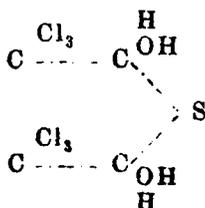


Von den durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Aether gelöstes, wasserfreies Chloral entstehenden Schwefelverbindungen habe ich bis jetzt eine zu isoliren vermocht; dieselbe ist in Wasser unlöslich; beim Erwärmen mit demselben zersetzt sie sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; in Alkohol und Aether ist sie löslich und daraus in dünnen, weissen Krystallblättchen von einem widerlichen, merkaptan-ähnlichen Geruch zu erhalten.

Die alkoholische Lösung zersetzt sich mit essigsauerm Blei direct in Schwefelblei und Chloralhydrat.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:



Berechnet:

9.73 § S

Gefunden:

9.94 § S.

Marburg, den 1. März 1872.

Laboratorium des Hrn. Prof. Carius.

#### 44. E. Lucius: Ueber die Erstarrungstemperatur des Anilins.

(Vorg. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Nach dem, was die Lehrbücher über diese Frage sagen, soll das Anilin bei  $-20^{\circ}$  noch flüssig bleiben, aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure zu einer krystallinischen Masse erstarren. Ich fürchte fast, dass ich selber\*) für diese Angaben verantwortlich bin; um so angenehmer ist es mir, dass mir die freundliche Mittheilung, welche mir Hr. Dr. Lucius von seinen Beobachtungen gemacht hat, Gelegenheit bietet, was irrtümlich in diesen Angaben zu berichtigen ist.

Im Laufe dieses Winters beobachtete Hr. Lucius, dass das Anilin in einigen grossen Vorrathsflaschen fest geworden war. Da man in den grossartigen Werkstätten der HH. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst ein Erstarren des Anilins früher niemals wahrgenommen hatte, so vermuthete Hr. Lucius zunächst eine Ausscheidung von Toluidin oder einer anderen festen Verbindung. Bei näherer Prüfung ergab es sich aber, dass der starre Körper aus Anilin und

\*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. XLVII. 49.

zwar aus sehr reinem Anilin von dem Siedepunkt 182 bis 183° und dem Mol.-Gewicht 1.024 bis 170.5 bestand. Der Schmelzpunkt des starren Anilins erwies sich bei  $-8^{\circ}$  und bei Abkühlung auf diese Temperatur fing die geschmolzene Masse auch wieder an fest zu werden. Als man eine grössere Menge derselben destillirte und das Destillat in Fractionen aufsammlte, zeigten die ersten wie die letzten Fractionen genau dasselbe Verhalten.

Als mir Hr. Lucius vor einigen Tagen eine Flasche des leicht erstarrenden Anilins zur Verfügung stellte, haben wir den Versuch in meinem Laboratorium genau mit dem eben erwähnten Erfolge wiederholt. Bei dieser Gelegenheit wurden denn auch einige andere Anilinproben, welche zur Verfügung standen, einer Prüfung unterworfen, so eine kleine Menge Anilin, welche noch aus Isatin gewonnen worden war, ferner ein absolut reines Anilin, welches Hr. Dr. Geyger aus Hydrazobenzol dargestellt hatte, endlich aus niedrig siedendem Handelsproducte durch mehrfache Destillation gereinigtes Anilin. Sämmtliche Proben reinen Anilins, welche dem Versuche unterworfen wurden, erstarrten bei genau derselben Temperatur wie das Höchster Präparat, aber auch nur die reinen Proben, denn Proben von nur mässig höherem Siedepunkte zeigten die Erscheinung nicht.

Diese Wahrnehmung erklärt sehr einfach, wie ich zu der irrthümlichen Meinung gelangen konnte, das Anilin erstarre noch nicht bei  $-20^{\circ}$ . Meine Beobachtungen wurden mit einem direct aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Anilin (Kyanol) angestellt, welches mit dem damals 1843 noch nicht aufgefundenen Picolin verunreinigt war. Auffallender muss es erscheinen, dass man in den Anilinfabriken dem Anilin nicht häufiger im festen Zustande begegnet. Nach Mittheilungen des Hrn. Dr. Martius hat sich in Roumelsburg das Anilin selbst bei der niedrigsten Temperatur des letztverflossenen Winters stets flüssig erhalten. Dies mag einerseits dem Umstande zuzuschreiben sein, dass das fabrikmässig dargestellte Anilin selten absolut rein, namentlich frei von flüssigem Toluidin ist, dann aber auch der Thatsache, dass sich das Anilin weit unter seine Erstarrungstemperatur abkühlen lässt, ohne fest zu werden, dann aber bei der Berührung mit einem festen Körper plötzlich erstarrt.

Wie dem aber auch sei, die Beobachtung des Hrn. Lucius beseitigt die Anomalie, welche der Erstarrungspunkt des Anilins zu bieten schien, insofern man denselben bei extremen Temperaturen unter  $0^{\circ}$  gelegen glaubte, während doch die so nahe stehenden Verbindungen Benzol und Phenol, die eine bei  $+3^{\circ}$ , die andere bei  $+35^{\circ}$ , also beide oberhalb der Erstarrungstemperatur des Wassers, in den festen Zustand übergehen.