

Lohe gesucht werden. Wegen Mangel an Kohlensäure kann das essigsäure Bleioxyd nicht in Bleiweiss übergeführt werden, die Oxydation schreitet bis zu einem bestimmten Punkte fort, ein Theil der Essigsäure verflüchtigt sich bei der hohen Temperatur in den Loogen, die auf 70° C. sich steigern kann, und es entstehen die rothen und gelbrothen Bleiverbindungen.

Auffallend war das Auftreten von Bleisuboxyd in den Schlamm-bottichen. Bei dem Schlemmen und Auswaschen des Bleiweiss nahm das Waschwasser eine dunkle Färbung an, und es setzte sich aus demselben bei ruhigem Stehen eine grauschwarze Masse ab, welche das weisse Fabrikat in einer dünnen Schicht überzog. Zuerst glaubte ich, dass das Waschwasser Schwefelwasserstoff enthielte und sich Schwefelblei bildete. Die Abwesenheit des Schwefels in dem grauschwarzen Absatze wurde jedoch constatirt und derselbe als Bleisuboxyd erkannt, dessen Bildung sich leicht erklärt. Es enthält nämlich das Bleiweiss, so wie es aus der Kammer herausgenommen wird, noch eine ziemliche Quantität metallisches Blei, ungefähr 20 pCt. der angewandten Menge. Zur Trennung desselben von dem Bleiweiss wird das Gemenge 24 Stunden in Wasser gesetzt und alsdann in eine kupferne, siebartig durchlöcherete Trommel gebracht, durch deren Rotation das Metall von dem Bleiweiss abgesondert wird. Nach meiner Ansicht bildet sich bei dieser Operation und dem später folgenden Schlemmen durch die Bewegung des Bleis in dem Wasser das grauschwarze Bleisuboxyd.

Münster, den 28. December 1872.

7. A. Emmerling: Ueber einige Derivate des Acetons.

(Eingegangen am 11. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die „Bemerkungen über das Monochloraceton“, welche L. Henry in diesen Berichten V, S. 965 macht, veranlassen mich, hier einige vorläufige Mittheilungen über das Monobromaceton zu machen, da die Untersuchungen, die mich schon seit längerer Zeit beschäftigen, ein ähnliches Ziel verfolgten, wie die Henry'schen, nämlich die Darstellung des Acetonalkohols resp. Brenztraubenalkohols. Diese Verbindung, deren Darstellung bisher noch den Versuchen trotzte, glaube ich jetzt unter den Händen zu haben, wenn mir auch deren Isolation, resp. Trennung vom Wasser, die bedeutende Schwierigkeiten zu haben scheint, noch nicht gelang.

Die Darstellung des Monobromacetons hat keine Schwierigkeiten, wenn man Aceton mit dem 2–3fachen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und etwas weniger als die berechnete Menge

Brom unter Abkühlung langsam zutröpfelt. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Acetons bleibt das Monobromderivat als dickflüssige dunkle Masse zurück, deren weitere Reinigung für den beabsichtigten Zweck nicht nöthig war.

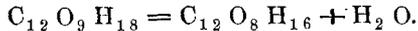
Um es in das Monoxyderivat umzuwandeln, wurde es unter Wasser mit überschüssigem gefällten Silberoxyd in Berührung gebracht. Eine Reaction trat sofort ein, wie man an der von selbst eintretenden Erwärmung der Mischung wahrnehmen konnte. Nach 2—3 tägigem Stehenlassen im Dunkeln wurde der flüssige Theil abfiltrirt. Er enthielt einen leichtflüssigen Körper und das Silbersalz einer organischen Säure. Das Silber wurde durch vorsichtiges Fälln mit Salzsäure entfernt, das Filtrat destillirt. Es wurde als Destillat eine sauer reagirende wässrige Flüssigkeit von eigenthümlich alkoholartigem Geruch erhalten.

Es wurde theilweise über Bleioxyd, theilweise nach Neutralisation mit Baryt einer abermaligen Destillation unterworfen. In beiden Fällen ging mit den Wasserdämpfen eine flüchtige Verbindung über, die nunmehr neutral reagirte, während das Blei und Barytsalz der organischen Säure im Rückstand bleiben. Die Trennung der alkoholartigen Verbindung gelang mir bisher noch nicht; wie es scheint scheitert sie daran, dass wasserentziehende Mittel dieselbe zersetzen. Es war mir daher auch noch nicht möglich, deren Formel und physikalische Eigenschaften festzustellen. Indessen wird es durch die Bedingungen der Reaction und den Umstand, dass die fragliche Substanz in bedeutender Menge als Hauptproduct der Einwirkung erscheint, wahrscheinlich, dass dieselbe nichts anderes ist, als der gesuchte Acetonalkohol. Die Substanz ertheilt dem Wasser einen angenehm süßlichen Geschmack; sie zeichnet sich durch ein bedeutendes Reduktionsvermögen aus, eine Eigenschaft, durch welche sie leicht von anderen Substanzen unterschieden werden kann, und auf die sich wahrscheinlich auch eine Methode ihrer quantitativen Bestimmung wird gründen lassen. Alkalische Kupferoxydlösung wurde unter günstigen Bedingungen schon in der Kälte, sofort bei gelindem Erwärmen zu schön rothem Kupferoxydul reducirt.

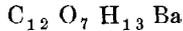
Diese Reaction hatte für mich noch ein besonderes Interesse, da meine Untersuchungen ursprünglich dahin gerichtet waren: etwaige Beziehungen zwischen den Kohlehydraten und den Oxyderivaten des Acetons zu ermitteln, die mir aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich waren. Das erwähnte Verhalten der neuen Substanz gegen Kupferoxyd begrüßte ich als eine erste Thatsache, welche eine Bestätigung der von mir gehegten Vermuthung in Aussicht stellte.

Aus dem bei der Destillation zurückbleibenden Bleisalz konnte mit Schwefelwasserstoff eine Säure abgeschieden werden, die beim Verdampfen bei gelinder Temperatur, zuletzt über Schwefelsäure, als Syrup

zurückbleibt. Sie hat einen stark sauren, nachträglich bitteren Geschmack. Die Analyse der bei 100° längere Zeit getrockneten Substanz ergab Zahlen, die der Formel entsprechen

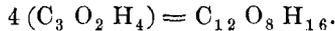


Das Barytsalz bildet einen durchsichtigen nach dem Trocknen über Schwefelsäure glasharten Gummi. Es verliert beim Trocknen bei 100° Wasser und wird constant, wenn seine Zusammensetzung



(gef. 20.9 Ba berechnet 20.3).

Die freie Säure entsprach also einem Hydrat, das Barytsalz einem Anhydrid einer Verbindung von der kohlehydratähnlichen Zusammensetzung $C_{12}O_8H_{16}$, die wahrscheinlich durch Condensation aus dem Aldehyd der Brenztraubensäure entsteht:



Die Fortsetzung meiner Untersuchungen wird lehren, ob diese Annahmen die richtigen sind, und behalte ich mir ein weiteres Studium der von mir erhaltenen Verbindungen vor.

Kiel, chem. Lab. des landw. Generalvereins, d. 10. Jan. 1873.

8. W. Morgan: Bemerkungen zu der Abhandlung von Unger über das Ultramarin.

(Eingegangen am 13. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem theilte C. Unger in diesen Berichten seine Ansicht über die Zusammensetzung des Ultramarins mit. Unger sagt: „Die chemische Natur des Ultramarins ist trotz vielfacher Untersuchungen noch keineswegs aufgeklärt, und die Annahme, es enthalte Schwefelaluminium oder Schwefelnatrium oder ein polythionsaures Natron, wird sehr zweifelhaft, wenn man sieht, dass das Ultramarin vom schmelzenden chlorsauren Kali nicht zersetzt wird und selbst den Alkalien und den Nitraten in der Hitze eine gewisse Zeit widersteht. Ultramarin gibt zwar beim Glühen mit Natronkalk höchstens eine Spur Ammoniak, schmilzt man es aber mit geglühtem Phosphorsalz oder mit saurem schwefelsauren Alkali, so wird eine bedeutende Menge Stickgas frei.“ Unger fand in blauem Ultramarin 5.5 pCt. Stickstoff. Obgleich das Ultramarin vielfach seit den letzten 40 Jahren analysirt wurde, so ist doch bis jetzt von Niemand Stickstoff darin gefunden worden, und da sich in keiner der vielen Analysen ein Deficit von ca. 5 pCt. findet, wie es sein müsste, wenn im Ultramarin die von Unger angegebene Menge von Stickstoff vorhanden wäre, so habe ich die Angaben von Unger unter Leitung von Prof. Will durch folgende Versuche geprüft: