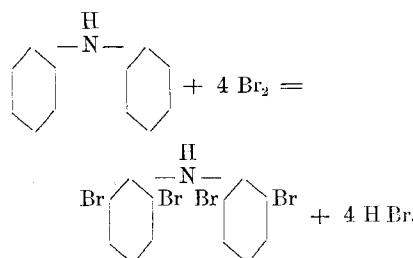


## Zur Kenntniss des Carbazols.

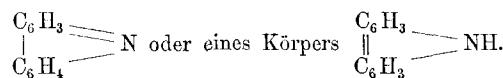
Von Wilhelm Vaubel.

Bei Gelegenheit einer umfassenderen Untersuchung über das Verhalten von Verbindungen, bei denen mehrere Kerne unter besonderen Bedingungen vereinigt sind, habe ich mich veranlasst gesehen, das Verhalten des Carbazols,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \longrightarrow \text{NH}$ , gegen nascenten Brom zu untersuchen. Diphenylamin,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \text{NH}$ , mit dem wir das Carbazol am ersten vergleichen können, nimmt nach früheren Untersuchungen vier Atome Brom, wahrscheinlich in die o-Stellungen zur Imidgruppe, auf nach der Gleichung:



Man hätte erwarten sollen, dass sich das Carbazol ähnlich verhalten würde, und dem entsprechend, da die Bindung der beiden Phenylgruppen in o-Stellung zur Amidogruppe erfolgt ist, sollten entweder 2 Atome Brom in die noch freien o-Stellungen sowie unter Umständen vielleicht noch zwei Atome Brom in die p-Stellungen eintreten.

Man erhält nun je nach der Abänderung der Bedingungen verschiedenartige Resultate, die jedoch in allen Fällen eine gewisse Übereinstimmung zeigen, und diese beruht in dem Verbrauche einer gewissen Menge von Brom zur Oxydation, wobei dann gleichzeitig eine Substitution stattfindet. Da Carbazol nach den Untersuchungen von Graebe<sup>1)</sup> mit Salpetersäure eine grüne Färbung in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt, Acetylcarbazol aber nach den Beobachtungen von Graebe und Glaser<sup>2)</sup> dies nicht mehr thut, so darf für die nur noch eine geringe oder gar keine Grünfärbung mehr liefernden Bromcarbazole angenommen werden, dass entweder ein Bromatom an die Stelle des Imidwasserstoffs getreten ist, oder aber, und hierfür spricht der Verbrauch von 1 Mol. Brom pro 1 Molekul Carbazol zur Oxydation, dass der Wasserstoff der Imidgruppe gleichzeitig mit dem eines Kohlenstoffatoms abgespalten wurde unter Bildung eines Körpers



Neben dieser Oxydation verläuft dann auch noch die Substitution des Broms je nach Art der Bromirung.

Löst man das Carbazol in Eisessig, giebt hierzu Salzsäure und Bromkaliumlösung, so werden beim Zusetzen von Kaliumbromatlösung bis zur ersten, längere Zeit bleibenden Bromreaction so viel Cubikcentimeter verbraucht, wie bei der Bildung eines Dibromids zu erwarten gewesen wäre. Der erhaltene Körper enthält jedoch Brom:

Gefunden:	Berechnet für
$\text{C}_6\text{H}_3 \text{ Br}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \longrightarrow \text{NH}$ :
31,12%	32,5%

Somit lag trotz der doppelt so grossen Menge an verbrauchtem Brom nur ein Monobromid vor.

Das betreffende Bromid zeigte einen Schmelzpunkt von  $197,5^\circ$  und besass einen eigenartigen Geruch. In conc. Schwefelsäure gab es nur noch eine ganz geringe Grünfärbung bei Zusatz von Salpetersäure.

In der Litteratur<sup>3)</sup> ist ein 3-Bromcarbazol beschrieben, das den Schmelzpunkt  $199^\circ$  besitzt. Dasselbe ist jedoch aus Acetyl bromcarbazol mit alkoholischem Kali dargestellt worden. Sollte es identisch mit dem von mir dargestellten sein, so müsste die Constitution der in Formel II gegebenen entsprechen.

Bei der nach meiner Methode ausgeführten Bromirung geht nach der Bildung des Monobromids, also nachdem zwei Moleküle Brom verbraucht worden sind, die weitere Bromaufnahme nur noch sehr langsam vor sich. Schliesslich stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, und zwar bei dem Punkte, bei welchem drei Moleküle Brom verbraucht worden sind. Der Bromgehalt des ausgeschiedenen Bromids entsprach nahezu dem eines Dibromids.

Gefunden:	Berechnet für Dibromid:
50,99%	49,35%

Der Schmelzpunkt des Dibromids liegt bei  $170,5^\circ$ . Demgemäss scheint dieser Körper nicht absolut rein zu sein, wofür ja auch der Bromgehalt spricht. Der Schmelzpunkt des in der Litteratur<sup>4)</sup> beschriebenen 3,6-Dibromids liegt bei  $212^\circ$ . Ausserdem sind noch ein Penta- und ein Heptabromid vom Schmp. 273 und über  $330^\circ$  bekannt.

<sup>1)</sup> Graebe, Liebig's Ann. **202**, 19, 1880.  
Vgl. auch Suida, Ber. **12**, 1403, 1879.

<sup>2)</sup> Graebe u. Glaser, Liebig's Ann. **163**, 351.

<sup>3)</sup> Ciamician u. Silber, Gazz. chimie. ital.

**12**, 276, 1882.

<sup>4)</sup> Mazzara u. Leonard, Gazz. chimie. ital.  
**25**, (2) 573, 1895.

Bei der Bromirung in Benzol- und Ätherlösung werden direct verbraucht  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Brom auf ein Molekül Carbazol. Trotzdem ist der Bromgehalt des entstandenen Körpers noch nicht der eines Monobromids gewesen. Der Mehrverbrauch an Brom erklärt sich aber wahrscheinlich theilweise aus der Wirkung desselben auf den Äther.

Zur Gehaltsbestimmung des Carbazols würde ich am ehesten die Methode der Titration in Eisessiglösung bis zur erstmalig eintretenden, längere Zeit bleibenden Brom-reaction empfehlen. Alsdann ist jedoch zu beachten, dass hierbei zwei Moleküle Brom für ein Molekül Carbazol verbraucht werden, trotzdem nur ein Monobromid entsteht.

Darmstadt, Technische Hochschule.

### Rhodankalium als Indicator bei der Reduction von Eisenoxyd- zu Oxydulverbindungen.

Von Dr. A. Ebeling-Hannover.

In Heft 25 dieser Zeitschrift unterwirft J. Volhard meine Mittheilung in Heft 23 unter obigem Titel einer Kritik und kommt zu dem Schlusse, dass sich gegen meinen Vorschlag schwere Bedenken geltend machen. Diese Bedenken, die sich nach Ansicht Volhard's gegen meinen Vorschlag erheben, dass nämlich die Rhodanwasserstoffsäure: 1. durch Permanganat oxydiert und 2. durch nascenten Wasserstoff reducirt wird, kamen auch mir, bevor ich nach meiner Methode gearbeitet und gefunden hatte, dass in der Praxis obige Bedenken sich als nicht so schwer erweisen. Falls man allerdings grössere

Mengen Rhodankalium als vorgeschrieben (ich hätte in meiner Mittheilung, statt einen Zusatz von 1 oder 2 Tropfen anzugeben, besser höchstens 1 oder 2 Tropfen schreiben sollen) in Anwendung bringt, dann muss man zu vollständig unrichtigen Resultaten kommen. Nach meinen Beobachtungen vollzieht sich die Reduction des Rhodans durch Wasserstoff so außerordentlich langsam, dass selbst bei Zusatz nur eines Tropfens Rhodankaliumlösung sich noch immer am Schluss der Reduction geringe Mengen Rhodan vorfinden, die bei der Titration aber höchstens ein Mehr von 0,4 ccm Permanganat, meistens jedoch nur 0,1 und 0,2 ccm ausmachten. Dieser geringe Mehrverbrauch von Permanganat und selbstverständlich auch der etwas höher gefundene Gehalt an Eisen fällt meiner Ansicht nach bei den sonstigen kleinen Fehlern, welche die titrimetrische Eisenbestimmung mit sich bringt, nicht schwer ins Gewicht, und habe ich auch bei der Controllirung meiner Methode durch die gewichtsanalytische Eisenbestimmung recht befriedigende Resultate bekommen.

Allerdings ruft bei sehr stark verdünnten Lösungen von Eisenoxydsalzen die angegebene Menge Rhodankalium gerade keine tiefrothe Färbung hervor, aber ich habe mich in diesem Falle auch mit der weniger deutlichen Färbung, die immer aber noch durch Unterlegen von weissem Papier zu erkennen war, zufrieden gegeben, und geht die Reduction bei geringen Mengen Eisenoxyd auch ja so schnell, dass nach Verschwinden der schwachen Färbung auch regelmässig die Reaction beendet war.

Bei Eisenbestimmungen, bei denen es nicht gerade auf minutiöse Genauigkeit ankommt, wird man daher bei richtiger Befolgung der Vorschrift nach dieser Methode recht brauchbare Resultate erzielen und für Jemand, der häufig eine grosse Anzahl solcher Bestimmungen zu machen hat, wird dieselbe eine bedeutende Erleichterung der Arbeit sein.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Elektrolytische Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. (No. 121932. Vom 4. April 1900 ab. Henri Albert Cohu in Paris und Edmund Geisenberger in Chêne-Bourg (Schweiz.)

Bei der üblichen Herstellung von Chlor und Alkali mittels Elektrolyse von Alkalichlorid begegnet man zwei Hauptübelständen, nämlich: 1. Anwendung von Diaphragmen, die wenig dauerhaft sind, 2. Trennung des erzeugten Alkalies von der Alkalichlorid enthaltenden Lösung. Vorliegende Erfindung soll diese Übelstände und gleichzeitig die Abnutzung der positiven Elektroden verhindern, da die Hauptursachen dieser Abnutzung von der Bildung von Alkalihypochlorit in der Lösung herrühren. Es wird gemäss vorliegender Erfindung die Elektrolyse derart ausge-

führt, dass sich das gebildete Alkali nicht mit der Lösung und dem erzeugten Chlor vermischen kann, da es aus der Alkalichloridlösung alsbald in fester Form abgeschieden wird.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Elektrolyse unter einer derart starken Abkühlung der Alkalichloridlösung, welche mit einer leichten und indifferenten Substanz, wie Naphta, bedeckt sein kann, ausführt, dass das entstandene Ätzalkali sofort in fester Form ausgeschieden wird, und das feste Ätzalkali von der Lösung trennt, zum Zwecke, eine Vermischung des Ätzalkalis mit der Alkalichloridlösung und dem entwickelten Chlor zu verhindern. 2. Apparat (Fig. 1 u. 2) zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, besitzend im Wesentlichen aus einem in einem Kühlraum um zwei hohle Zapfen drehbaren, mit einem Kratzmesser (o) oder dergl. versehenen und als Kathode dienenden Cylinder (a), in welchem