

2979. R. Fry, Limerick, Irland. „Darstellung von Dünger.“

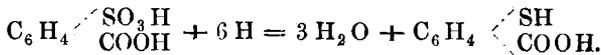
Datirt 12. November 1870.

Blut und andere thierische Abfälle werden, so lange sie noch in frischem Zustande sich befinden, mit Schwefelsäure versetzt und nach genügendem Umrühren 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Das nach dieser Zeit sich abscheidende Gerinnsel wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und getrocknet. Das beste Mischungsverhältniss ist: 80 Pfund Schwefelsäure auf je eine Tonne Blut.

185. O. Meister, aus Zürich, am 25. Juni.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft, 22. Mai 1871.

Hr. E. Ador berichtete über eine neue Bildungsweise der Thihydrobenzoesäure. Bei der Reinigung einer grösseren Menge Isophthal-säure, die er nach V Meyer's vortrefflicher Methode erhalten hatte durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von ameisensaurem Natrium und sulfobenzoesaurem Kalium, bemerkte er ein in Wasser sehr schwer lösliches Bariumsalz; die nähere Untersuchung desselben ergab Thihydrobenzoesäure, die offenbar durch den vom ameisensauren Natrium entwickelten Wasserstoff entstanden war:



Um die Säure zu gewinnen, werden gleiche Theile von Natriumformiat und sulfobenzoesaurem Kalium in einer Porzellanschale geschmolzen, bis die Schmelze dunkelbraun erscheint; schon der Geruch dabei zeigt die Bildung schwefelhaltiger Körper an; nach dem Erkalten löst man in Wasser und säuert mit Chlorwasserstoffsäure an; es scheiden sich mehr oder weniger stark gefärbte Flocken aus und die Säure wird rein weiss erhalten, indem man deren Ammonsalz mit Thierkohle behandelt. Die rückgebildete Benzoesäure wird durch längeres Kochen mit Wasser verflüchtigt, dann das Bariumsalz dargestellt und dasselbe in viel Wasser gelöst; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich das Bariumsalz der Thihydrobenzoesäure zuerst aus in Flocken, während isophthalsaures Barium in Lösung bleibt und nachher daraus in Nadeln krystallisirt. Man erhält die Thihydrobenzoesäure aus Alkohol umkrystallisirt in mikroskopischen Nadeln; sie ist identisch mit der Thihydrobenzoesäure von Hübner, die dieser durch Behandlung von sulfobenzoesaurem

Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{SO}_2\text{Cl} \\ \diagdown \text{COCl} \end{array}$  mit nascirendem Wasserstoff erhielt.

Eine Elementaranalyse ergab C = 53,96; H = 4,08  
für  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$  berechnet C = 54,54; H = 3,81

Eine Schwefelbestimmung durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Salpeter ergab S = 20,9  $\frac{\text{g}}{\text{g}}$  (berechnet 20,77  $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ ). Die Säure ist in Wasser kaum, in Alkohol schwer, in Aether ziemlich leicht löslich; sie schmilzt bei 241° (incorr.), Hübner 242—244°; die Salze sind in Wasser schwer löslich.

Das Bariumsalz enthält 2½ H<sub>2</sub>O als Krystallwasser.

Die Analyse ergab: (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH.CO.O)<sub>2</sub>Ba + 2½ H<sub>2</sub>O

	verlangt
H <sub>2</sub> O . 9,7 u. 9,72 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$	9,67 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$
Ba 33,45 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$	33,33 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$

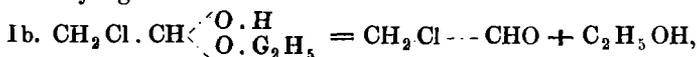
Das Eisensalz, dargestellt durch Fällung des Ammonsalzes mit Eisenchlorid ist ein gelbgrüner krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz ist ein amorpher weißer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Schüttelt man in Wasser vertheilte Thihydrobenzoesäure mit zwei Aequivalenten Brom, so verschwindet dessen Farbe fast augenblicklich, wie Hübner es schon angegeben hat. Der Aethyläther der Thihydrobenzoesäure ist ein Syrup, der bei wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirte, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Eine Quecksilberverbindung wie die Mercaptide giebt er nicht; weder durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilber, noch durch Eindampfen der Lösung mit einer alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung konnte eine solche dargestellt werden.

Hr. Abeljanz gab weitere Mittheilungen über die Umwandlungsprodukte des Bichloräthers (vergl. diese Berichte Jahrg. IV, No. 1, S. 61). Beim Zusammenbringen von Bichloräther mit sehr concentrirter Kalilauge tritt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung heftige Reaction ein; die Masse kommt zum lebhaften Sieden und es muss daher unter Anwendung des Rückflusskühlers operirt werden. Nach Beendigung der Einwirkung ist viel Chlorkalium abgeschieden und die Reactionsmasse stark gebräunt. Bei nachheriger Destillation geht ein Theil der resultirenden Flüssigkeit unter 100° (schon bei ca. 60° beginnend) klar über, der Rest folgt bei höheren Temperaturen und theilt sich in zwei Schichten: Wasser und schweres Oel. Letzteres destillirt nach dem Trocknen über Chlorcalcium grösstentheils zwischen 150—175°. Durch wiederholtes Fractioniren lassen sich daraus zwei verschiedene Körper isoliren, von denen der eine bei 151—155° übergeht und nach der Formel C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>2</sub> zusammengesetzt ist, während dem andern bei 163—165° siedenden Körper die Formel C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zukommt. Letzterer ist offenbar identisch mit dem von O. Jacobsen mittlerweile (diese Berichte Jahrg. IV, No. 5 S. 216) beschriebenen Condensationsprodukte zweier Molecüle des Oxychloräthers

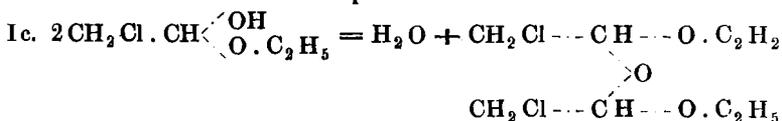


letzteres wird theilweise durch Alkali zerlegt und dabei Alkohol und Chloraldehyd gebildet:



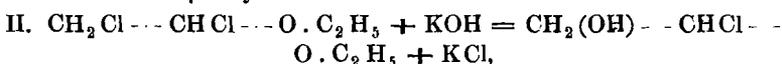
der durch Alkali verharzt wird unter theilweisem Uebergang in Glycolat.

Der grösste Theil des  $\alpha$ Oxychloräthers dagegen liefert, sobald Lösungen der Alkalien in wenig Wasser zur Einwirkung kommen, Wasser und das Condensationsprodukt:



Nur eine kleine Quantität entgeht dieser Zersetzung; sie ist in den unter 100° übergehenden Destillaten vorhanden, erleidet aber die gleiche Umwandlung, wenn sie nach dem Trocknen öfters rectificirt wird, vollständig.

Neben diesen Umsetzungen, in welchen Chloraldehydalkoholat oder  $\alpha$ Oxychloräther als erstes Produkt entsteht, läuft aber eine zweite Zersetzung her, welche ein dieses isomeres Produkt, den bei ca. 153° siedenden  $\beta$ Oxychloräther liefert.



welches einer hydrolytischen Condensation nicht fähig ist.

Ob derselbe auch bei der Zersetzung des Bichloräthers mit Wasser, bei welcher Alkohol, Chloraldehyd (wahrscheinlich neben Oxyaldehyd) und Chloraldehydalkoholat und sein hydrolytisches Condensationsprodukt gebildet werden, ebenfalls entsteht, ist noch zweifelhaft; Hr. Abeljanz wird in dieser Richtung weitere Versuche anstellen.

Hr. Abeljanz zeigte der Gesellschaft zum Schluss noch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf ganz reinen Bichloräther. Dieselbe war in der That, auch ohne jede Anwendung äusserer Wärme, eine sehr energische, während in neuer Zeit wieder Jacobsen die entgegengesetzte Angabe Lieben's wiederholte.

Hr. Prof. Tuchschnid theilte eine Methode mit zur Bestimmung von Natriumhydrat neben Natriumcarbonat. Es gründet sich diese Methode darauf, dass eine Lösung, welche neben Natriumcarbonat noch Natriumhydrat enthält, das gelbe Curcumapapier gelbroth färbt; versetzt man die Flüssigkeit mit einer Säure, so schlägt die erwähnte Farbe in Carmoisinroth um, sobald die letzte Spur von Natriumhydrat entfernt ist, das Natriumcarbonat kann nachher nach der gewöhnlichen Titirmethode bestimmt werden. Ist viel Natriumhydrat neben kohlensaurem Natrium vorhanden, so nimmt man von Zeit zu Zeit aus der mit Normalsäure titirten Flüssigkeit einen Tropfen auf

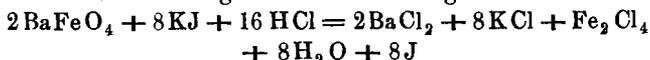
ein trocknes Curcumapapier und bestimmt genau den Punkt, wo sich der Kern und der Ring des Tropfens gleichmässig carmoisinroth färben. Man kann mit Hülfe dieser Methode das Natriumhydrat neben kohlen-saurem Natrium bis auf 0,5 pCt. in kürzester Zeit bestimmen; sie möchte sich daher mit Vortheil in Sodafabriken verwerthen lassen.

Sitzung am 19. Juni 1871.

Hr. J. de Mollins hat neue Untersuchungen zur Feststellung der Formel der Eisensäure unternommen und berichtet darüber Folgendes:

Das Kaliumferrat, wie es nach verschiedenen Methoden gewonnen wird, eignet sich wegen seiner grossen Zersetzbarkeit nicht zur Analyse, da nicht einmal die Bestimmung der relativen Mengen von Eisen-oxyd und abspaltbaren Sauerstoffs — werde sie nach irgend welcher Methode vorgenommen — genügend übereinstimmende Resultate liefert. Es wurde deshalb zu dem unlöslichen und sehr beständigen Barium-ferrat gegriffen, das sich aus Kaliumferratlösung leicht durch Fällung mit Chlorbarium erhalten lässt. Die nächstliegenden Methoden zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen Eisenoxyd und freier werdendem Sauerstoff waren Messungen des letzteren durch den Verbrauch an Normaloxalsäure oder Ferrosalzen bei der Reduction der Eisensäure zu Ferridsalz in saurer Lösung. Alle dahin zielenden Versuche schlugen jedoch fehl, weil, wie Hr. de Mollins nachwies, die Zer-setzung der Eisensäure durch Mineralsäuren so ausserordentlich schnell stattfindet, dass selbst bei einem sehr starken Ueberschuss von Oxal-säure sich mit der entstehenden Kohlensäure stets Sauerstoffgas ent-wickelt und auch bei Anwendung von Ferrosalzen ausnahmslos ent-weicht.

Gate Resultate ergab dagegen folgende jodometrische Methode. In einem hermetisch verschliessbaren Gefäss befindet sich Bariumferrat mit einem starken Ueberschuss von Jodkaliumlösung übergossen und eine zur Zersetzung des Jodkaliums bei weitem nicht zureichende Menge Salzsäure hinzugefügt. Der verschlossene Kolben bleibt nun sich selbst überlassen bis zur völligen Lösung des Salzes. Hierauf wird Salz-säure im Ueberschuss zugegeben und bei absolutem Verschluss etwa eine Stunde lang bei 50—60° digerirt. Nach dem Erkalten wird dem Kolbeninhalte etwas Stärkekleister zugegeben und mit Zehntelnormal-Natriumhyposulfit die gesammte freie Jodmenge bestimmt. Ist die Eisensäure der Chromsäure und Mangansäure analog zusammengesetzt, so muss die Umwandlung nach der Gleichung



verlaufen sein und von dieser Jodmenge mussten drei Viertel durch den bei der Reduction der Eisensäure zu Eisenoxyd abgegebenen Sauerstoff, ein Viertel durch die Umwandlung von Ferridsalz in Ferro-

salz geliefert sein. Die unter letzterer Annahme berechnete Eisenoxydmenge wurde nun mit der aus der Lösung wirklich abgeschiedenen verglichen und folgende Resultate erhalten:

Eisenoxyd	{	berechnet 0,03134; 0,0271; 0,03998,
		gefunden 0,0337; 0,0267; 0,0397,

so dass aus diesen Bestimmungen die Formel des Eisensäureanhydrids sich in der That zu  $\text{FeO}_3$  ergibt.

Mit demselben Resultat wurde durch Zersetzung von Bariumferrat durch Salpetersäure, Messung des entwickelten Sauerstoffs und Bestimmung des entstandenen Eisenoxyds die Zusammensetzung der Eisensäure ermittelt. Durch Umrechnung des Sauerstoffvolums auf Gewicht stellte sich zwischen letzterem und dem Eisenoxydgewicht das Verhältniss 1 : 3,304, während der Gleichung:



das Verhältniss Sauerstoffgewicht: Eisenoxydgewicht = 1 : 33 entspricht.

Hr. Ador machte eine Mittheilung über ein neues Bromadditionsprodukt der Muconsäure, welches er im Verlaufe einer grösseren Arbeit über neue Umwandlungsprodukte der Chlormuconsäure erhalten hat. Die Ausbeute an letzterer bei Behandlung von Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid wird nicht unbeträchtlich gesteigert, wenn man von vornherein etwas Phosphoroxychlorid hinzusetzt. Die Muconsäure nimmt beim Schütteln mit wässrigem Brom ausserordentlich leicht zwei Atome des letzteren auf und liefert die Säure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$ , welche mit der Dibromadipinsäure von H. Gal und Gay-Lussac nur isomer, nicht identisch ist. Sie schmilzt unter Zersetzung erst bei  $205^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in opaken Krystallen ohne genau bestimmbare Formen ausschiesst. Wird sie mit Wasser zwei Stunden lang auf  $150^\circ$  erhitzt, so entsteht unter Austritt von Bromwasserstoff eine neue, noch bromhaltige Säure, welche in langen feinen, bei  $280^\circ$  noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei sehr langem Erhitzen mit Wasser tritt alles Brom aus und man erhält eine ausserordentlich leicht lösliche organische Säure, möglicherweise eine Adipinweinsäure.

#### 186. R. Gerstl, aus London am 1. Juli 1871.

Hr. Wright hat seine Untersuchungen über die Opiumalkaloide fortgesetzt und hierüber in der letzten Sitzung der Royal Society einiges berichtet. In seiner ersten Mittheilung\*) hat der Verfasser

\*) Diese Berichte IV. 283.