

und Phosphorsuperchlorid die Constitution dieses Körpers weiter aufzuklären.

Bei Behandlung mit reducirenden Agentien erhält man aus der Rufigallussäure Reductionsprodukte, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Auf diese Weise zum Alizarin zu gelangen ist mir bisher nicht gelungen.

Diese Art der Synthese wird voraussichtlich die Ueberführung mancher anderen Benzolderivate in die Anthracengruppe ermöglichen, und nach vollständiger Aufklärung der Reaction dürfte sich vielleicht auch hier ein Weg zur synthetischen Herstellung des Alizarins ergeben. Ob in ähnlicher Weise glatte Uebergänge aus der fetten Reihe in die aromatische bewerkstelligt werden können, beabsichtige ich demnächst festzustellen. —

Auch über die Entstehung der Farbstoffe in den Pflanzen dürfte diese Reaction interessante Aufschlüsse geben. — Die Gerbsäuren, die häufig Begleiter der Farbstoffe sind, spielen vielleicht bei Bildung derselben eine wichtige Rolle. — Auch die Protocatechusäure, die als Spaltungsprodukt vieler Farbstoffe gefunden worden ist, ist vielleicht ähnlicher Reaktionen fähig, wie die Gallussäure.

198. L. Carius: Ueber Elementaranalyse.

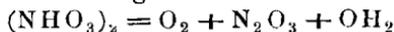
(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg; eingegangen am 4. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von mir vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Elemente organischer Körper ausser C, H, N und O wird vorzüglich dadurch charakterisirt, dass die Oxydation der Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr geschieht, durch welches Verfahren im Allgemeinen eine weit grössere Sicherheit erreicht werden muss, wie sie andere Methoden bieten können. Als Oxydationsmittel wird eine saure vergasbare Flüssigkeit, wie leicht einzusehen, die grösseren Vortheile bieten; ich wandte vorzugsweise Salpetersäure von 25 bis 60 pCt. Gehalt an, habe aber schon bei der ersten Mittheilung*) hervorgehoben, dass dadurch manche Körper, vorzüglich die Sulfonsäuren, $C_2H_5HSO_3$ etc., nicht oder schwer vollkommen oxydirt werden, wesshalb ich denn auch verschiedene Abänderungen der Methode für solche Fälle vorschlug**). Leider aber beeinträchtigen diese Abänderungen die ursprüngliche Einfachheit der Methode, und ich habe daher diese auf anderem Wege wieder zu erreichen gesucht. Letzteres scheint mir jetzt vollständig gelungen zu sein.

*) Liebig's Annalen 116, 1.

***) Liebig's Annalen 136, 129. — Auch beruht der von andern Chemikern mehrfach ausgesprochene Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode in gewissen Fällen wohl nur auf der Vernachlässigung solcher Abänderungen.

Als Oxydationsmittel benutze ich jetzt Salpetersäurehydrat (1.5 spec. Gew.) bei 200^o bis 320^o Temperatur, wo dasselbe schon für sich eine weitgehende Zersetzung in Sauerstoff, Wasser und Salpetrigsäureanhydrid erleidet. Diese Salpetersäure erhält man leicht völlig rein aus der käuflichen, „reinen, rothen, rauchenden Salpetersäure von 1.51 spec. Gewichts“ durch gelindes Erwärmen im offenen Kolben. Erhitzt man dasselbe für sich in zugeschmolzenen Glasröhren auf die Temperaturen von 150^o, 200^o, 250^o und ungefähr 300^o und 350^o *), so ist nach dem jedesmaligen Erkalten immer eine rothgelbe Flüssigkeit entstanden, und beim Oeffnen des Rohres entweicht Sauerstoff und Salpetrigsäure-Gas; die Quantität dieser Gase ist aber erst sehr erheblich, wenn die Temperatur über 250^o gesteigert war, in welchem Falle die Gase sehr heftig entweichen, und der Rückstand so reich an salpetriger Säure ist, dass er sich mit wenig Wasser intensiv blaugrün färbt, und bei weiterem Zusatz reichlich Stickoxydgas entwickelt. Bei diesen Versuchen wurde das Rohr nur dann zerschmettert, wenn dessen Inhalt gegenüber der Menge der angewendeten Salpetersäure zu klein und die Temperatur dennoch auf 350^o gesteigert war. Dieses Verhalten macht es höchst wahrscheinlich, dass die Salpetersäure von 250^o an eingehender, und von 300^o bis 350^o oder darüber ganz vollständig in bekannter Weise



zerlegt wird. Setzt man dies voraus, so werden sich aus 4 Volumen Salpetersäuregas 6 Volumen Gasmenge erzeugen; wären dann z. B. 6.3 Grm. Salpetersäure in einem Rohre von 50 Cubikcent. Inhalt eingeschlossen, so würde, ganz abgesehen von der bedeutenden Steigerung des Druckes durch die Ausdehnung der Gase, bei der hohen Temperatur der enorme Druck von etwa 66.9 Atm. in dem Rohre herrschen, dem, durch die hohe Temperatur gesteigert, wohl kaum ein Glasrohr von den Dimensionen, wie ich sie verwende (Verbrennungsrohr von 13 bis 14^{mm} innerem Durchmesser und 1.5 bis 2^{mm} Glasstärke), widerstehen würde. Wenn 2.1 oder 4.2 Grm. Salpetersäure in Röhren von 45 bis 50 Cubikc. Inhalt erhitzt wurden, wo dann der Druck in der genannten Weise auf 22.3 bis 44.6 Atm. zu schätzen wäre, explodirten die Röhren bei 320 bis 350^o nie. — In diesen Verhältnissen des in dem erhitzten Rohre herrschenden Druckes wird durch die gleichzeitig stattfindende Oxydation einer organischen Substanz zu Kohlensäure, Wasser etc. wohl eine Steigerung eintreten, die aber im Allgemeinen keine hier wesentliche Höhe erreicht. In der That habe ich bei keinem der bisherigen zahlreichen Oxydations-

*) Alle hier und im Folgenden gemachten Temperatur-Angaben sind nur auf 5 bis 10^o genau. Die Versuchsrohre wurden in gezogenen eisernen Röhren, die horizontal im eisernen Luftbade liegen, erhitzt, während sich das Thermometer in einem besondern Eisenrohr eingeschaltet findet.

versuche organischer Substanzen, wenn das Verhältniss von höchstens 4 Grm. Salpetersäure auf einen Inhalt des Rohres von nahe 50 Cubikc. eingehalten wurde, eine Explosion gehabt, selbst nicht bei 320° Bei der wirklichen Ausführung der Analysen gestaltet sich dies Verhältniss noch günstiger, da die höchste erforderliche Temperatur 300° zu sein scheint, wobei die Zersetzung der Salpetersäure selbst noch weit geringer ist, als bei 350°.

Ich wünsche sehr, die Zersetzung der Salpetersäure in hoher Temperatur eingehender zu verfolgen, und hebe hier nur noch hervor, dass bei den genannten Versuchen der hohe Druck auch wohl die Reaction beeinflussen kann, und dass beim Erkalten ein grosser Theil derentstandenen Zersetzungsproducte wieder Salpetersäure bilden werden.

Oxydations-Versuche. Um diese in allen Fällen ohne Gefahr einer Explosion anstellen zu können, darf das oben angedeutete Verhältniss der Salpetersäure zum Inhalte des Rohres, 4 Grm. auf gegen 50 Cubikc., nicht überschritten werden. Die mit sehr verschiedenen Körpern angestellten Versuche haben nun gezeigt, dass die Oxydation in allen Fällen vollständig stattfand, wenn die 1.5 bis 2fache der der Rechnung nach erforderlichen Menge Salpetersäure angewandt wurde. Ferner wurde festgestellt, dass eine grössere Menge Salpetersäure keinerlei Vortheile bewirkt, dass die Temperatur und Zeitdauer der Erhitzung dieselben sein müssen, wie bei der genannten geringern Menge, und dass ein solcher Ueberschuss also nur nachtheilig sein kann. Darnach ist die Menge der erforderlichen Salpetersäure im Allgemeinen sehr gering; da 1 Mol. NHO_3 1 At. O abgiebt, so bedarf z. B. 1 Mol. Methylmercaptan $\text{CH}_4\text{S} = 48$, 7 Mol. $\text{NHO}_3 = 441$, und es würden also bei diesem Körper, der einer der am Meisten Sauerstoff erfordernden ist, auf 0.24 Grm. 3.3 bis höchstens 4.4 Grm. Salpetersäure anzuwenden sein. Ebenso würden 1 Mol. Dichlornaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2 = 197$, 21 Mol. NHO_3 , oder 0.197 Grm. desselben 2.1 bis höchstens 2.6 Salpetersäure erfordern.

Um die Vollständigkeit der Oxydation zu beurtheilen, habe ich das Product durch Verdampfen bei 100° auf einen nicht völlig oxydirten Rückstand geprüft. Es zeigte sich, dass Jodäthyl, Bernsteinsäure und ähnliche schon bei niederer Temperatur, immer aber bei 250° nach einstündigem Erhitzen vollkommen zu CO_2 und H_2O (und JAg) oxydirt werden, dass Phtalsäure, Jodbenzol und ähnliche bei 250 bis 260° nach 1 bis 2stündigem, bei 280 bis 300° nach kurzem Erhitzen oxydirt waren. Unter allen organischen Körpern scheinen besonders die Sulfonsäuren und deren Derivate schwer oxydirt zu werden; ich habe daher auch besonders zahlreich solche Körper untersucht, und auf Vollständigkeit der Oxydation geschlossen, wenn die Bestimmung des Schwefels genau ausfiel. Es ergab sich, dass die genannten Körper gleichmässig bei 250 bis 260° nach mehrstündigem Erhitzen,

bei 280° und besonders bei 300° aber schon nach sehr kurzem Erhitzen völlig oxydirt werden.

Die Energie der Oxydation durch Salpetersäure unter genannten Umständen, also bei Temperaturen, wo dieselbe für sich schon rascher zersetzt wird, kann ich nur vergleichen mit der durch Jodsäure oder einem Gemenge von jodsaurem Silber und Schwefelsäure*). Schwarze, harte Holzkohle in beschriebener Weise mit Salpetersäure erhitzt, verschwindet bei 250 bis 260° sehr bald, indem in der Lösung noch Spuren organischer Substanz bleiben; bei 300° dagegen wird dieselbe leicht und vollständig zu Kohlensäure oxydirt. Englischer Graphit wird bei 250 bis 260° nur sehr langsam gelöst und theilweise zur Kohlensäure oxydirt; bei 300 bis 330° dagegen verschwindet derselbe in 1 bis 2 Stunden unter vollständiger Oxydation zu Kohlensäure.

Ueber die Ausführung der Analysen habe ich hier dem Gesagten nur wenig hinzuzufügen. Das Abwägen der Substanz geschieht:

1) bei festen Substanzen, welche durch die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht heftig durch die Salpetersäure verändert werden, genau wie bei der Bestimmung von C und H.

Fig. 1.



2) Bei Flüssigkeiten und allen Körpern, auf welche die Salpetersäure sofort heftiger einwirkt, muss die Substanz in Glaskugeln oder dergleichen abgewogen, und in das Versuchsrohr mit der Salpetersäure eingefüllt, dieses zugeschmolzen und erst dann das Kügelchen geöffnet (zerschlagen) werden. Weit bequemer und besser ist es aber, die Abwägung in diesem zweiten Falle immer in Glasröhrchen von beistehender Form, Fig. 1 natürliche Grösse, zu machen. Unter Anwendung derselben bleibt, auch wenn die Einwirkung der Salpetersäure, wie z. B. bei zweifach Schwefeläthyl eine sehr heftige (hier unter Feuerscheinung) ist, der Versuch ganz gefahrlos; ferner lassen diese Röhrchen auch bei vorhandenen Fällungen das Oxydationsprodukt rasch und sicher abtrennen und sammeln.

Die Salpetersäure wird in der aus der obigen Betrachtung folgenden Menge abgewogen, in das die Substanz schon enthaltende Versuchsrohr eingebracht, und dieses zugeschmolzen, wobei ein Auskochen natürlich überflüssig ist. — Das Versuchsrohr besteht aus einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr von etwa $0^m.013$ innerer Weite und $0^m.45$ bis $0^m.5$ Länge (es kann dann meist zu 4 bis 6 Analysen dienen).

Die Höhe der Temperatur, auf die zu erhitzen ist, richtet sich nach der Natur der Substanz; bei leichter

*) Vergl. Ladenburg, Liebig's Annalen 135, 1.

oxydirbaren Körpern genügt 150 bis 200^o vollkommen, bei Verbindungen der aromatischen Körperklasse im Allgemeinen 250 bis 260^o, bei allen Derivaten von Sulfonsäuren endlich muss auf 260 bis 300^o erhitzt werden. Die Gefahr eines Misslingens des Versuches durch Explosion des Rohres ist dabei äusserst klein. Bei Temperaturen bis 260^o explodiren nur ganz schlecht hergerichtete Röhren, soll dagegen auf 300^o oder darüber erhitzt werden, so muss das Rohr sorgfältig vorbereitet sein; glaubt man, dass ein schlechtes Rohr diesen höchsten Druck nicht ertragen werde, so kann man endlich erst die hauptsächlichste Oxydation bei 250^o stattfinden und das erkaltete Rohr aufblasen lassen, darauf wieder zuschmelzen und auf 300^o erhitzen, wo es dann wohl immer dem Drucke widerstehen kann.

Die Dauer der Erhitzung braucht bei keinem Versuche grösser als 1½ Stunde zu sein, wenn man davon die erste halbe Stunde auf Erreichung der Temperatur rechnet. — Ist die Oxydation beendet, so lässt man die Spitze des erkalteten Rohres aufblasen, schneidet das oberste Ende ab, und setzt der grünblauen Flüssigkeit im Versuchsrohr langsam kaltes Wasser zu, wobei sich reichlich Stickoxydgas entwickelt.

Die weitere Ausführung der Bestimmung der erhaltenen Oxydationsproducte ist durch das Wesen der Methode überaus einfach und leicht gemacht. Bei Bestimmung des Schwefels ist durch Anwendung eines so geringen Ueberschusses von Salpetersäure die Verunreinigung des schwefelsauren durch salpetersaures Baryum sehr gering und leicht zu entfernen. Bei Bestimmung von Chlor, Brom und Jod setze ich bei der Oxydation wie früher gleich salpetersaures Silber zu. Das Jodsilber schmilzt mit dem überschüssigen salpetersauren Silber in dem erhitzten Rohre zu einer gelben Verbindung, die beim Erkalten zur undurchsichtigen gelben Masse erstarrt; es muss zur völligen Trennung des salpetersauren Silbers 1 bis 2 Stunden unter der verdünnten Flüssigkeit erhitzt werden, ist dann aber völlig rein. Jodsaures Silber scheint hier wegen der geringen Menge Salpetersäure und grossen Menge salpetriger Säure nie zu entstehen, während es sich nach der früheren Form der Methode öfter bildete. Ich unterlasse es, hier analytische Belege anzuführen, es ist das überflüssig, da ja sofort ersichtlich, dass, wenn nur die Oxydation wirklich vollständig ist, wie sie es nach dem Vorhergehenden wohl allgemein sein wird, die ausserordentliche Einfachheit, welche die Methode jetzt besitzt, zu den genauesten analytischen Resultaten führen muss; die zahlreichen Versuchsbeispiele haben auch solche Resultate gehabt.

Indem ich hiermit die Veränderung der Methode kurz bekannt mache, erlaube ich mir an die Chemiker, welche Verbindungen aufgefunden, die nach der früheren Form meiner Methode nicht direct oxy-

dirt wurden, die ergebene Bitte, mir reine Präparate solcher Körper überlassen zu wollen (bis zu 1 Grm. Substanz genügt). Ich werde durch Mittheilung solcher Präparate um so mehr zu Dank verpflichtet werden, als ich diese Untersuchung nicht abschliessen kann, ehe ich nachgewiesen habe, dass deren Analyse in derselben einfachen Weise geschehen kann, oder die möglicherweise noch nöthige Abänderung gefunden ist.

199. Alex. Naumann: Ueber Dampfdichte der Essigsäure*).

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Die Verschiedenheit und Unbestimmtheit der aus den bisher beobachteten Dichten des Essigsäuredampfes gezogenen Schlussfolgerungen liess die Anstellung weiterer Versuche um so wünschenswerther erscheinen, als das unterdess von A. W. Hofmann angegebene Verfahren der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere es gestatte, verhältnissmässig leicht und mit hinreichender Genauigkeit Dichtebestimmungen zu erhalten für gleiche Temperaturen bei verschiedenen Drucken, und somit auch solche für gleiche Essigsäuremengen in der Volumenheit bei verschiedenen Temperaturen, so dass der Einfluss der Temperatur gesondert beobachtet werden konnte von demjenigen der bei gleicher Temperatur durch den Druck bedingten Essigsäuremenge in der Volumeinheit.

Aus gegen 70 unter verschiedenartigen Temperatur- und Druckverhältnissen ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergeben sich folgende Schlüsse:

- 1) Bei gleichbleibender Temperatur wachsen die in der Volumeinheit enthaltene Essigsäuremengen in stärkerem Verhältniss als die Drucke.
- 2) Die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogene Dichte des Essigsäuredampfes nimmt bei gleicher Menge des letzteren in der Volumeinheit mit steigender Temperatur ab.

Da nun diese Dichte, wie sich leicht nachweisen lässt, für verschiedene Temperaturen gleich gross sein müsste, wenn der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus unter einander gleichartigen Molekülen bestände, so folgt aus 2:

- 3) Der Essigsäuredampf kann bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen nicht aus unter einander gleichartigen Molekülen zusammengesetzt sein, sondern es bilden gleiche Essigsäuremengen bei niedrigen Temperaturen eine geringer Zahl von Molekülen.

- 4) Es ist ferner anzunehmen, dass auch eine mit wachsender mittlerer Entfernung sich verringernde Anziehung der Moleküle in Mitwirkung kommt.

Giessen, 4. Juli 1870.

*) Die angestellten Versuche sind in ausführlicher Abhandlung mitgetheilt an die Redaction der Annal. Chem. u. Pharm.