.

Dass der Sauerstoff sowohl in seinem freien als chemisch gebundenen Zustand in mehreren allotropen Modificationen zu bestehen vermöge und die letztern durch verschiedenartige Mittel in einander sich überführen lassen, halte ich für eine Thatsache, welche die Ergebnisse meiner vieljährigen über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen ausser Zweifel gestellt haben, wie auch daran nicht gezweifelt werden kann, dass das chemische Verhalten des Sauerstoffs zu andern Materien durch die allotropen Zustände bestimmt wird, in welchem er sich befindet. Wird der gewöhnliche Sauerstoff elektrisirt oder im feuchten Zustande der Einwirkung des Phosphors u. s. w. ausgesetzt, so erlangt er unter diesen Umständen Eigenschaften, die ihm vorher nicht zugekommen, und vermag derselbe nun namentlich Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche der gleiche Körper in seinem gewöhnlichen Zustande für sich allein nicht verursachen kann. Worauf diese merkwürdige Zustandsveränderung beruhe, darüber wage ich noch immer nicht irgendwelche Vermuthung auszusprechen; Thatsache ist aber, dass der durch irgend ein Mittel zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff unter sehr verschiedenartigen Umständen wieder in seinen gewöhnlichen Zustand der Unthätigkeit zurückgeführt werden kann.

Zu den Mitteln, welche den activen Sauerstoff seiner chemischen Wirksamkeit berauben oder desozonisiren, gehört in erster Linie die Wärme, wie daraus erhellt, dass der auf irgend eine Weise ozonisirte Sauerstoff bei einer Temperatur von 150° mit seinem eigenthümlichen Geruch auch sein oxydierendes Vermögen einbüsst. Ausser der Wärme giebt es aber auch eine ziemlich grosse Anzahl gewichtiger Agentien der verschiedensten Art, welche den ozonisirten Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in den Zustand der chemischen Unthätigkeit und Geruchlosigkeit zurückzuführen vermögen, ohne dass sie dadurch irgendwie stofflich verändert würden, und zu dieser Klasse von Körpern gehören namentlich das Ruthenium, Rhodium, Platin und Iridium. Wird in eine halblitergrosse Flasche, welche so reich an ozonisirtem Sauerstoff ist, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier augenblicklich schwarzblau sich färbt, ein halbes Gramm Platinmohr eingeführt, so braucht man das Metallpulver nur wenige Secunden lang mit dem luftigen Inhalt des Gefässes zu schütteln, um denselben seiner Fähigkeit zu berauben, das erwähnte Reagenspapier zu bläuen, welches nun vollkommen weiss bleibt, wie lange man es auch in der Flasche verweilen lässt und kaum brauche ich zu bemerken, dass unter den erwähnten Umständen auch der so charakteristische Ozongeruch verschwindet. Um durch das Platin das Ozon zu zerstören, ist aber nicht einmal das Schütteln nöthig; denn nachdem die ozonhaltige Luft der Flasche ruhig nur wenige Minuten mit dem Metallpulver in Berührung gestanden, vermag sie ebenfalls nicht mehr das Reagenspapier zu bläuen und ist dieselbe geruchlos geworden. Der gleiche Versuch lässt sich auch so anstellen, dass man ozonhaltige Luft durch eine etwas enge Röhre über Platinmohr leitet, unter welchen Umständen der ozonisirte Sauerstoff ebenso verschwindet, als ob er durch eine enge und gehörig erhitze aber leere Röhre gegangen wäre.

Da nach meinen früheren Versuchen das Platin vom ozonisirten Sauerstoff nicht im geringsten oxydirt wird, wie lange und unter welchen Umständen man auch beide Materien miteinander in Berührung stehen lassen mag, so kann das

Verschwinden des Ozons in den erwähnten Versuchen nicht durch die Annahme erklärt werden, dass dasselbe mit dem Metalle sich verbunden habe, und bleibt, wie mir scheint, nur die andere Annahme übrig, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt werde. Aehnlich dem Platinmohr wirken auch das Ruthenium, Rhodium und Iridium zerstörend auf den ozonisirten Sauerstoff ein und da aller Grund zu der Annahme vorhanden ist, dass diese drei Metalle ebenso wenig als das Platin hierbei oxydirt werden, so darf man wohl ihnen das Vermögen beimessen, den ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff unzuwandeln, auf welche Weise diess auch geschehen möge.

Diese desozonisirende Wirksamkeit des Platins, Rutheniums u. s. w. muss auffallend genug erscheinen, wenn man damit die Thatsache zusammenhält, dass unter dem Berührungseinflusse der gleichen Metalle der gewöhnliche Sauerstoff befähigt wird, eine Reihe von Oxydationen zu bewerkstelligen, denen gleich, welche das Ozon für sich allein zu Stande bringt. Ich vermag zwar diesen scheinbaren Widerspruch nicht zu lösen, da aber auch andere Agentien scheinbar einander entgegengesetzte Wirksamkeiten gegenüber dem Sauerstoff zeigen, wie z. B. das Licht, die Wärme und die Elektrizität, welche dieses Element wie zur chemischen Verbindung mit andern Substanzen anregen, so auch zum Gegentheil d. h. zur Abtrennung von einer mit ihm chemisch verbundenen Materie bestimmen können, so brauchen wir uns nicht so sehr darüber zu verwundern, wenn auch die erwähnten Metalle scheinbar einander entgegengesetzte Wirkungen auf den Sauerstoff hervorbringen.

Die Thatsache, dass die Hypochlorite, gleich dem Ozon, äusserst kräftig oxydirende Reagentien sind, berechtigt nach meinem Dafürhalten zu der Annahme, dass diese Salze ozonisirten Sauerstoff enthalten oder Ozonide seien, wie ich auch den gleichen Schluss aus der weiteren Thatsache ziehe, dass nach meinen Versuchen die Hypochlorite und Wasserstoff-superoxyd in Chlormetalle, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen, wie das freie Ozon und HO_2 in Wasser und ebenfalls gewöhnlichen Sauerstoff.

Wenn nun obigen Angaben gemäss das Platin, Ruthenium u. s. w. den freien ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff überführen, so können diese Metalle wohl das Vermögen besitzen, eine solche Zustandsveränderung auch noch im gebundenen Ozon zu bewerkstelligen und leicht sieht man ein, dass in diesem Falle das umgewandelte Element nicht mehr in seiner bisherigen Verbindung verharren könnte, sondern als gewöhnlicher Sauerstoff gasförmig ausgeschieden werden müsste

Auch darüber kann kein Zweifel walten, dass die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes in einem ungewöhnlichen d. h. thätigen Zustande sich befindet. Wird nun dieser an Wasser gebundene thätige Sauerstoff auf irgend eine Weise in gewöhnlichen übergeführt, so sind dadurch auch die Beziehungen dieses Körpers zum Wasser geändert und kann derselbe nun nicht mehr fortfahren, mit dem gleichen Wasser dasjenige zu bilden, was wir Wasserstoffsuperoxyd nennen und muss sich daher gasförmig ausscheiden. Wie die Wärme vermögen nun auch die genannten Metalle diese Zustandsveränderung des mit dem Wasser vergesellschafteten thätigen Sauerstoffes zu bewerkstelligen, weshalb sie gleich der Wärme die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds verursachen, ohne hierbei irgendwie stofflich verändert zu werden.

Was nun endlich die Umsetzung des Chlorwassers in Salzsäure und gewöhnliches Sauerstoffgas betrifft, welche durch das Ruthenium u. s. w. bewerkstelligt wird, so muss die Davy'sche Hypothese annehmen, dass die genannten Metalle das von ihr für einfach gehaltene Chlor bestimmen, mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure sich zu verbinden und der gleichzeitig entbundene Sauerstoff aus dem Wasser stamme. Betrachtet man dagegen mit Berthollet das Chlor als eine innige Verbindung der Muriumsäure mit Sauerstoff und wird ferner angenommen, dass dieser Sauerstoff im ozonisirten Zustande sich befinde, so erklärt sich die durch das Ruthenium u. s. w. bewirkte Umsetzung des Chlorwassers gerade so wie diejenige der Hypochlorite oder des Wasserstoffsuperoxydes, nämlich durch die Annahme, dass unter dem Berührungseinfluss des genannten Metalles der ozo-

nisirte Sauerstoff der oxydirten Muriumsäure in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt und diese Zustandsveränderung wesentlich noch begünstigt werde durch die grosse Neigung des vorhandenen Wassers, mit der Muriumsäure ein Hydrat (die Chlorwasserstoffsäure Davy's) zu bilden.

Welche dieser Ansichten für mich die wahrscheinlichere sei, ist nicht nöthig zu sagen, da ich mich anderwärts schon zur Genüge darüber ausgesprochen habe; nur das sei schliesslich noch bemerkt, dass nach den Ergebnissen meiner neuern Untersuchungen sowohl der freie als gebundene ozonisirte Sauerstoff bei vollständiger Abwesenheit des Wassers eben so wenig oxydirende Wirkungen auf irgend eine Materie hervorzubringen vermag, als das Chlor selbst, wie schon aus der einfachen Thatsache sich abnehmen lässt, dass vollkommen trockenes Ozon oder Chlor die gleichbeschaffenen Pflanzenfarbstoffe durchaus nicht zu bleichen vermag, über welchen Gegenstand in meiner Abhandlung „Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons“ die näheren Angaben enthalten sind.

XX.

Ueber Synthesen des Guanidins.

Von

Prof. A. W. Hofmann.

(Monatsber. d. k. Preuss. Akad. d. Wissensch. März 1866.)

Vor nahezu zwanzig Jahren habe ich bei der Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin einen Körper, das *Melanilin* *) erhalten, welcher, der Zeit nach, Ausgangspunkt einer sehr merkwürdigen Reihe von einsäurigen Triaminen geworden ist. Das Melanilin, ursprünglich als ein *Diamin*, als *Cyan-diphenyldiamin* angesprochen, lässt sich auch von 3 Mol. Ammoniak ableiten, in denen 2 At. Wasserstoff durch Phenyl vertreten sind; es stellt sich alsdann als ein *Triamin*, als *Carbodiphenyltriamin* dar, in welchem die 3 Ammoniakmole-

*) Ann. Chem. Pharm. 67, p. 129.