LXV.

Ueber die Einwirkung eines Gemenges von rauchender Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure auf organische Substanzen.

Von

August Cahours.

(*Annales de chim. et de phys.* XXV, 5.)

Ich habe in meiner Abhandlung über das salicylsaure Methyloxyd nachgewiesen, dass diese Verbindung beim Behandeln mit kleinen Mengen von rauchender Salpetersäure und dabei stattfindender Abkühlung, ein Aequivalent Wasserstoff gegen ein Aequivalent salpetrigsauren Dampf austauscht, und dadurch indigsaures Methyloxyd erzeugt, während bei Anwendung grösserer Mengen von Salpetersäure und nicht gehöriger Abkühlung, lebhaftere Einwirkung stattfindet, in Folge deren das indigsaure Methyloxyd ein halbes Aequivalent Wasserstoff verliert, welches durch ein halbes Aequivalent untersalpetersauren Dampf ersetzt wird.

Die höchst interessanten Untersuchungen von Pelouze über das Pyroxylin und die leichte Darstellung des Binitro-Benzens, nach Hoffmann's Verfahren, welchem zufolge Benzen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, veranlassten mich, salicylsaures Methyloxyd und die mit demselben isomere Anissäure, so wie andere, wohl bestimmten Reihen angehörende Verbindungen, einer gleichen Behandlung in der Erwartung zu unterwerfen, neue Verbindungen zur Vervollständigung dieser Reihen darzustellen. Und meine Erwartungen wurden nicht getäuscht, wie aus folgender Abhandlung hervorgehen wird.

Einwirkung der schwefel-salpetersauren Flüssigkeit auf salicylsaures Methyloxyd.

Wenn man salicylsaures Methyloxyd tropfenweise in ein Gemenge aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rau-

chender Schwefelsäure fallen lässt, und dabei die Flüssigkeit mit kaltem Wasser abkühlt, so erhält man eine durchsichtige, dunkelorange gelb gefärbte Flüssigkeit. Sobald sich ein zugesetzter Tropfen von salicylsaurem Methyloxyd nicht mehr auflöst, setzt man eine kleine Menge der schwefel-salpetersauren Flüssigkeit hinzu, schüttelt bis zur vollständigen Auflösung, und lässt die Substanzen einige Minuten auf einander einwirken. Verdünnt man hierauf die saure Flüssigkeit mit dem sieben- bis achtfachen Volumen Wasser, so scheidet sich eine feste, hellgelbe, schwere Substanz ab, die sich im Wasser, selbst bei 100° nicht löst und auch bei letzterer Temperatur nicht schmilzt. Dieser neue Körper löst sich kaum in kaltem Alkohol, fast gänzlich aber in siedendem, und scheidet sich aus der Lösung nach dem Erkalten fast vollständig in Gestalt von kaum gelblich gefärbten Schuppen ab, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden können.

So gereinigt erscheint diese Substanz als gelblich weisse Schuppen, deren spec. Gewicht das des Wassers übertrifft; sie schmilzt zwischen 124 und 125° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer faserigen Masse erstarrt.

Bei vorsichtigem Erhitzen in einer kleinen, verschlossenen Röhre oder in einer kleinen Retorte, verflüchtigt sich diese Substanz ganz in Form glänzender, dünner Blättchen; bei raschem Erhitzen erleidet sie vollständige Zersetzung: sie verbrennt unter Verbreitung eines dicken Rauches, und giebt einen reichlichen, kohligen Rückstand.

Mit alkalischen Basen verhält sich dieser Körper durchaus wie eine Säure; er löst sich in der Kälte in ihren Lösungen unverändert auf, wenn dieselben hinreichend verdünnt sind, und giebt beim Abdampfen krystallisirbare Salze.

Höchst concentrirte Schwefelsäure löst ihn, unter Mitwirkung gelinder Wärme auf, Wasser fällt ihn aus dieser Lösung unverändert in Form kleiner, sehr glänzender, fast farbloser Schuppen.

Wenn man, anstatt eine Temperatur von 30—40° anzuwenden, das Gemenge bis auf 75—80° erhitzt, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, es entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge; und die Flüssigkeit nimmt eine rothe Färbung an. Vermeidet man heftige Temperaturerhöhung dadurch, dass man den das Gemisch enthaltenden Kolben von Zeit zu Zeit in kaltes

Wasser taucht, so findet keine andere Erscheinung, als die der oben erwähnten Kohlensäureentwicklung statt. Durch Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit opalisirend, und beim Erkalten scheiden sich kleine, gelbe Nadeln ab, die sich sowohl in siedendem Wasser, als auch in heissem Alkohol leicht lösen, und aus diesen Lösungen nach dem Erkalten in glänzenden Nadeln sich absetzen. Wird endlich beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit dem salicylsauren Methyloxyd die Temperatur bis über 100° gesteigert, so wird die Reaction äusserst lebhaft, ausser Kohlensäure entwickelt sich viel schweflige Säure, das Gemisch schwärzt sich, und Wasser scheidet aus demselben braune, amorphe Flocken ab.

Rauchende Salpetersäure löst bei einer Temperatur von 30—40° binitro-salicylsaures Methyloxyd ohne die geringste Veränderung auf; Wasser scheidet aus dieser sauren Flüssigkeit die Verbindung mit allen ihren früheren Eigenschaften ab. Durch fortgesetztes Sieden mit Salpetersäure zersetzt sie sich, und verwandelt sich gänzlich in Pikrinsäure. Käufliche Salpetersäure verhält sich in allen Stücken, wie die rauchende.

Concentrirte und siedende Chlorwasserstoffsäure löst diese Substanz nicht besser, als reines Wasser auf.

Königswasser löst sie bei Anwendung gelinder Wärme; nach dem Erkalten setzt sich die Substanz in Gestalt feiner, weissgelblicher Nadeln ab.

Bei der Analyse gab mir die Verbindung folgende Resultate:

I. 0,702 Grm. Substanz gaben 1,161 Wasser und 1,019 Kohlensäure.

II. 0,750 Grm. derselben Substanz gaben 0,179 Wasser und 1,080 Kohlensäure.

III. 0,405 Grm. derselben Substanz gaben 39 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° Temperatur 759 Millim. Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,550 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,122 Wasser und 0,797 Kohlensäure.

V. 0,510 Grm. derselben Substanz gaben 51 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° Temperatur und 757 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

VI. 0,650 Grm. einer neuen Probe gaben 0,149 Wasser und 0,939 Kohlensäure.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	39,57	39,37	—	39,51	—	39,43
Wasserstoff	2,54	2,62	—	2,46	—	2,54
Stickstoff	—	—	11,47	—	11,76	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—

Diese Zahlen gaben die Formel:

Diese Formel verlangt:

C_{16}	1200	39,66
H_6	75	2,48
N_2	354	11,57
O_{14}	1400	46,29
	<u>3029</u>	<u>100,00.</u>

Weiter oben gab ich an, dass das binitro-salicylsaure Methyloxyd sich mit dem Kali, Natron und Ammoniak zu löslichen und krystallisirbaren Salzen verbinde, es geht aber auch Verbindungen mit dem Bleioxyd, dem Kupferoxyd und dem Silberoxyd ein; diese Verbindungen sind sehr wenig löslich und lassen sich durch doppelte Zersetzung erhalten.

Nennen wir das normale salicylsaure Methyloxyd *Gaultherinsäure*, so erhält die vorliegende Verbindung den Namen *Binitro-Gaultherinsäure*.

Binitro-gaultherinsaures Ammoniak. Dieses Salz wird durch Auflösen in der Wärme des vorhergehenden Productes in einem geringen Ueberschusse von Aetzammoniak, und Hinstellen zu langsamer Abkühlung dargestellt. Es scheidet sich aus der Lösung in gelben, durchsichtigen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem sehr leicht löslichen Nadeln ab. Eine zu der Flüssigkeit gesetzte Säure scheidet die Binitro-Gaultherinsäure unverändert ab.

Bei der Analyse gab mir die Verbindung folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,154 Wasser und 0,677 Kohlensäure.

II. 0,578 Grm. Substanz gaben 0,184 Wasser und 0,785 Kohlensäure.

III. 0,534 Grm. derselben Substanz gaben 72 Cubikcenti-

meter Stickstoff bei 11° Temperatur und 756 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.
Kohlenstoff	36,92	37,02	—	C ₁₆	1200,0
Wasserstoff	3,41	3,53	—	H ₉	112,5
Stickstoff	—	—	16,02	N ₃	525,0
Sauerstoff	—	—	—	O ₁₄	1400,0
					3237,5
					100,00.

Die rationelle Verbindung dieser Formel ist demnach:

Binitro-gaultherinsaures Silberoxyd. Diese Verbindung wird durch Mischen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer sehr verdünnten Lösung des vorhergehenden Salzes dargestellt. Sie stellt ein schön gelbes Pulver dar, das dem chromsauren Bleioxyd gleicht. Sie wird durch Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt und darauf im luftleeren Raume getrocknet.

I. 0,445 Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,139 Silber.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,062 Wasser und 0,498 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.		Theorie.
Kohlenstoff	27,15	—	C ₁₆	1200,0
Wasserstoff	1,37	—	H ₅	62,5
Silber	—	31,24	Ag	1350,0
Stickstoff	—	—	N ₂	3500,0
Sauerstoff	—	—	O ₁₁	1400,0
				4362,5
				100,00.

Binitrosalicylsäure.

Das salicylsaure Methyloxyd löst sich in einer verdünnten Kalilösung auf, und wird, wie wir weiter oben sahen, aus dieser Lösung durch eine Mineralsäure unverändert wieder abgeschieden. Wendet man anstatt der verdünnten Kalilösung eine concentrirte Lauge an, so ist der Vorgang ein ganz anderer; in diesem Falle wird das binitrosalicylsaure Methyloxyd durch wenige Minuten lang fortgesetztes Sieden zersetzt, und man erhält als Product dieser Reaction ein wenig lösliches, prächtig rothes, in sternförmigen Gruppen krystallisirtes Salz von sammtähnlichem Aussehn. Dieses Salz wird durch Behandeln mit ver-

dünnter, siedender Salpetersäure gelb gefärbt, und bei Anwendung einer hinreichenden Menge Wassers vollständig aufgelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches, schön gelbes Pulver ab, das dem chromsauren Bleioxyd ähnelt, und von mir lange Zeit als die Säure des rothen Kalisalzes, durch die Anwendung überschüssiger Salpetersäure abgeschieden, betrachtet wurde.

Das auf diese Weise erhaltene Pulver kann leicht durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt werden, da es sich in demselben nur wenig löst. Dieses nach verschiedenen Methoden erhaltene Product zeigte mir stets dieselben Eigenschaften; die Analyse der verschiedenen, auf diese Art erhaltenen Proben gab mir fortwährend übereinstimmende Resultate, obgleich dieselben in keiner Weise auf das binitrosalicylsaure Methyloxyd bezogen werden konnten; ich war deshalb gezwungen, mit der Veröffentlichung dieser Untersuchung zu warten, bis sich die Anomalien, welche diese Substanz darbot, aufhellen liessen.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff stimmten vollkommen mit der Zusammensetzung der Pikrinsäure überein, so dass ich anfänglich glaubte, dass die durch gegenseitige Einwirkung des binitrosalicylsauren Methyloxyds und des Kali's entstehende Verbindung isomer mit jener sei; ich überzeugte mich jedoch bald, dass meine Voraussetzung falsch war, denn die Stickstoffbestimmung zeigte mir, dass diese Verbindung 8 p. C. Stickstoff weniger enthielt als die Pikrinsäure; es würde auch schwierig gewesen sein, die Bildung einer mit der Pikrinsäure isomeren Verbindung unter diesen Umständen zu erklären.

Die aus den zahlreich ausgeführten und unter einander vollkommen stimmenden Analysen dieses Productes hervorgehenden Resultate zeigten zur Zusammensetzung des binitrosalicylsauren Methyloxydes, welches als Ausgangspunct diente, durchaus keine Beziehung; ich untersuchte, ob diese Substanz vielleicht nicht, wie ich annehmen zu müssen glaubte, da sie durch Behandeln des Kalisalzes mit verdünnter, siedender Salpetersäure erhalten worden war, eine freie Säure sei, sondern ob dieselbe nicht möglicher Weise Alkalien enthielte. Was mich zu letzterer Annahme bewog, war der Umstand, dass die Bichlor- und Bibromsalicylsäure mit Kali schwer lösliche Salze bildet, aus denen sich die Säure nur durch die stärksten Säuren abscheiden lässt. Die den genannten Verbin-

dungen entsprechende Binitrosalicylsäure konnte desshalb ähnliche Eigenschaften besitzen, der Versuch bestätigte meine Vermuthung. Das obenerwähnte, gelbe, krystallinische Pulver ist in der That nichts anderes als ein Kalisalz, das sich von dem rothen Salze nur dadurch unterscheidet, dass es zweimal weniger Kali enthält. Die weiter unten angeführten Analysen werden das so eben Gesagte bestätigen.

Behandelt man das rothe Salz anstatt mit verdünnter Salpetersäure mit höchst concentrirter Schwefelsäure, unter der Vorsicht, die Temperatur nicht über 50° zu steigern, so bildet sich schwefelsaures Kali und man erhält zu gleicher Zeit eine Substanz, welche durch kaltes Wasser gänzlich aus der schwefelsauren Flüssigkeit ausgeschieden wird.

Das gelbe Salz giebt bei gleicher Behandlung ein gleiches Resultat. Das Product ist in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in siedendem Wasser löslich und scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Gestalt seidenglänzender, Kaffee-ähnlicher Nadeln oder harter Prismen aus, je nachdem die Substanz durch Abkühlung oder durch freiwillige Verdunstung aus einer verdünnten Lösung herauskrystallisirt.

Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen ohne Veränderung. Mit Eisenoxydsalzen erzeugt sie eine kirschrothe Färbung, die nämlich, welche durch Indigsäure erzeugt wird, nur ist die Färbung nicht so intensiv. Concentrirte Salpetersäure wandelt sie schnell in der Siedehitze in Pikrinsäure um. Concentrirte Schwefelsäure löst sie schon bei niedriger Temperatur auf, Wasser scheidet sie aus dieser Lösung unverändert ab. Erhitzt man das Gemenge bis auf 100° so geht eine Zersetzung vor sich, und man erhält eine kohlige Substanz; zu gleicher Zeit entwickelt sich viel schweflige Säure.

Diese Säure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak schwer lösliche und krystallisirbare Salze, die meistens sehr schön gefärbt sind. Mit Bleioxyd und Silberoxyd erhält man ebenfalls sehr schwer lösliche Salze.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. einer ersten Darstellung gaben 0,083 Wasser und 0,674 Kohlensäure.

II. 0,462 Grm. derselben Substanz gaben 0,076 Wasser und 0,623 Kohlensäure.

III. 0,423 Grm. derselben Substanz gaben 43 Kubikcentim. Stickstoff bei 11° Temperatur und 761 Millimeter Barometerstand das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,495 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,084 Wasser und 0,670 Kohlensäure.

V. 0,465 Grm. derselben Substanz gaben 49 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° Temperatur und 756 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	36,78	36,72	—	36,92	—
Wasserstoff	1,84	1,81	—	1,89	—
Stickstoff	—	—	12,15	—	12,35
Sauerstoff	—	—	—	—	—

und gaben die Formel:

Die Theorie giebt:

C_{14}	1050	36,84
H_4	50	1,75
N_2	350	12,28
O_{14}	1400	49,13
	2850	100,00.

Dieses Product, dessen Formel auch durch

ausgedrückt werden könnte, unterscheidet sich von der Salicylsäure

nur dadurch, dass in letzterer zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente untersalpetersauren Dampf ersetzt worden sind. Zur Controle vorstehender Formel analysirte ich mehrere Salze dieser Säure, deren Entstehung aus dem salicylsauren Methyl-oxyd leicht dadurch erklärt wird, dass das Molekül des Methyl-oxyses durch ein Molekül Wasser ersetzt worden ist.

Die Binitrosalicylsäure bildet mit Kali zwei Salze, deren äussere Eigenschaften sehr verschieden sind; das eine derselben erscheint in Gestalt schön rother, atlasglänzender, sternförmig gruppirter Nadeln, das andere als gelbes, krystallinisches Pulver. Das erste ist ein zweibasisches, das zweite ein neutrales Salz.

Binitrosalicylsaures Kali. Rothcs Salz. Dieses Salz wird, wie Oben angegeben, erhalten, wenn man in der Siedehitze eine concentrirte Kalilösung auf binitrosalicylsaures Methyl-oxyd einwirken lässt. Die Flüssigkeit nimmt eine intensiv rothbraune Färbung an, beim Erkalten setzen sich daraus schöne, rothe, sternförmig gruppirte Nadeln ab. Das Salz wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. In so gereinigter Form erscheint es in Nadeln, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehen; die Farbe dieses Salzes ist die des zweifach-chromsauren Kalis. Auf glühenden Kohlen oder beim Erhitzen auf einem Blech detonirt es heftig. Durch fortgesetztes Sieden mit concentrirter Kalilösung scheint es vollständig zersetzt zu werden.

Dieses Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,530 Grm. einer ersten Probe gaben 0,052 Wasser und 0,509 Kohlensäure.

II. 0,488 Grm. derselben Probe gaben 0,045 Grm. Wasser und 0,466 Kohlensäure.

III. 0,502 Grm. derselben Substanz gaben 39 Kubikcentimeter Stickstoff bei einer Temperatur von 15° und 755 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,500 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,048 Wasser und 0,481 Kohlensäure.

V. 0,487 Grm. der ersteren Substanz gaben 0,269 neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,145 Grm. Kali.

VI. 0,500 Grm. der zweiten Probe gaben 0,279 neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,151 Grm. Kali.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	26,19	26,05	—	26,22	—	—
Wasserstoff	1,09	1,02	—	1,07	—	—
Stickstoff	—	—	9,05	—	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	29,36	30,02

Drückt man die Zusammensetzung des Kalisalzes durch die Formel

aus, so giebt die Berechnung

C ₁₄	1050,0	26,83
H ₃	37,5	0,95
N ₂	350,0	8,95
O ₃	1300,0	33,22
2KÖ	1180,0	30,05
	3917,5	100,00.

Gelbes binitro-salicylsaures Kali. Dieses Salz wird durch Behandeln des vorhergehenden Salzes mit überschüssiger, verdünnter und siedender Salpetersäure erhalten; die Verbindung setzt sich beim Erkalten in Gestalt eines gelben, krystallinischen, in Wasser sehr wenig löslichen, in Alkohol und Aether unlöslichen Pulvers ab. Auf glühende Kohlen gebracht, detonirte es minder stark als das rothe. Behandelt man dieses Salz mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur, die 40—50° nicht übersteigt, so löst sich die Verbindung unter vollständiger Abscheidung des Kalis auf, durch Zusatz von Wasser scheidet sich aus der Lösung die Binitrosalicylsäure in Gestalt krystallinischer Blättchen aus.

Bei der Analyse gab mir dieses Salz folgende Resultate:

I. 0,453 Grm. einer ersten Probe gaben 0,045 Wasser und 0,520 Kohlensäure.

II. 0,484 Grm. derselben Probe gaben 0,049 Wasser und 0,555 Kohlensäure.

III. 0,445 Grm. derselben Probe gaben 39 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° Temperatur und 754 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,504 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,058 Wasser und 0,578 Kohlensäure.

V. 0,500 Grm. desselben Productes gaben 45 Kubikcentimeter Stickstoff bei 18° und 761 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

VI. 0,520 Grm. einer dritten Probe gaben 0,057 Wasser und 0,600 Kohlensäure.

VII. 0,544 Grm. dieses Salze gaben 0,176 neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,095 Kali.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	31,30	31,26	—	31,27	—	31,46	—
Wasserstoff	1,10	1,12	—	1,27	—	1,21	—
Stickstoff	—	—	10,24	—	10,42	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	—	—	17,46

Drückt man die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formel

aus, so giebt die Berechnung

C_{14}	1050,0	31,58
H_3	37,5	1,13
N_2	350,0	10,53
O_{13}	1300,0	39,10
KO	590,0	17,66
	3327,5	100,00.

Binitrosalicylsaures Ammoniak. Die Binitrosalicylsäure löst sich leicht in Ammoniak auf, und setzt sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in Gestalt kleiner, gelber Nadeln ab.

Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,125 Wasser und 0,632 Kohlensäure.

II. 0,420 Grm. derselben Substanz gaben 63 Kubikcentimeter Stickstoff bei 16° Temperatur und 755 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.		Theorie.
Kohlenstoff	34,46	—	C_{14}	1050,0 34,28
Wasserstoff	2,78	—	H_7	87,5 2,85
Stickstoff	—	17,38	N_3	525,0 17,14
Sauerstoff	—	—	O_{14}	1400,0 43,73
				3062,5 100,00.

Binitrosalicylsaurer Baryt. Die Binitrosalicylsäure giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der sich in Gestalt eines orangegelben Pulvers absetzt..

Binitrosalicylsaures Natron. Dieses Salz ist weit löslicher, als das entsprechende Kalisalz, und erscheint in Gestalt gelber, atlasähnlicher Flocken.

Binitrosalicylsaures Silberoxyd. Kohlensaures Silberoxyd löst sich in einer verdünnten, erwärmten Lösung von Binitrosalicylsäure; beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich das Salz in kleinen, krystallinischen Körnern ab.

Bei der Analyse gab mir diese Salz folgende Resultate:

I. 0,552 Grm. Substanz gaben 0,057 Wasser und 0,504 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben nach dem Glühen 0,160 Grm. metallisches Silber.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.		Theorie.	
Kohlenstoff	24,89	—	C ₁₄	1050,0	25,07
Wasserstoff	1,14	—	H ₃	37,5	0,89
Silber	—	32,00	Ag	1350,0	32,24
Stickstoff	—	—	N ₃	350,0	8,36
Sauerstoff	—	—	O ₁₄	1400,0	33,44
				4187,5	100,00.

Binitrosalicyläther. Die Binitrosalicylsäure verbindet sich äusserst leicht mit dem Aethyloxyd. Zur Darstellung dieses Aethers löst man die Säure in absolutem Alkohol, und leitet durch diese Auflösung, die man bis zum Sieden erhitzt, einen Strom von trockenem, chlorwasserstoffsauerm Gase. Wenn durch gelindes Sieden das Volumen der Flüssigkeit auf die Hälfte reducirt ist, setzt man Wasser hinzu; dadurch scheidet sich ein schweres Oel ab, das bald darauf fest wird. Das Product wird zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser gewaschen und dann in siedendem Alkohol gelöst; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten und beim Abdampfen das Product in kleinen, glänzenden Tafeln aus, die dasselbe Ansehn, wie das binitrosalicylsaure Methyloxyd haben.

Diese Verbindung schmilzt bei ziemlich niedriger Temperatur, und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von fasrigem Bruche. Hatte man die Säure einige Minuten lang geschmolzen, so bleibt die Masse lange Zeit flüssig, und nimmt beim Festwerden das Ansehn eines Harzes an.

Mit Kali, Natron und Ammoniak geht dieser Körper in krystallinische Verbindungen ein, welche denen des binitrosalicylsauren Methyloxydes analog sind. Durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge zersetzt er sich, und es bildet sich von Neuem binitrosalicylsaures Kali.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate.

I. 0,544 Grm. Substanz gaben 0,157 Wasser und 0,844 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,145 Wasser und 0,772 Kohlensäure.

III. 0,488 Grm. derselben Substanz gaben 45 Kubikcentimeter Stickstoff bei 16° Temperatur und 759 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.
Kohlenstoff	42,30	42,11	—	C ₁₈	1350 42,19
Wasserstoff	3,21	3,20	—	H ₈	100 3,12
Stickstoff	—	—	10,76	N ₃	350 10,94
Sauerstoff	—	—	—	O ₁₄	1400 43,75
					3200 100,00.

Weiter oben schon gab ich an, dass, wenn das durch die Einwirkung der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf das salicylsaure Methyloxyd entstehende Product, mit siedendem Alkohol behandelt wird, sich beim Erkalten gelbe Schuppen von salicylsaurem Methyloxyd absetzen. Beim Abdampfen der Mutterlauge scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die man durch Behandeln mit kleinen Mengen von kaltem Alkohol reinigt; das binitrosalicylsaure Methyloxyd löst sich nicht merklich auf, während der andere Körper sich leicht löst und sich durch freiwilliges Verdunsten aus der Lösung in gelben, durchsichtigen Tafeln ausscheidet, welche folgende Zusammensetzung haben:

I. 0,610 Grm. Substanz gaben 0,090 Wasser und 0,740 Kohlensäure.

II. 0,518 Grm. derselben Substanz gaben 0,075 Wasser und 0,625 Kohlensäure.

III. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 64,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 754 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.
Kohlenstoff	33,07	32,91	—	C ₁₄	1200,0 33,45
Wasserstoff	1,63	1,60	—	H ₅	62,5 1,74
Stickstoff	—	—	15,19	N ₃	531,0 14,63
Sauerstoff	—	—	—	O ₁₈	1800,0 50,18
					3593,5 100,00.

Dieses Product würde also nichts Anderes sein, als das ursprüngliche salicylsaure Methyloxyd, in welchem drei Aequivalente Wasserstoff durch drei Aequivalente untersalpetersauren Dampf ersetzt worden sind; es enthält aber stets eine gewisse Menge Pikrinsäure.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf die Anissäure.

Die Anissäure löst sich bei gelinder Wärme leicht in rauchender Salpetersäure auf, Wasser fällt aus dieser sauren Flüssigkeit gelbe Flocken, welche nach dem Trocknen und Reinigen

ein Product mit allen Eigenschaften der Nitroanisylsäure geben.

Wenn man aber, anstatt auf die angegebene Weise zu verfahren, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält als Rückstand eine aus zwei verschiedenen Körpern bestehende Substanz, von denen der eine sich in Kali löst, und die Zusammensetzung der Pikrinsäure zeigt. Der zweite Körper löst sich in der alkalischen Flüssigkeit nicht, und selbst in siedendem Wasser kaum auf; er löst sich aber leicht in siedendem Alkohol und Aether, und scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten in Gestalt langer, glänzender, blassgelber, bei 85—86° schmelzender Krystalle aus. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre, sublimirt diese Verbindung in zarten Nadeln.

Bei der Analyse gab mir dieser Körper folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,135 Wasser und 0,775 Kohlensäure.

II. 0,503 Grm. desselben Productes gaben 0,139 Wasser und 0,777 Kohlensäure.

III. 0,388 Grm. derselben Substanz gaben 47 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.	
Kohlenstoff	42,27	42,13	—	C ₁₄	1050	42,35
Wasserstoff	2,99	3,06	—	H ₆	75	3,02
Stickstoff	—	—	14,24	N ₂	350	14,14
Sauerstoff	—	—	—	O ₁₀	1000	40,49
					2475	100,00

Dieser Körper hat demnach die Zusammensetzung des *Bin-
nitroanisols*, so wie alle Eigenschaften des letzteren, wie ich mich durch Vergleichung des Products mit dem durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anisöl erhaltenen überzeugte.

Durch Behandeln mit einer verdünnten und siedenden, wässrigen Kalilösung erleidet das Product keine Veränderung; concentrirte Kalilauge verändert es nur durch lange Zeit fortgesetztes Sieden. Eine weingeistige Kalilösung hingegen greift diese Substanz in der Siedehitze sehr schnell an, und giebt ein wenig lösliches, in langen, orangegelben Nadeln krystallisirendes Salz. Wenn dieses Salz mit Salpetersäure oder verdünnter Chlorwasser-

stoffsäure zersetzt wird, so erhält man eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leichter lösliche Substanz, welche sich aus den Lösungen beim Abdampfen in Gestalt röthlichgelber, länglicher Schuppen absetzt. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt bildet diese Säure lösliche, vollkommen gut krystallisirende Salze. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln von schöner, gelber Farbe.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,600 Grm. Substanz gaben 0,113 Wasser und 0,859 Kohlensäure.

II. 0,480 Grm. derselben Substanz gaben 0,098 Wasser und 0,692 Kohlensäure.

III. 0,451 Grm. derselben Substanz gaben 58 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,04	39,31	—
Wasserstoff	2,10	2,26	—
Stickstoff	—	—	15,10
Sauerstoff	—	—	—

Diese Zahlen gaben die Formel:

Die Theorie giebt:

C_{12}	900	39,13
H_4	50	2,17
N_2	350	15,21
O_{10}	1000	43,49
	<u>2300</u>	<u>100,00.</u>

Diese Formel ist demnach genau die *Nitrophenessäure* Laurent's.

Die vollkommene Isomerie des salicylsauren Methoxydes mit der Anisylsäure musste mich nothwendigerweise veranlassen, die Einwirkung der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf letzteren Körper zu untersuchen. Wie man aber sehen wird, ist die hierbei stattfindende Einwirkung eine ganz andere.

Die Anisylsäure löste sich bei gelinder Wärme in der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf, ohne letztere zu färben. Durch gelindes Erhitzen über einigen glühenden Kohlen findet eine lebhafte Reaction statt, die von starker Gasentwicklung be-

gleitet ist, das Gas hat die Eigenschaften der Kohlensäure; fährt man bei mässigem Feuer fort zu erwärmen, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, so trennt sich letztere bei ruhigem Hinstellen in zwei Schichten; die obere derselben ist von ölartigem Ansehen; sie erstarrt beim Erkalten. Um das neugebildete Product abzuscheiden, wird die saure Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer grossen Menge Wasser verdünnt, dadurch scheidet sich sogleich ein schweres Oel ab, das bald nachher zu einer festen Masse von hellgelber Farbe erstarrt. Hatte man auf einen Theil Anisylsäure funfzehn Theile salpeter-schwefelsaure Flüssigkeit, aus gleichen Gewichtstheilen bestehend, angewendet, so ist die Reaction vollständig.

Das bei dieser Reaction entstehende Product ist in Wasser vollständig unlöslich, man kann es deshalb durch wiederholte Waschungen mit siedendem Wasser vollkommen von anhängender Schwefel- und Salpetersäure befreien. Alkohol löst diesen Körper ziemlich leicht in der Wärme auf, und scheidet ihn beim Erkalten zum grössten Theile wieder ab, weit leichter löst sich diese Substanz aber in einem Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol und Aether; bei freiwilligem Verdunsten der Lösung scheidet sich aus derselben diese Substanz in Form schwach gelb gefärbter, sehr glänzender Tafeln ab. Löst man die Substanz in wasserfreiem Aether und stellt die Lösung zum langsamen Verdunsten bei Seite, so erhält man Krystalle, die braun-gelblich gefärbt sind, vielen Glanz haben, und die Gestalt rhombischer Tafeln zeigen. Diese Substanz schmilzt bei $58 - 60^{\circ}$ und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Veränderung. Concentrirte Salpetersäure löst sie in der Wärme unverändert auf, beim Erkalten scheidet sie sich aus der Lösung in Krystallen ab.

Bei der Analyse gab mir dieses Product folgende Resultate:

I. 0,600 Grm. Substanz gaben 0,115 Wasser und 0,760 Kohlensäure.

II. 0,499 Grm. derselben Substanz gaben 0,089 Wasser und 0,627 Kohlensäure.

III. 0,453 Grm. derselben Substanz gaben 66,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 765 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,555 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,103 Wasser und 0,701 Kohlensäure.

V. 0,451 Grm. derselben Substanz gaben 0,087 Wasser und 0,571 Kohlensäure.

VI. 0,336 Grm. derselben Substanz gaben 49 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 757 Millimeter Barometerstand.

VII. 0,500 Grm. derselben Probe gaben 0,097 Wasser und 0,632 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	34,54	34,19	—	34,45	34,52	—	34,47
Wasserstoff	2,12	1,97	—	2,06	2,14	—	2,15
Stickstoff	—	—	17,33	—	—	17,25	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—

und führen zu der Formel:

Die Theorie giebt:

C ₁₄	1050,0	34,56
H ₅	62,5	2,05
N ₃	531,0	17,28
O ₁₄	1400,0	46,11
	<u>3043,5</u>	<u>100,00.</u>

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung des *Trinitroanisols*. Die Formel desselben lässt sich auf folgende Weise ausdrücken:

Zum Beweise, dass das unter den erwähnten Umständen entstehende Product wirklich so constituirt sei, wie ich angegeben habe, liess ich salpeter-schwefelsaure Flüssigkeit auf reines Anisöl einwirken; ich erhielt dadurch eine Substanz, die hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften vollkommen mit der oben erhaltenen identisch war.

Beim Behandeln mit sehr verdünnter Kalilösung oder starker Ammoniakflüssigkeit löst sich das Trinitroanisöl nicht auf, und erleidet selbst durch Erwärmen bis zur Siedehitze keine Veränderung; wendet man aber Kalilösung von mittlerer Stärke an, so wird das Trinitroanisöl intensiv rothbraun gefärbt, und beim Sieden schon nach einigen Minuten zersetzt. Bei dieser Reaction bildet sich eine eigenthümliche, stickstoffhaltige Säure die mit Kali ein in Wasser kaum lösliches Salz giebt. Setzt man zum Rückstand eine solche Menge Wasser, dass das Kali-

salz in der Siedehitze vollkommen aufgelöst wird, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in langen, kastanienbraunen Nadeln ab; bei sehr langsamem Erkalten können die Nadeln eine Länge von mehreren Centimetern erlangen.

Wenn das erwähnte Kalisalz mit verdünnter gewöhnlicher Salpetersäure behandelt wird, so nimmt die Salpetersäure das Kali hinweg, während sich zu gleicher Zeit eine in der Wärme in Wasser sehr lösliche Substanz ausscheidet, welche aus ihrer Lösung sich beim Erkalten in Gestalt sehr glänzender, gelber Nadeln absetzt. Die so erhaltene Säure lässt sich leicht durch wiederholtes Waschen mit destillirtem Wasser und durch nochmaliges Umkrystallisiren reinigen. Im reinen Zustande zeigte sie folgende Eigenschaften:

Sie ist in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in siedendem löslich, und scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Alkohol und Aether lösen sie ebenfalls auf, aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich bei freiwilliger Verdunstung, in Gestalt sehr kleiner, prismatischer, glänzender und harter Krystalle aus.

Rauchende Salpetersäure löst sie leicht auf, und scheint sie selbst in der Siedehitze nicht zu verändern.

Sie löst sich ferner in sehr verdünnter, siedender Kalilauge und bildet mit dem Kali ein Salz, das sich aus der erkalteten Flüssigkeit fast vollkommen ausscheidet; sie verbindet sich gleichfalls mit dem Natron, das entstehende Salz ist aber weit löslicher, als das entsprechende Kalisalz, und erscheint in Gestalt langer, goldgelber Nadeln. Mit Ammoniak giebt diese Säure ein in orangegelben, wenig löslichen Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Strontian und mit Baryt erhält man gelbe Nadeln von seidenartigem Ansehen, welche sich schwer lösen.

Diese Säure löst gleichfalls das Silberoxyd auf; aus dieser Lösung scheidet sich bei langsamem Verdampfen das Salz in Gestalt feiner Nadeln von orangegelber Farbe aus.

Bei der Analyse gab mir das Product folgende Resultate:

I. 0,465 Grm. Substanz gaben 0,057 Wasser und 0,532 Kohlensäure.

II. 0,450 Grm. derselben Substanz gaben 0,048 Wasser und 0,519 Kohlensäure.

III. 0,397 Grm. derselben Substanz gaben 63 Kubikcenti-

meter Stickstoff bei 15° Temperatur und 755 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,353 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,045 Wasser und 0,404 Kohlensäure.

V. 0,455 Grm. derselben Substanz gaben 71 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 761 Millimeter Barometerstand, das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

VI. 0,400 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,047 Wasser und 0,459 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	31,20	31,45	—	31,21	—	31,29
Wasserstoff	1,36	1,19	—	1,40	—	1,30
Stickstoff	—	—	18,34	—	18,46	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—

und führen zu der Formel

Die Theorie giebt:

C ₁₂	900,0	31,44
H ₃	37,5	1,31
N ₃	531,0	18,34
O ₁₄	1400,0	48,91
	<u>2868,5</u>	<u>100,00</u>

Die Zusammensetzung ist also genau die der Pikrinsäure. Da sie sich aber von der genannten Säure durch die Krystallform, den Schmelzpunkt, die Löslichkeit und die äusseren Charactere einiger ihrer Salze unterscheidet, so betrachte ich dieselbe als eine mit der Pikrinsäure isomere Verbindung, für welche ich den Namen *Pikranisylsäure* vorschlage.

Behufs der Atomgewichtsbestimmung analysirte ich einige ihrer Salze.

Pikranisylsaurer Kali. Dieses Salz krystallisirt in langen, kastanienbraunen Nadeln, die, wenn dass Licht unter einem gewissen Winkel auffällt, metallischen Glanz zeigen.

I. 0,511 Grm. dieses Salzes gaben 0,167 wasserfreies, neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,090 Kali; daraus folgt für das Atomgewicht die Zahl 2759,8; die Berechnung giebt die Zahl 2750.

II. 0,650 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,212 neutrales schwefelsaures Kali, entsprechend 0,115 Kali; für das Atomgewicht der Säure folgt hieraus die Zahl 2745.

Pikranisylsaurer Baryt. Dieses Salz setzt sich bei langsamem Erkalten einer siedenden Lösung in Gestalt feiner, goldgelber Nadeln von seidenartigem Glanze und Ansehn ab.

0,625 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,244 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1598 Baryt; daraus folgt für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2765; die Berechnung giebt 2756.

Pikranisylsaures Ammoniak. Die Pikranisylsäure löst sich leicht in siedendem Ammoniak; aus dieser Lösung scheidet sich bei langsamem Erkalten das Salz in langen Nadeln aus, die zuweilen hellgelb mit einem Stich ins Orangegelbe gefärbt sind, zuweilen aber auch die schöne, rothe Färbung des zweifach-chromsauren Kalis zeigen. Eine neue Krystallisation reicht oft hin, um das Salz aus einer dieser Modificationen in die andere überzuführen.

I. 0,351 Grm. des gelben Salzes gaben 0,079 Wasser und 0,377 Kohlensäure.

II. 0,370 Grm. derselben Substanz gaben 72 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

III. 0,432 Grm. des rothen Salzes gaben 0,095 Wasser und 0,465 Kohlensäure.

IV. 0,404 Grm. desselben Productes gaben 77 Kubikcentimeter Stickstoff bei 11° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.		Theorie.
Kohlenstoff	29,30	—	29,35	—	C ₁₂	900 29,27
Wasserstoff	2,49	—	2,45	—	H ₆	75 2,43
Stickstoff	—	22,86	—	22,89	N ₄	708 22,76
Sauerstoff	—	—	—	—	O ₁₄	1400 45,54
						3083 100,00.

Obgleich die Anisylsäure, welche mit der Salicylsäure homolog ist, mehr Stabilität als letztere besitzt, so scheint sie doch der energischen Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der schwefel-salpetersauren Flüssigkeit nicht besser widerstehen zu können, als die Salicylsäure. Von einem gewissen Punkte ab wird das ursprünglich bestehende Gleichgewicht gestört, ein Theil des Kohlenstoffs erleidet eine förmliche Verbrennung und verwandelt sich in Kohlensäure, während das zurückbleibende Product, das Anisol, ein weit beständigerer Körper, für den unsalpetersauren Dampf, eine um so grössere Menge Wasserstoff

eintauscht, je länger die Einwirkung fortgesetzt wurde. Zwischen der Salicylsäure und der Anisyssäure findet der vollständigste Parallelismus statt, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Salicylreihe.

$C_{14}H_6O_6$, Salicylsäure.

$C_{14}H_6O_6 - 2CO_2 = C_{12}H_6O_2$, Phenol.

$C_{14}H_6O_6 + 2Cl = ClH + C_{14}\left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} O_9$, Chlorsalicylsäure

$C_{14}H_6O_6 + 2Br = BrH + C_{14}\left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Br \end{smallmatrix} \right\} O_6$, Bromsalicylsäure.

$C_{14}H_5O_6 + NO_5, HO = 2HO + C_{14}\left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_6$, Nitrosalicylsäure oder Indigosäure.

$C_{14}H_5O_6 + 2NO_5, HO = 2CO_2 + 4HO + C_{12}\left\{ \begin{smallmatrix} H_4 \\ (NO_4)_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$, Binitro-phenol.

$C_{14}H_6O_6 + 3NO_5, HO = 2CO_2 + 6HO + C_{12}\left\{ \begin{smallmatrix} H_3 \\ (NO_4)_3 \end{smallmatrix} \right\} O_2$, Trinitro-phenol.

Anisylreihe.

$C_{16}H_8O_6$, Anisyssäure.

$C_{16}H_8O_6 - 2CO_2 = C_{14}H_8O_2$, Anisol.

$C_{16}H_8O_6 + 2Cl = ClH + C_{16}\left\{ \begin{smallmatrix} H_7 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} O_6$, Chloranisyssäure.

$C_{16}H_8O_6 + 2Br = BrH + C_{16}\left\{ \begin{smallmatrix} H_7 \\ Br \end{smallmatrix} \right\} O_6$, Bromanisyssäure.

$C_{16}H_8O_6 + NO_5, HO = 2HO + C_{16}\left\{ \begin{smallmatrix} H_7 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_6$, Nitranisyssäure.

$C_{16}H_8O_6 + 2NO_5, HO = 2CO_2 + 4HO + C_{14}\left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ (NO_4)_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$, Binitro-anisol.

$C_{16}H_8O_6 + 3NO_5, HO = 2CO_2 + 6HO + C_{14}\left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ (NO_4)_3 \end{smallmatrix} \right\} O_2$, Trinitro-anisol.

Einwirkung der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf Benzoëssäure.

Wenn man Benzoëssäure mit concentrirter, oder besser noch, mit rauchender Salpetersäure behandelt, so tauscht diese Verbindung ein Aequivalent Wasserstoff gegen ein Aequivalent untersalpetersauren Dampf aus, und bildet die von Mulder entdeckte Nitrobenzoëssäure. Wendet man die salpeter-

schwefelsaure Flüssigkeit an, und setzt man das Sieden ungefähr eine Stunde lang fort, so gelingt es, zwei Aequivalente untersalpetersauren Dampf zweien Aequivalenten Wasserstoff zu substituiren, und eine neue Verbindung zu bilden, die ich mit dem Namen *Binitrobenzoësäure* bezeichne.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man die salpeterschwefelsaure Flüssigkeit bis auf 50—60° und bringt dann geschmolzene Benzoësäure in kleinen Portionen hinein; es findet sogleich Reaction statt, die sich durch schwache Gasentwicklung zu erkennen giebt; zu gleicher Zeit löst sich die Säure auf. Wenn die Lösung vor sich gegangen ist, erhitzt man gelinde, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, lässt erkalten, und setzt dann Wasser zu der sauren Flüssigkeit, es scheiden sich dadurch gelbliche Flocken ab, die durch's Waschen weiss werden. Wenn die Waschwässer nicht mehr sauer reagiren, presst man das feste Product zwischen Fliesspapier aus, und löst es darauf in siedendem Alkohol; aus der weingeistigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt kleiner, sehr glänzender Krystalle aus. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man diesen Körper vollkommen rein. Wurde die Einwirkung der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit nicht lange genug fortgesetzt, so ist es nöthig, den Körper von Neuem einige Zeit lang mit dieser Säure zu kochen.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint die Binitrobenzoësäure entweder in spiegelnden Schuppen, oder in glänzenden, kurzen Prismen, je nachdem man eine gesättigte, weingeistige Lösung schnell abkühlte, oder eine verdünnte, alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überliess. Diese Säure schmilzt schon bei niederer Temperatur. Bei gelindem Erhitzen sublimirt sie ohne Veränderung, und condensirt sich an den kalten Wänden des Sublimirgefässes in Gestalt feiner Nadeln. In der Kälte löst Wasser nur Spuren dieser Säure auf, in der Siedehitze löst sich etwas mehr. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sie sich in dünnen Nadeln wieder aus. Alkohol und Aether lösen sie besonders in der Wärme leicht auf.

Salpetersäure löst diese Säure in der Wärme in grosser Menge auf, aus der Lösung scheidet sie sich bei allmählichem Erkalten in kleinen, harten Krystallen aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie ebenfalls bei gelinder Wärme, und zersetzt sie bei gesteigerter Temperatur.

Die Binitrobenzoësäure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche und krystallisirbare Salze, die direct durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen erhalten werden. Mit Blei- und Silberoxyd bildet sie wenig lösliche Salze, welche man durch doppelte Zersetzung erhält.

Bei der Analyse gab mir die Binitrobenzoësäure folgende Resultate:

I. 0,556 Grm. einer ersten Probe gaben 0,102 Wasser und 0,806 Kohlensäure.

II. 0,620 Grm. derselben Probe gaben 0,117 Wasser und 0,905 Kohlensäure.

III. 0,482 Grm. derselben Substanz gaben 54 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° Temperatur und 761 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,580 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,102 Wasser und 0,842 Kohlensäure.

V. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 57 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

VI. 0,452 Grm. einer dritten Probe gaben 0,079 Wasser und 0,651 Kohlensäure.

VII. 0,500 Grm. desselben Products gaben 0,094 Wasser und 0,722 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	39,53	39,80	—	39,60	—	39,27	39,38
Wasserstoff	2,03	2,09	—	1,95	—	1,94	2,08
Stickstoff	—	—	13,22	—	13,51	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—

sie führen zu der Formel:

Die Theorie giebt:

C ₁₄	1050,0	39,56
H ₄	50,0	1,88
N ₂	354,0	13,34
O ₁₂	1200,0	45,22
	2654,0	100,00.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes der Binitrobenzoësäure stellte ich das Silbersalz durch doppelte Zersetzung, mittelst salpetersaurem Silberoxyd und binitrobenzoësaurem Ammoniak dar;

der gut ausgewaschene Niederschlag ist schön weiss; ich trocknete denselben, vor dem Lichte geschützt, im luftleeren Raume.

0,470 Grm. dieser getrockneten Verbindung gaben beim Glühen 0,159 metallisches Silber, entsprechend 0,171 Silberoxyd; daraus ergibt sich für das Atomgewicht der Binitrobenzoësäure die Zahl 2535,5.

Ein zweiter Versuch gab mir nachstehendes Resultat:

0,612 Grm. Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0,206 metallisches Silber, entsprechend 0,221 Silberoxyd; daraus ergibt sich für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2565,4.

Das Mittel aus beiden Versuchen giebt demnach 2550,4. Die Berechnung giebt die Zahl 2541,5, wenn man die wasserfreie Säure durch die Formel:

ausdrückt.

Die Säure enthält also im freien Zustande ein Aequivalent Wasser an der Stelle des Aequivalentes Silberoxyd; die Formel derselben ist mithin:

Dieses neue Product ist demnach ein Derivat von der Benzoësäure, dadurch entstanden, dass zwei Moleküle Wasserstoff der Benzoësäure durch zwei Moleküle der Verbindung NO_4 ersetzt worden sind, denn:

Um vorstehende Formel zu controliren und dieselbe auf unwiderlegbare Weise festzustellen, stellte ich das Ammoniaksalz und den Aether der Binitrobenzoësäure dar; ich analysirte beide direct durch Verbrennen mit Kupferoxyd.

Das binitrobenzoësäure Ammoniak erhielt ich durch Lösen der Säure in Ammoniak und Verdampfen der Lösung; es scheidet sich in Form sehr feiner Nadeln ab, die nach dem Trocknen einen schönen Seidenglanz zeigen. Dieses Salz löst sich besonders beim Erwärmen leicht in Wasser.

Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,574 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,163 Wasser und 0,767 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,141 Wasser und 0,672 Kohlensäure.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der salpeterschwefelsauren Flüssigkeit auf die Cuminsäure.

Die Cuminsäure löst sich unter Mitwirkung von gelinder Wärme in rauchender Salpetersäure auf; erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, so entwickeln sich rothe Dämpfe, ohne dass ausserdem eine starke Einwirkung stattfindet. Wenn man nach mehreren Minuten lang fortgesetztem Sieden das Gemenge mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein gelbes, schweres Oel ab, das bald darauf fest wird. Um dieses Product von der möglicherweise anhängenden Salpetersäure zu befreien, zerkleinert man es, wäscht dasselbe wiederholt mit destillirtem Wasser und lässt es dann aus Alkohol krystallisiren.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint das Product in weissgelben Schuppen, die sich nicht in Wasser, hingegen leicht in Alkohol und Aether lösen. Es löst sich gleichfalls leicht in Kali, Natron und Ammoniak; mit diesen Basen bildet es krystallisirbare Salze.

Bei der Analyse gab mir dieses Product folgende Resultate:

I. 0,450 Grm. Substanz gaben 0,220 Wasser und 0,946 Kohlensäure.

II. 0,504 Grm. desselben Productes gaben 29 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° Temperatur und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

III. 0,500 Grm. desselben Productes gaben 0,240 Wasser und 1,050 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	57,33	—	27,32
Wasserstoff	5,42	—	5,33
Stickstoff	—	6,79	—
Sauerstoff	—	—	—

sie führen zu der Formel:

Die Theorie giebt:

C ₂₀	1500,0	57,41
H ₁₁	137,5	5,26
N	175,0	6,69
O ₈	800,0	30,64
	2612,5	100,00.

Diese Säure, deren Formel man auch durch

ausdrücken könnte, unterscheidet sich also von der Cuminsäure dadurch, dass ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül untersalpetersauren Dampf ersetzt worden ist; ich bezeichne sie in Folge dessen mit dem Namen *Nitrocuminsäure*. Gerhardt und ich haben dieses Product schon in unserer Arbeit über das Römischkümmelöl betrachtet. Das Silbersalz stellte ich durch doppelte Zersetzung dar, indem ich salpetersaures Silberoxyd in eine Lösung von vollkommen reinem, nitrocuminsaurem Ammoniak goss. Das Salz ist blendend weiss; im leeren Raume getrocknet, hinterliess es nach dem Glühen 0,170 Grm. metallisches Silber von 0,500 Grm. angewendeter Substanz, diese Menge giebt für das Atomgewicht die Zahl 2512, bei Annahme obiger Formel würde die Berechnung 2500 geben.

Wenn man anstatt der Salpetersäure allein das Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure anwendet, so ist der Vorgang ein ganz anderer. Bringt man geschmolzene Cuminsäure in kleinen Mengen in das gelinde erhitzte Gemenge, so sieht man sie nach und nach verschwinden, ohne dass Gasentwicklung oder irgend eine heftige Reaction stattfindet. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, so entwickeln sich reichliche rothe Dämpfe, und es kommt bald ein Zeitpunkt, wo die Flüssigkeit sich plötzlich trübt; diese Trübung rührt von einer Menge sehr glänzender, krystallinischer Blättchen her. Wenn man die Trübung bemerkt, so ist die Einwirkung beendet; durch Zusatz von Schwefelsäure und Salpetersäure zur trüben Flüssigkeit wird zwar die Trübung verschwinden, dieselbe kehrt aber durch einige Zeit lang fortgesetztes Sieden von Neuem in allen Eigenschaften wieder. Nachdem dieses neue Product durch Waschen von der anhängenden Säure befreit worden ist, behandelt man dasselbe mit siedendem Alkohol; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt glänzender Schuppen aus. Aether löst es ebenfalls leicht. Rauchende Salpetersäure scheint selbst in der Siedehitze ohne alle Einwirkung zu sein. Durch Behandeln mit Aetzammoniak, so wie mit concentrirten Kali- oder Natronlösungen löst sich dieses Product weder in der Kälte noch in der Wärme auf, und scheint sich weder mit diesen Ba-

sen verbinden zu können, noch dadurch in irgend einer Weise verändert zu werden.

Bei der Analyse gab mir dieser Körper folgende Zahlen:

I. 0,556 Grm. einer ersten Probe gaben 0,202 Wasser und 0,965 Kohlensäure.

II. 0,440 Grm. desselben Productes gaben 41 Kubikcentimeter Stickstoff bei 17° Temperatur und 763 Millimeter Barometerstand.

III. 0,500 Grm. desselben Products gaben 0,178 Wasser und 0,865 Kohlensäure.

IV. 0,476 Grm. desselben Products gaben 44 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	47,33	—	47,20	—
Wasserstoff	4,03	—	3,96	—
Stickstoff	—	10,87	—	10,79
Sauerstoff	—	—	—	—

Sie stimmen mit der Formel

Die Theorie giebt:

C_{20}	1500	47,25
H_{10}	125	3,93
N_2	350	11,93
O_{11}	1200	37,79
	3175	100,00

Die Formel lässt sich auch durch:

ausdrücken; daraus geht hervor, dass sich dieses Product von der Cuminsäure nur dadurch unterscheidet, dass zwei Moleküle Wasserstoff ausgetreten, und durch zwei Aequivalente untersalpetersauren Dampf ersetzt worden sind. Demzufolge wäre es passend, dieses Product mit dem Namen *Binitrocuminsäure* zu bezeichnen, obgleich es durchaus keine sauren Eigenschaften zeigt. Es muss deshalb als eine mit der Binitrocuminsäure metamere Verbindung betrachtet werden. Es ist bekannt, dass, wenn man in einer Verbindung den Wasserstoff durch untersalpetersauren Dampf ersetzt, die sauren Eigenschaften der erhaltenen Producte immer mehr und mehr hervortreten; als Beispiel führe ich noch

die Phenissäure und Pikrinsäure an, während in dem vorliegenden Falle gerade das Gegentheil bemerkt wird.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der salpeterschwefelsauren Flüssigkeit auf das Mesitylen.

Kane wurde bekanntlich durch seine Untersuchungen über das Aceton veranlasst, diesen Körper als einen Alkohol zu betrachten, der unter dem Einfluss von Körpern, die begierig Wasser an sich ziehen, zu Wasserdampf und zu einem Kohlenwasserstoff reducirt werden kann, welcher letztere in dieser Reihe dem ölbildenden Gase entspricht; er nannte diesen Kohlenwasserstoff Mesitylen. Kane erwähnt in seiner Abhandlung über die Derivate des Acetons, dass man durch Behandeln des Mesitylens mit Salpetersäure mehrere Producte enthält, unter denen sich auch das *Mesitaldehyd* und das *Nitromesitylen* befinden. Er betrachtet diese Körper als Derivate des Mesitylens, durch Substitution des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure entstanden. Als ich Mesitylen mit rauchender Salpetersäure behandelte, erhielt ich eben so wie Kane, ein schweres Oel von braunrother Farbe, starkem und stechemdem Geruche, das nichts Bestimmtes zeigte; anders verhält es sich, wenn man die Salpetersäure durch ein Gemenge von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure ersetzt.

Bringt man z. B. eine gewisse Quantität dieses Gemenge in ein Cylinderglas, und lässt unter beständigem Umrühren tropfenweise chemisch reines Mesitylen hineinfallen, so scheidet sich bald eine weisse, feste, flockige Substanz ab, die nach dem Trocknen als eine verworrene Masse feiner Nadeln erscheint. Operirt man vorsichtig, so ist kaum eine merkliche Temperaturerhöhung zu bemerken. Wenn eine hinreichende Menge des neuen Productes gebildet worden ist, so verdünnt man die saure Flüssigkeit mit Wasser, bringt die feste Substanz auf ein Filter, und wäscht sie mit destillirtem Wasser, bis die Waschwässer nicht mehr sauer reagiren. Man trocknet darauf die Substanz durch Auspressen zwischen Fliesspapier, und behandelt sie dann mit Alkohol, der sie zwar in der Kälte nicht merklich löst, ihr aber die Substanz, welche sie gelbroth färbt, entzieht. Auf diese Weise dargestellt, ist dieses Product farblos und in feinen Nadeln krystallisirt. Um es vollkommen rein zu erhalten, kann

350 Cahours: Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure

man diesen Körper bei gelinder Wärme sublimiren; man erhält ihn so blendend weiss, in Gestalt zarter, glänzender Nadeln. Diese Verbindung lässt sich auch in deutlichen, prismatischen Nadeln erhalten, wenn man tropfenweise Mesitylen in die salpeter-schwefelsaure Flüssigkeit giesst, bis letztere anfängt, sich zu trüben, und die Flüssigkeit darauf in eine sehr feuchte Atmosphäre bringt, das Product scheidet sich alsdann sehr langsam in deutlichen Krystallen ab.

Bei der Analyse gab mir dieses Product folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,155 Wasser und 0,778 Kohlensäure.

II. 0,540 Grm. derselben Substanz gaben 0,170 Wasser und 0,837 Kohlensäure.

III. 0,416 Grm. desselben Productes gaben 58 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° Temperatur und 762 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

IV. 0,434 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,142 Wasser und 0,672 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	42,43	42,29	—	42,26
Wasserstoff	3,44	3,49	—	3,61
Stickstoff	—	—	16,55	—
Sauerstoff	—	—	—	—

sie geben die Formel:

Die Theorie giebt:

C_6	450,0	42,35
H_3	37,5	3,53
N	175,0	16,47
O_4	400,0	37,65
	<u>1062,5</u>	<u>100,00.</u>

S c h l ü s s e.

Aus vorstehenden Untersuchungen folgt, dass bei Anwendung eines Gemenges von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure:

1) die Schwefelsäure niemals, weder als solche, noch als schweflige Säure, als constituirender Bestandtheil in die neuen Verbindungen eingehe, welche durch das genannte Gemenge entstehen;

2) dass, wenn man mit gleichen Quantitäten rauchender Salpetersäure oder salpeter-schwefelsaurer Flüssigkeit arbeitet, und die Einwirkung gleiche Zeit dauern lässt, im zweiten Falle mehr Stickstoff und Sauerstoff fixirt wird, als in dem ersteren.

Es entsteht nun die Frage, auf welche Weise die Schwefelsäure in dem erwähnten Gemenge wirkt, und ob sie sich vielleicht des möglicherweise in der organischen Substanz enthaltenen Wassers bemächtigt. Die Erscheinungen sind aber dieselben, gleichviel ob man mit Producten von ternärer Zusammensetzung, die entweder Krystallwasser oder Verbindungswasser, wie die Holzfaser, Stärke, Zucker, Dextrin etc. enthalten, oder mit Kohlenwasserstoffen, wie Benzen, Benzoën, Naphthalin u. s. w. arbeitet. Dass der Stickstoff nicht als Salpetersäure, sondern als untersalpetersaurer Dampf in die Substanzen eintritt, scheint mir wenigstens bei den Kohlenwasserstoffen gewiss zu sein. Denn, lässt man rauchende Salpetersäure auf einen Kohlenwasserstoff

einwirken, so lehrt die Analyse, dass die verschiedenen, bei dieser Reaction entstehenden Producte stets durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden können:

Deshalb ist in den Verbindungen:

augenscheinlich keine Salpetersäure NO_5 enthalten. Nach Analogie können wir annehmen, dass die Nitrobenzoëssäure

und die Indigsäure (Nitrosalicylsäure)

und eine grosse Anzahl ähnlicher Verbindungen eben so zusammengesetzt sind.

In Bezug auf die Schiessbaumwolle ist es leicht möglich, dass der Vorgang ein anderer ist, und dass diese merkwürdige Verbindung Salpetersäure enthält, welche auf die Wolle auf dieselbe Weise, wie ein Farbstoff oder ein Mordant fixirt ist; jedenfalls ist es gewiss, dass diese Substanz etwas verschiedene Eigen-

schaften von den Verbindungen zeigt, in welchen man die Fixirung der Verbindung NO_4 annehmen kann.

Wenn aber bei den letzteren Verbindungen ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül NO_4 ersetzt wird, so findet natürlicherweise Wasserbildung statt, denn:

Dieses Wasser tritt also zu dem schon in der Salpetersäure enthaltenen, und strebt diese Säure zu verdünnen. Die höchst concentrirte Schwefelsäure, welche man mit der Salpetersäure mengt, würde demnach dazu dienen, dieses Wasser an sich zu ziehen, die Salpetersäure kann dann unverdünnt einwirken, so dass der nicht angewendete Theil seinerseits auf das zuerst gebildete Product einwirkt, und durch Substitution eine neue abgeleitete Verbindung erzeugt. Möglicherweise bildet sich aber auch zwischen der Salpetersäure und Schwefelsäure irgend eine eigenthümliche Verbindung, welche kräftiger einwirkt, als es die Salpetersäure allein thun würde.

Die erste Ursache dieser merkwürdigen Erscheinungen rührt jedenfalls von der Verbrennung eines Theiles des Wasserstoffs der organischen Substanz, durch eine äquivalente Menge des Sauerstoffs der Salpetersäure her; die letztere wird durch den Verlust eines Aequivalentes Sauerstoffs zu Untersalpetersäure, welche Verbindung weit stabiler ist; da diese Verbrennung auf das Gleichgewicht des Moleküls ohne Einfluss ist, so nimmt die Verbindung NO_4 die Stelle des als Wasser ausgeschiedenen Wasserstoffs ein, so dass die chemischen Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung durch das Eintreten von NO_4 an die Stelle von H modificirt werden, obgleich die mechanische Gruppierung dieselbe geblieben ist.

Diese Resultate sind völlig denen vergleichbar, welche bei der gegenseitigen Einwirkung des Chlors und der organischen Substanzen stattfinden; die hierbei stattfindende Einwirkung beruht auf der Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff, wie schon von Chevreul in einem Artikel über *Substitution* geprüft wurde, die Hupterscheinung ist demnach die Verbrennung eines Theils des Wasserstoffs der organischen Substanz durch eine äquivalente Menge Chlor: die Substitution ist nur secundäres Phaenomen.

Wie dem auch sei, so sieht man, dass ein Gemenge von

Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein schätzbares Reagens ist, wenn man ein Maximum von untersalpetersaurem Dampf NO_4 in einer organischen Substanz fixiren will. Mit Hülfe dieser Flüssigkeit gelang es Pelouze und anderen Chemikern in der neuesten Zeit merkwürdige Verbindungen darzustellen, welche für die Praxis die wichtigsten Resultate zu liefern versprechen; vermittelst dieser Flüssigkeit verschaffte ich mir neue Verbindungen als Derivate einiger Reihen, mit denen ich mich wiederholt beschäftigt hatte, und konnte auf diese Weise einige Lücken ausfüllen, was mir durch Anwendung von Salpetersäure allein nicht gelungen war: ich nenne unter diesen Reihen die Salicyl- und Anisylreihen. Ich hoffe diese Untersuchung noch fortzusetzen.

LXVI.

Laurent's und Gerhardt's stöchiometrische Bezeichnungsweise.

Von

Ch. Gerhardt.

(*Comptes rend. des travaux de chim. I. 1.*)

Ich gebe in Folgendem die hauptsächlichsten Punkte der stöchiometrischen Bezeichnungsweise, welche Laurent und ich in unserem System angenommen haben. Unsere Methode scheint uns zugleich genauer und einfacher, als die dualistische zu sein. Uebrigens werden wir sorgfältig in unseren Abhandlungen beide Bezeichnungsweisen neben einander stellen, damit der Leser beide vergleichen, und leichter der Entwicklung neuer Theorien folgen könne. Die dualistischen Formeln, nach Berzelius' Bezeichnungsweise, sind an der Einklammerung ( ) kenntlich, während die unsrigen stets auf einer Zeile allein stehen werden.

Der numerische Werth unserer Symbole ist in Bezug auf die Metalloide derselbe, wie in der Bezeichnungsweise von Berzelius, für die *Metalle* *) aber beträgt er nur die Hälfte. So

*) Ausser für Arsenik, Antimon, Wismuth und Uran, welche gleichen Werth wie bei Berzelius haben.