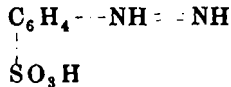


und das daraus entstehende Reductionsproduct erhält hiernach die Formel:



Würzburg, 8. October 1871.

### 233. G. Krämer und A. Pinner: Noch ein Wort über den „Vorlauf.“

(Eingegangen am 16. October.)

Im letzterschienenen Heft dieser Berichte hat Hr. Kekulé\*) einen kurzen Aufsatz: „Weitere Erfahrungen über den sogenannten Vorlauf der Spiritusfabrikation“ veröffentlicht, wobei er einige unserer Angaben über denselben Gegenstand\*\*) einer Kritik unterzieht und uns veranlasst, noch einmal darauf zurückzukommen. Hr. Kekulé hat eine von Weinzierl begonnene Untersuchung über den Vorlauf eines aus Rübeenzuckermelasse erzeugten Spiritus fortgesetzt und darin Aldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd aufgefunden. Er giebt nun an, dass wir die Gegenwart von Metaldehyd übersehen haben, dass ferner das von uns gefundene Acetal wahrscheinlich nur Paraldehyd gewesen sei und dass endlich unsere Annahme, der Aldehyd erzeuge sich durch das Passirenlassen des Rohspiritus durch Kohlenfilter (um die hochconstituirten, unangenehmen, geringen Beimengungen des Spiritus zu zerstören), wahrscheinlich falsch sei, dass der Aldehyd sich bereits bei der Gährung bilde, weil die Gegenwart salpetersaurer Salze in der Melasse zuweilen die salpetrige Gährung hervorrufe und der leicht oxydirbare Alkohol durch die sich zersetzende Salpetersäure in Aldehyd umgewandelt werden müsse.

Was nun zunächst den ersten Punkt betrifft, so haben wir freilich des Metaldehyds nicht Erwähnung gethan, obgleich wir ihn oft sich haben ausscheiden sehen. Aber auch Paraldehyd, den wir in grossen Mengen erhalten haben, haben wir nicht besonders hervorgehoben, weil wir mit dem Nachweis der Anwesenheit des Aldehyds uns begnügen und die Gegenwart des Paraldehyds und Metaldehyds als selbstverständlich voraussetzen zu müssen glaubten, da der Aldehyd sich bekanntlich ausserordentlich leicht in Paraldehyd umsetzt und dabei stets eine geringe Menge Metaldehyds erzeugt wird. Wir haben bedeutendere Quantitäten von Metaldehyd in Händen gehabt und

\*) Kekulé, diese Berichte IV. 718.

\*\*) G. Krämer und A. Pinner, diese Berichte H. 401, III. 75.

mancherlei Versuche damit angestellt. So haben wir namentlich seine Molekulargrösse im Dampfzustande in zahlreichen Bestimmungen ermittelt. \*)

Hr. Kekulé hat ferner unsere Angaben betreffs der Gegenwart des Acetals angezweifelt und betrachtet es als wahrscheinlich, dass wir uns einer Verwechslung des Paraldehyds mit Acetal schuldig gemacht haben. Abgesehen von der Differenz im Siedepunkte (Acetal siedet bei  $105^{\circ}$ , Paraldehyd bei  $125^{\circ}$ ) sind beide Körper in ihrer Zusammensetzung und ihrer Molekulargrösse so verschieden, dass ein Zusammenstellen der von uns gefundenen Zahlen mit denen jedes der beiden Substanzen sofort die Annahme einer Verwechslung ausschliessen muss:

Acetal	Versuch	Paraldehyd
C = 61.01 %	60.4 %	54.54 °
H = 11.86 %	11.85 %	9.09 %
Volumgewicht = 59	57.8	66

Wir geben aber in unserer zweiten Veröffentlichung in diesen Berichten (III. 76) selbst an, dass Acetal sich zuweilen im Vorlauf befinde. Wir haben nämlich damals die Ursachen der Anwesenheit von Acetal nicht gekannt und enthielten uns auch jeder Speculation darüber. Allein Versuche nach dieser Richtung hin haben uns die für den ersten Augenblick auffallende Erscheinung, dass Acetal, welches erst bei  $105^{\circ}$  siedet, sich im Vorlauf des Spiritus, der also unter  $78^{\circ}$  überdestillirt sein muss, sich befinde, völlig aufgeklärt. Aldehyd und Alkohol vereinigen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit (einigen Monaten) zu Acetal. Der Vorlauf, welchen wir zuerst der Untersuchung unterwarfen, hatte ein halbes Jahr gelagert, wir konnten also bedeutende Mengen von Acetal darin auffinden, später untersuchten wir frischeren Vorlauf und fanden Acetal nicht mehr. In der Schering'schen Fabrik in Berlin sind, wie uns Hr. Dr. Schäffer mittheilt, aus unserem ersten Vorlauf durch Fractionirung viele Pfunde Acetal erhalten worden.

Endlich ist die von Hrn. Kekulé aufgestellte Hypothese, der Aldehyd erzeuge sich schon bei der Gährung durch den oxydirenden Einfluss der Salpetersäure für die von uns untersuchten Arten des Vorlaufs aus Kartoffelspiritus kaum zulässig, da der Gehalt von salpetersauren Salzen in den Kartoffeln zu verschwindend klein ist, um die bedeutenden Mengen Aldehyd zu liefern. Zudem beobachtet man stets eine bedeutende Erwärmung der Koblencylinder, beim Durchpassiren des Spiritus durch dieselben, es muss also chemische Action eintreten und es ist kein Grund vorhanden, die oxydirende Wirkung frisch ausgeglühter Holzkohle auf Alkohol zu bezweifeln.

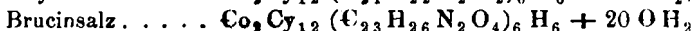
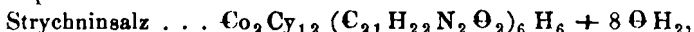
\*) Hr. Hofmann hat inzwischen einige unserer Resultate veröffentlicht (diese Berichte III. 590).

Zum Schluss sei uns gestattet, noch ein Wort über den Metaldehyd zu sagen. Der Metaldehyd der Aethylreihe entspricht bekanntlich vollkommen dem bis jetzt einzig bekannten Aldehyd der Methylreihe. Wie dieser ist er bei gewöhnlicher Temperatur fest, wird in den Gaszustand übergeführt monomolekular\*) und wird beim Abkühlen nur zum Theil wieder fest. Der Methylmetaldehyd giebt mit Ammoniak eine eigenthümliche Verbindung  $C_6H_{12}N_4$ , welche Butlerow\*\*) dargestellt hat; Versuche eine entsprechende Verbindung in der Aethylreihe darzustellen, schlugen bis jetzt fehl. Selbst auf  $120^\circ$  im geschlossenen Raume mit Ammoniak erhitzt, bleibt der Metaldehyd unverändert. Nichts desto weniger glauben wir, dass beide Aldehyde bei gewöhnlicher Temperatur hexamolekular seien, wozu die erwähnte Verbindung des Methylaldehyds zu berechtigen scheint. Wir haben jetzt etwas mehr Metaldehyd und werden unsere Versuche nach dieser Richtung hin wieder aufnehmen.

## Correspondenzen.

234. W. Gibbs aus Cambridge (Amerika), am 5. August 1871.

Hr. R. H. Lee hat neue Bestimmungen der Atomgewichte des Kobalts und des Nickels geliefert. Die Arbeit wurde in meinem Laboratorium ausgeführt. Die angewandten Methoden stimmten im Principe mit denen von Weselsky und von Sommaruga überein. Es wurde zunächst reines Kobaltidcyanid-Baryum bereitet und aus diesem durch doppelte Zersetzung mit schwefelsaurem Strychnin und schwefelsaurem Brucin die Kobaltidcyanide dieser Basen erhalten. Diese Salze haben respectiv die Formeln:



Sie haben eine blassgelbliche Farbe; lösen sich leicht in heissem Wasser und krystallisiren fast vollständig aus der Lösung beim Erkalten. Behufs der Analysen wurden die Salze vorsichtig in einem Platintiegel durch eine von oben herab angewandte Hitze verkohlt. Darauf wurde die Kohle zuerst in der Luft und nachher in Sauerstoff abgebrannt und das Metalloxyd endlich in reinem Wasserstoff geglüht. Aus sechs Analysen des Strychninsalzes erhielt Hr. Lee im Mittel für das Atomgewicht des Kobalts die Zahl 59,05 mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0,15$ .

\*) Unsere Dampfdichtebestimmungen fielen stets zu hoch aus, zwischen 24 und 26 statt 22 und ist dies vielleicht der Bildung einer geringen Menge Paraldehyd zuzuschreiben.

\*\*) Butlerow, Ann. Chem. Pharm. 115. 322.