

Niederschlag erstand; Barytwasser wird durch gebildetes Carbonat stark getrübt, während Schwefelbarium in Lösung geht. Ferner wurde das Gas in alkoholisches Kaliumhydrat geleitet, wodurch die ganze Masse erstarrte; die Krystalle, analysirt, ergaben die Formel von  $K-C_2H_5CO_2S$ , äthylmonothiokohlensaurem Kalium.

Wenn ich nun bemerke, dass diese Resultate mit grossen Quantitäten xanthogensaurer Salze sehr oft wiederholt wurden und niemals die Körper von Zeise und Couërbe mit den obigen Formeln und den von Ihnen angegebenen Eigenschaften erhalten werden konnten, so wird es wohl nicht gewagt sein, wenn ich die Existenz derselben in Abrede stelle und das um so mehr, da auch Sacc dieselben nicht erhalten konnte.

Wenn ich aber andererseits die durch uns erhaltenen Verbindungen mit jenen vergleiche, so könnte man schliessen, dass Couërbe's Xanthurin ein Gemenge beider Schwefeläthyle, das Xanthingas aber unstreitig Kohlenoxysulfid gemengt mit etwas Mercaptan und Wasserdampf war.

In Betreff des Xanthingases muss ich die in historischer Beziehung interessante Thatsache erwähnen, dass während das Kohlenoxysulfid vor seiner Entdeckung (1867) fast immer als ein Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff betrachtet wurde, Couërbe im Jahre 1840 diese Verbindung als ein einheitliches, chemisches Individuum, freilich mit nicht richtigen Eigenschaften und Formel beschrieben hat.

Zur vollkommenen Kenntniss der aus den Xanthogenaten dargestellten Verbindungen liess ich noch das sog. Xanthelen, sowie die Destillationsprodukte des Kupfersalzes untersuchen.

### 336. Ant. Fleischer und Georg Nemes: Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg, mitgetheilt von A. Fleischer.)

(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor einem Jahre habe ich unter dem Titel „Ueber Bildung von Azoverbindungen“<sup>1)</sup> eine Notiz mitgetheilt, wonach ich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfocarbanilid Tetranitroazoxybenzol erhalten hätte. Seit jener Zeit habe ich jene Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. G. Nemes weiter fortgesetzt und will die Resultate kurz mittheilen, die ausführliche Arbeit einer späteren Publication vorbehaltend. Bei öfteren Wiederholungen obiger Versuche habe ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 992.

immer den oben beschriebenen Körper erhalten, doch trotz vielfacher Reinigungen nie vollkommen rein. Ich versuchte also anstatt Sulfo-carbanilid den Diphenylharnstoff, Carbanilid, in dieser Richtung zu untersuchen, in der Hoffnung, glattere Reaction zu erhalten. In der That ist die Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid schwächer, wie ich es schon damals <sup>1)</sup> bemerkte, das erhaltene Nitroprodukt scheinbar das nämliche. Diese Nitroverbindung wurde nun des öfteren aus einem Gemenge von Salpetersäure und Essigsäure umkrystallisirt, und so in grösseren Krystallen gewonnen.

Mehrere Analysen dieses Körpers ergaben mit Ausnahme des Stickstoffs die nämlichen Resultate wie damals; der Stickstoff wurde niedriger gefunden. <sup>2)</sup> Der Umstand, dass ich bei den reinsten Krystallen immer 38.6 pCt. oder weniger, nie aber mehr bekam, veranlasste mich, besagten Körper nicht als Nitroderivat des Diphenylharnstoffs, was wohl die allernächste Annahme gewesen wäre, sondern als das des Azoxybenzols zu betrachten.

Tetranitroazoxybenzol verlangt 37.89 pCt. C

Tetranitrodiphenylharnstoff „ 39.79 - -

Ich bekam als grössten Gehalt 38.6 - -

Da das Umkrystallisiren der Substanz mit viel Verlust verbunden ist, glaubte ich auf andere Weise entscheiden zu sollen, ob die betreffende Substanz ein Nitroderivat des Diphenylharnstoffs oder des Azoxybenzols ist. Würde nämlich die Substanz mit Wasserstoff in *statu nascendi* behandelt, so müsste sie aller Wahrscheinlichkeit nach im ersteren Falle eine sauerstoffhaltige Amidoverbindung und zwar mit unpaaren Kohlenstoffatomen liefern, im letzteren Falle aber eine sauerstofffreie Base mit paaren Kohlenstoffatomen. Nachdem also das rohe Nitroprodukt, erhalten durch Behandlung des Diphenylharnstoffs mit Salpetersäure, zuerst mit Alkohol ausgekocht worden war, ward das ungelöst Gebliebene nach dem Trocknen in Portionen zu je drei Grammen mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt. Es löste sich alles auf bis auf einen sehr geringen Rückstand. Nachdem so eine grössere Menge reducirt wurde, schied sich schon beim Erkalten ein Theil eines Zinnsalzes aus; aus dem Filtrate davon wurde durch öfteres Abdampfen das übrige Salz gewonnen. Durch mehrfaches Auflösen dieser Salze wurde eine gut krystallisirende Zinnverbindung, dann ein zinnfreies salzsaures Salz, schliesslich reines Zinnchlorür erhalten.

Die gut stimmenden Analysen des Zinnsalzes ergaben, dass es die Doppelverbindung von salzsaurem Diamidodiphenylharnstoff mit Zinnchlorür ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 993.

<sup>2)</sup> In der Formel und berechneten Zusammensetzung des „Tetranitroazoxybenzols“ Jahrg. IX, S. 993 ist ein Fehler enthalten. Das Molekulargewicht desselben ist um 2 grösser zu nehmen.

		Berechnet für
Gefunden:		$\begin{array}{c} \text{NH C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{NH C}_6\text{H}_4 \end{array} [\text{NH}_2]_2, 2\text{H Cl} + \text{Sn Cl}_2$
C	30.15	30.95
H	3.94	3.17
N	11.25	11.11
Cl	28.83	28.17
Sn	23.53	23.41
O	—	3.17.

Dieses Zinnsalz wurde in Wasser aufgelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt und lieferte die freie Base, welche gereinigt, als Diamidodiphenylharnstoff erkannt wurde:

		Berechnet für
Gefunden.		$\begin{array}{c} \text{NH C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{NH C}_6\text{H}_4 \end{array} [\text{NH}_2]_2.$
C	36.96	64.46
H	5.08	5.77
N	23.12	23.14
O	—	—

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie auch in Alkohol leicht löslich; aus letzterem umkrystallisirt, stellt sie perlmutterglänzende Blättchen dar, die beim Erhitzen sublimiren.

Nach diesen Resultaten wäre nun die ursprüngliche Nitroverbindung Tetranitrodiphenylharnstoff und nicht Tetranitroazoxybenzol, wie ich es zuerst vermuthete. Bemerkenswerth ist, dass bei der Amidirung derselben zwei Nitro- resp. Amidogruppen abgespalten werden, da nur eine Diamidoverbindung entsteht.

Wie oben erwähnt, entsteht neben dem Zinnsalze eine zinnfreie salzsaure Verbindung; diese in Wasser leicht lösliche, krystallisirende Verbindung ergab bei der Analyse Zahlen, die mit der Zusammensetzung des salzsauren Phenylendiamins nahe übereinstimmen:

		Berechnet für
Gefunden.		$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH}_2 \end{array} 2\text{H Cl}.$
C	38.73	39.77
H	5.19	5.52
N	14.90	15.46
Cl	38.94	39.22.

Diese Verbindung nimmt besonders leicht in Lösung oder beim Abdampfen eine dunkle Färbung an; mit Eisenchlorid wird sie violett. Zur Sicherheit wurde aus der salzsauren Verbindung mittelst kohlen-saurem Kali und Aether die freie Base abgeschieden. Dieser dunkel-farbige, in Wasser leicht lösliche Körper wurde nach dem Trocknen aus engen Glasröhrchen abdestillirt, wodurch er zu einer farblosen

krystallinischen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt bei  $139^{\circ}$  gefunden wurde. Paraphenylendiamin schmilzt bei  $140^{\circ}$ .

Wenn durch den Nachweis des Diamidodiphenylharnstoffs die ursprüngliche Nitroverbindung als ein Derivat des Carbanilids angesprochen wurde, so muss jetzt bei der Constatirung des Phenylendiamins einstweilen noch dahingestellt gelassen werden, ob denn doch nicht ein Theil desselben vielleicht eine Nitroazoxybenzolverbindung ist, da wohl die Bildung des Phenylendiamins aus letzterer leichter, weniger aber aus Nitrocarbanilid verständlich wird.

Die Darstellung der reinen Nitroverbindung sowie die Erforschung der Phenylendiaminbildung bei dem Amidirungsprocesse werden den Gegenstand einer anderen Mittheilung machen, wo ich auch über die schon (l. c.) angezeigte Einwirkung der Salpetersäure auf Oxanilid berichten werde.

**337. A. Schuller u. V. Wartha: Calorimetrische Untersuchungen.**  
(Vorgetr. in d. Sitzung d. ungar. Akademie d. Wissensch., am 11. Juni 1877.)  
(Eingegangen am 18. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Im Jahrgang VIII, S. 1011 dieser Berichte haben wir eine Notiz über die Construction eines Eiscalorimeters mitgetheilt, das sich von dem Bunsen'schen Skalenapparat hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass das bei den Versuchen eingesogene Quecksilber gewogen wird, wodurch es möglich ist, grössere, beliebige Mengen der zu untersuchenden Körper anzuwenden, und zugleich den störenden Einfluss der Capillarität zu beseitigen.

In unserer damaligen Mittheilung erwähnten wir kurz, dass der Einfluss des Druckes auf die Angaben des Calorimeters durch einen eigenen Versuch festgestellt wurde, und dass wir uns des Gewichtscalorimeters zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs bedienen werden.

Seitdem haben wir den ersten Theil unserer Arbeit, nämlich die genaue Bestimmung des Wasserwerthes, sowie der Energiedifferenz des Knallgases definitiv vollendet, und legen hiermit auszugsweise die Hauptresultate unserer Untersuchungen vor. Die ausführlichen Tabellen und Berechnungen, sowie Details über die seitdem verbesserte Construction des Calorimeters und des Thermostaten bilden den Gegenstand einer grösseren Publication.

### I. Die Wahl und Bestimmung der Einheit.

Die heutzutage gebräuchliche Einheit d. b. diejenige Wärmemenge, welche zur Erwärmung der Gewichtseinheit des Wassers von  $0^{\circ}$  bis  $1^{\circ}$  C. nöthig ist, ist rein theoretischer Natur. Sie kann nur indirect aus einer Reihe von Versuchen festgestellt werden und erfordert