

bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit Jodmethyl und Jodäthyl vereinigt, und mit dem Dizincphosphid ist ein Mittel an die Hand gegeben, um auch den Säureamiden entsprechende phosphorhaltige Verbindungen darzustellen und von da aus weiter zu versuchen, ob man auch den Nitrilen und Cyanverbindungen analoge Phosphorverbindungen erhalten kann.

Correspondenzen.

110. R. Gerstl aus London am 15. April.

Die folgenden Mittheilungen sind aus den Verhandlungen der Chemischen Gesellschaft zu berichten:

„Ueber die Bildung von Sulfosäuren,“ von Dr. Armstrong. Durch Einwirkung von Hydrochlorschwefelsäure, SO_3HCl , auf Benzol erhielt Knapp*) Sulfobenzid und geringe Mengen von Sulfobenzolchlorid und Sulfophenylsäure. Dr. Armstrong hat nun eine Reihe von Versuchen über die Reaction der Hydrochlorschwefelsäure auf einige organische Verbindungen angestellt, um womöglich die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen die eine und unter welchen die andere der obigen Reactionen einträte. Brombenzol mit SO_3HCl behandelt, gab als Hauptproduct Bromsulfophenylsäure, während Dibromsulfobenzid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \left\{ \text{SO}_2, \text{ in geringerer Menge auftrat, und von Bromsulfobenzolchlorid — wenn dies überhaupt sich bildete — nur Spuren existiren konnten. Somit ist die Reaction von Hydrochlorschwefelsäure auf Brombenzol einigermassen verschieden von der auf Benzol, in welchem Falle Sulfobenzolsäure nur in sehr kleiner Menge sich erzeugt. — Bei Behandlung von Nitrobenzol mit } \text{SO}_3\text{HCl erhielt der Verfasser Nitrosulfobenzolsäure, nebst einer schwarzen theerigen Masse, die vielleicht Dinitrosulfobenzol enthalten haben mochte. Die Nitrosulfobenzolsäure musste der Reinigung unterworfen werden, und im Gange dieser Operation wurde sie zur Amidosäure reducirt. Schmitt**) erhielt durch Einwirken von concentrirter Schwefelsäure auf Nitrobenzol und subsequente Reduction des Productes zur Amidosäure eine Amidosulfophenylsäure isomer mit Sulfanilssäure gewonnen aus Amidobenzol durch concentrirte Schwefelsäure. Schmitt's Säure krystallisirt mit anderthalb Moleculen Wassers, Sulfanilssäure mit bloß einem. Dr. Armstrong glaubt, dass das von ihm erhaltene Product nicht Sulfanilidsäure sei, — es ist viel zu löslich in Wasser und krystallisirt in verschiedener Form,$

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 41.

**) Ann. Chem. Pharm. CXX., 163.

doch andererseits hat es nur 1 Molecul Krystallwasser. Es dürfte somit nöthig sein, dieses Product direct mit Schmitt's Säure zu vergleichen, um zu erfahren, ob durch Einwirkung von H_2SO_4 und von SO_3HCl auf Nitrobenzol identische oder isomere Producte hervorgebracht werden. — Nitrophenol, die flüchtige Modification, lieferte mit Hydrochlorschwefelsäure Nitrosulfophenolsäure. Die nichtflüchtige Modification giebt in dieser Weise keine Sulfosäure. Es ist der Meinung der Verfassers zufolge wohl nicht unwahrscheinlich, dass die Sulfosäure sich wohl bildet, dass sie aber durch Wasser in Nitrophenol und Schwefelsäure zerlegt wird. — Naphtalin und SO_3HCl gaben Sulfonaphtalsäure, aber keine merkliche Menge der dem Sulfobenzid analogen Verbindung. Die Sulfonaphtalsäure wurde in das Kalksalz überführt, um zu sehen, ob die Säure die α - oder die β -Modification wäre. Das β -Salz krystallisirt wasserfrei, das α -Salz mit 2 Moleculen Wasser, was im Hundert 7.3 ausmacht; das hier besprochene Salz enthielt 3.6 pCt. Wasser, welche Zahl eine Mischung der zwei isomeren Salze vermuthen lässt; — wahrscheinlich wird zuerst die α -Säure gebildet, die dann durch Erhitzen in die β -Art übergeht. — Die hier erwähnten Resultate führen den Verfasser zu dem Schlusse, dass die so zu sagen normale Reaction der Hydrochlorschwefelsäure in der Bildung von Sulfosäuren besteht; hierbei wird das Chlor der SO_3HCl durch einen Wasserstoff aus dem der Reaction unterzogenen Körper fortgeführt; nur unter gewissen Bedingungen wird nebst dem Chlor auch Hydroxyl herausgenommen. Dr. Armstrong hofft durch weitere Versuche diese Bedingungen zu ermitteln.

„Ueher verbranntes Eisen und verbrannten Stahl“, von W. M. Williams. Eisen, das durch Wiedererhitzen schadhast geworden ist, wird von den englischen Werkleuten als „verbranntes Eisen“ bezeichnet. Es ist brüchig, krystallinisch im Korn, und zeigt nicht mehr den faserigen Charakter guten Schmiedeeisens. Wird Stahl erhitzt und dann plötzlich abgekühlt, so erlangt er bekanntermassen Härte und Sprödigkeit, welche Eigenschaften er aber durch das sogenannte Adouciren wieder verliert. Hat man aber das Erhitzen bis zur Weissgluth gesteigert, so gewinnt der Stahl durch blosses Wiedererhitzen und subsequente allmälige Abkühlung nicht wieder seine frühere Zähigkeit; er verbleibt spröde und brüchig, ausgenommen er wird in der Schweissbitze gehämmert oder gerollt. Verbrannter Stahl zeigt auf der Bruchfläche ein grobes, krystallinisches Korn, und runde muschlige Flecken, welche von den Eisenarbeitern „Krötenaugen“ (toads eyes) genannt werden. Hr. Williams hatte Gelegenheit, in einigen grossen Eisenwerken alle Umstände bei dem „Verbrennen“ vor Eisen und Stahl sorgfältig beobachten zu können. Er fand, dass verbranntes Eisen durch seine ganze Masse Eisenoxyd theilt enthält und dass verbrannter Stahl bedeutend ärmer an Kohle

ist. als guter Stahl. Beide Erscheinungen sind einer durch das Innere der Masse sich verbreitenden Oxydation zuzuschreiben. Dass glühendes Eisen in kürzester Zeit von Sauerstoff durchdrungen wird, ist durch die Versuche von Deville, Troost und Graham festgestellt worden. Im Stahle beschützt natürlich die Kohle das Metall gegen den Sauerstoff; in diesem Falle bildet sich hauptsächlich Kohlenoxyd. Denkt man sich nun ein Stück Stahl, das eine Temperatur besitzt, welche am günstigsten ist für die Endosmosis des Sauerstoffs und die Exosmosis des Kohlenoxydes, plötzlich abgekühlt, so muss wohl durch das Zurückhalten des Kohlenoxydes eine Art von molecularer Desintegration eintreten, deren sichtbares Resultat die „Krötenaugen“ wären. Die Ansicht scheint Bestätigung zu finden in dem Umstande, dass verbrannter Stahl durch Rollen, Walzen und Hämmern zurecht gebracht werden kann.

„Ueber ein Wasser von den Westwille-Kohlenschichten, Neuschottland,“ von Prof. How. Diese Mittheilung bespricht das Verhältniss der Zusammensetzung eines Wassers zu der geologischen Formation seines Ursprunges.

In der *Royal Society* kam auf chemischem Gebiete nur die folgende Mittheilung vor: „Ueber Nitroorcine,“ von Dr. Stenhouse. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Orcine ist bereits von mehreren Chemikern studirt worden, allein mit verhältnissmässig geringem Erfolge. Fügt man feingepulvertes Orcine zu starker Salpetersäure, die durch eine Kältemischung kühl gehalten ist, so löst sich das Orcine mit lichtbrauner Farbe, ohne irgend welche Spuren von salpetrigen Dämpfen zu entwickeln. Tröpfelt man diese Lösung langsam in bis auf -10° abgekühlte concentrirte Schwefelsäure, so wird die Mischung zähe, teigig. Wird die teigige Masse in eine grosse Menge kalten Wassers gebracht, so scheidet sich das Nitroorcine als hellgelbes krystallinisches Pulver ab, frei von irgend harzigen Stoffen. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser kann dieser Nitrokörper in grossen gelben Nadeln erhalten werden. Nitroorcine ist leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und in Benzol, minder löslich in Schwefelkohlenstoff, und noch weniger in Aether. Es färbt, gleich der Pikrinsäure, die Haut gelb, ist aber ohne Geschmack. Es beginnt bereits bei 100° sich zu verflüchtigen, schmilzt bei 162° , wonach es aber sich unter Explosion zersetzt. Kochende concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgelber Farbe, und von kochender Salpetersäure wird Nitroorcine unter Entwicklung von Salpetrigsäure und mit Bildung von Oxalsäure gelöst. Die letztere Reaction wurde schon von Schunck beobachtet. Mit unterchlorigsaurem Kalk liefert es bei gewöhnlicher Temperatur Chlorpikrine. Die Analyse des Nitroorcine und das Studium einiger seiner Salze führen zur Formel $C_7H_5(NO_2)_3O_2$. Es ist eine kräftige Säure, der Pikrinsäure ähnlich

in vielen Beziehungen, jedoch verschieden von derselben durch die grössere Löslichkeit ihrer Salze. Dr. Stenhouse bezeichnet den neuen Körper als Trinitroorcinsäure.

In der *Manchester Philos. Society* las Dr. Schunk vor Kurzem einen Aufsatz über den von ihm entdeckten gelben Farbstoff, der stets dem künstlichen Alizarin beigemischt gefunden wird, und dem er den Namen Anthraflavinsäure giebt. Um dieselbe abzuscheiden, wurde folgendermassen verfahren: Das commercielle künstliche Alizarin wurde mit verdünntem Aetznatron behandelt, wodurch der grösste Theil sich löste; es blieb eine kleine Menge eines gelben Pulvers zurück, das nach Waschen und Trocknen beim Erhitzen Anthrachinonkrystalle gab. Zur Natronlösung ward Säure im Ueberschusse gesetzt, wodurch ein voluminöser, braungelber Niederschlag erzeugt wurde. Der Niederschlag ward filtrirt und in kochendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten nahezu reines Alizarin in glimmerähnlichen Schuppen sich abschied. Die Mutterlauge enthielt natürlich noch Alizarin, das durch essigsäures Blei gefällt wurde. Die vom Blei-Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde verdampft und so ein gelbbrauner Rückstand erhalten, der zum grössten Theile die neue Säure enthielt. Um sie von den verschiedenen Begleitern abzusondern, ward der Rückstand nach Waschen mit Wasser und mit Alkohol in Aetznatron gelöst, die Lösung gekocht und derselben Chlorbarium zugesetzt. Die filtrirte Lösung schied beim Erkalten das krystallinische Barytsalz der Säure ab. Dies Salz ward durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt und durch Salzsäure zersetzt, wodurch die Anthraflavinsäure in citronengelben Flocken ausgeschieden wurde. Die Flocken wurden nach Waschen in kochendem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung die Säure in gelben, seidenfeinen Nadeln herauskrystallisirte. Die Anthraflavinsäure ist löslich in Alkohol und Aether, weniger in kochendem Wasser, und gar nicht in kaltem Wasser, in Benzol und in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet mit den Alkalien und den alkalischen Erden und einigen schweren Metallen entschieden characterisirte Salze, doch ist sie im Ganzen eine schwache Säure, da die meisten ihrer Verbindungen sich leicht zersetzen. Jene Verbindungen die in Wasser löslich sind, geben gelbe Lösungen, niemals rothe. Es ist die Gegenwart dieser Säure in Rohalizarin, welche die Farbe der alkalischen Lösungen dieses letzteren beeinflusst, — das den Lösungen des reinen Alizarins eigenthümliche Violet in Roth umwandelt. Aus demselben Grunde zeigte auch das Spectrum einer Lösung von rohem Alizarin die Absorptionslinien minder deutlich als eine Lösung reinen Alizarins. Alkalische und alkoholische Lösungen der Anthraflavinsäure haben übrigens keine Absorptionsbänder, sondern schneiden nur das blaue Ende des Spectrums ab allein eine Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure zeigt ein breites, scharf-

begrenztes Band zwischen Blau und Grün. Obgleich die Verbindungen der Anthraflavinsäure intensiv gelb gefärbt sind, so besitzt doch keine derselben färbende Eigenschaften. Die Säure ist zweibasisch und ihre Formel, wie solche aus der Untersuchung des Silber- und des Bariumsalzes sich ergibt, ist $C_{15}H_{10}O_4$. Schunck betrachtet diese Säure als ein Alizarin, in welchem ein Wasserstoff durch ein Methyl ersetzt ist. Dass die beiden Körper nicht nur scheinbar, ihren Formeln zufolge, sondern in Wirklichkeit in nahen Beziehungen zu einander stehen, ist dadurch bewiesen, dass Anthraflavinsäure durch Behandlung mit Aetzkali-Alizarin liefert. In welcher Weise die Säure mit ihren 15 Atomen Kohlenstoff aus Anthracen mit bloss 14 Atomen Kohlenstoff sich bildet, ist freilich schwer zu begreifen. Schunck dachte anfangs, dass das von ihm benutzte Alizarin von einem Anthracen herkommen möchte, dem vielleicht ein höherer Kohlenwasserstoff, etwa Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$, beigemengt gewesen wäre; allein Hr. Perkin, aus dessen Fabrik das Alizarin stammte, versichert, dass es aus absolut reinen Anthrachinon bereitet worden ist. Um nun den der Anthraflavinsäure zugehörigen Kohlenwasserstoff näher kennen zu lernen, hat Schunck dieselbe mit etwa dem 50fachen Gewichte gepulverten Zinkes erhitzt; er erhielt ein krystallinisches Sublimat, das in den meisten seiner Eigenschaften dem Anthracen gleichkam; doch da wegen Mangels an hinreichendem Materiale keine Analyse des reducirten Körpers vorgenommen werden konnte, so zögert Schunck denselben für identisch mit Anthracen zu erklären. Sollte diese Vermuthung sich als Thatsache erweisen, so würde dies entgegen sein der Behauptung von Gräbe und Liebermann, der zufolge ein Kohlenwasserstoff, erhalten durch Einwirkung von Zink auf einen organischen Körper, eben soviel Atome Kohlenstoff enthalte, als die ursprüngliche Substanz.

110. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

O. Chalandre sen., Paris. „Behandlung von Erzen.“

Datirt 9. August 1870.

Die Erfindung bezieht sich auf die Extraction von Metallen, die mit Schwefel, Arsenik oder Antimon verbunden vorkommen. Der Process gründet sich auf den Umstand, dass Eisenchlorid in Gegenwart von Luft und Wasser die Schwefel-, Arsen-, und Antimonverbindungen von Metallen, wie Eisen- und Kupferpyrit, Kobalt- und Nickelschwefelarten, Schwefelantimon, Blei- und Silberschwefelantimon u. s. w. sehr gut zersetzt. Das Eisenchlorid wird zu Eisenchlorür reducirt und die Metalle werden in Chloride verwandelt. Das Eisen-