

Was nun die Verunreinigungen des gereinigten oder pattinsonirten Bleies anbelangt, so ist immer eine Spur Eisen im Blei nachzuweisen, ebenso Antimon, welches sich aber mit der meistens vorhandenen, sehr kleinen Menge Silber verbindet; soll das Kupfer ganz, oder wenigstens beinahe vollständig entfernt werden, so ist dies nur durch mehrere nacheinander vorzunehmende Schmelzprocesse möglich. Kupfer kann überhaupt um so mehr aufgenommen werden, je höher die Temperatur ist, etwa 1,5 bis 2 pCt.; wenn ziemlich Schwefel vorhanden ist, so verbindet es sich mit Schwefel und kann dann auch leichter entfernt werden, indem es aus Schwefelkupfer bis auf Spuren auf der Oberfläche abgezogen werden kann; solch gereinigtes Blei enthält dann noch 0,1—0,2 pCt. Kupfer. Die Reinheit des Bleies ist für viele technische Verwendungen geradezu nothwendig, nur zur Glas- und Bleiweissfabrikation mögen sehr kleine Mengen nachtheilig sein, was dagegen bei Verwendung des Bleies zum Walzen oder zu Röhren weniger der Fall ist. Besonders ist hervorzuheben, dass ein grösserer Gehalt an Kupfer im Blei bei der Bleiweissfabrikation heran tritt, indem das Kupfer dem letzteren eine sehr schwache röthliche Abstufung zu geben im Stande ist: diese röthliche Färbung verschwindet aber ganz, wenn bei Herstellung des Bleiweiss demselben eine reichliche Menge von Gasen zugeführt wird, tritt auch fast gar nicht ein, wenn der Luft nur starker freier Zutritt gestattet ist; namentlich ist die röthliche Färbung mehr im Innern des Bleiweisses zu erkennen, bei Gegenwart von Schwefelantimon ist dagegen die rothe Färbung nicht mehr sichtbar. Reines Blei schmilzt bei 330—335° und erstarrt ruhig mit eingesenkter Oberfläche. Bis fast zum Schmelzpunkt erhitzt wird es dann leicht spröde und springt durch Hammerschlag in Stücke. Bei Weissglühhitze kommt es bei gänzlichem Abschluss der Luft in eine wallende Bewegung und fängt an zu verdampfen.

Stuttgart, Februar 1873.

Correspondenzen.

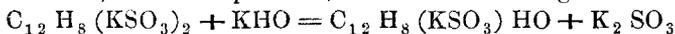
66. Felix Wreden, aus St. Petersburg vom 6./18. Februar 1873.

Hr. P. Latschinoff hat die in Gemeinschaft mit Hrn. A. Engelhardt begonnene Untersuchung über das Diphenyl (diese Berichte IV, 561) gegenwärtig wieder aufgenommen und theilt Folgendes mit:

Das Diphenyl wurde nach Fittig bereitet, wobei theilweise Chlorbenzol statt Brombenzol benutzt wurde. Kupfer ist auf beide Körper ohne Einwirkung. Die Ausbeute steht weit hinter der theoretischen zurück.

Die Mono- und Disulfodiphenylsäure trennt Hr. L. gegenwärtig durch die Kupfersalze, nicht wie angeführt (l. c.) durch die Kaliumsalze. Das beschriebene Kaliumsalz der Monosulfosäure enthielt, wie sich später erwiesen hat, eine Beimengung von Disulfosalz, welches durch Krystallisation nicht zu trennen ist. Reines Monosulfodiphenylsaurer Kalium, $C_{12}H_9KSO_3 + 2H_2O$, aus dem Kupfersalz erhalten, krystallisirt aus Weingeist (40 pCt.) in flachen Nadeln oder langen Tafeln, ist in Wasser ziemlich, in schwachem Weingeist leicht löslich. Das Kupfersalz $(C_{12}H_9SO_3)_2Cu + 6H_2O$ ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich, leichter in 40procentigem Weingeist, krystallisirt in Rhomben oder Prismen. In absolutem Alcohol sind alle Monosulfodiphenylsalze schwer löslich. Monosulfodiphenylsaurer Kalium mit Aetzkali zusammengeschmolzen liefert den Alcohol $C_{12}H_9(OH)$ (Oxydiphenyl) als microscopische verfilzte Nadeln, welche in Weingeist (40 pCt.), Aether und Aetzkali leicht löslich sind; in siedenden Lösungen kohlenaurer Alkalien löst sich das Oxydiphenyl unverändert ohne Kohlensäureentwicklung. Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor; in ammoniakalischer Lösung wird es von salpetersaurem Silber bei Siedhitze nicht angegriffen; Bleizucker ergibt einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Es schmilzt bei 164—165°, siedet unzersetzt bei 305—308°, sublimirt, geht mit Wasserdämpfen unzersetzt über. Das Benzoyloxydiphenyl $C_{12}H_9O$ (C_7H_5O), durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Oxydiphenyl erhalten, bildet in Weingeist und Aether schwer lösliche, in siedendem toluolhaltigem Benzol leicht lösliche längliche Tafeln mit einspringenden Winkeln. Schmelzpunkt 152°.

Wird Oxydiphenyl mit Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, so erhält man ein Gemenge von Mono- und Disulfooxydiphenylsäure, welche als Kaliumsalze zu trennen sind. Die Monosäure sowie ihre Salze gehen bei weiterem Erwärmen mit Schwefelsäure in Di-Verbindungen über; erstere Salze sind schwerer löslich als die entsprechenden Di-Salze; Eisenchlorid giebt mit Monosalzen keine Färbung, mit Disalzen aber eine charakteristische Indigofärbung. Disulfooxydiphenylsaurer Kalium liefert beim Schmelzen mit Aetzkali erst Monosalz, darauf Diphenol, nach den Gleichungen:



Monosulfooxydiphenylsaurer Kalium destillirt¹⁾ liefert Oxydiphenyl und Disulfooxydiphenylsaurer Kalium; die Angabe von früher (l. c.), nach welcher bei derselben Reaction Diphenol erhalten wurde,

¹⁾ Um Ueberhitzungen zu vermeiden, wurde zum Monosalz in der Retorte Quecksilber zugegeben. Das erhaltene Oxydiphenyl war identisch mit dem früher erwähnten.

ist somit zu berichtigen; das damals angewandte Monosalz enthielt, wie sich später erwiesen hat, eine Beimengung von Diphenol. Das monosulfodiphenylsaure Kalium $C_{12} H_8 (KSO_3) OH + H_2 O$ ist leicht löslich in schwacher Kalilösung, obgleich dabei kein basisches Salz erhalten wird, in siedendem Wasser, schwer löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur; am Besten löst es sich in siedendem Weingeist (40 pCt.). Die Ba-, Ca-, Cu- und Pb-Salze geben leicht basische Salze und krystallisiren bald in Nadeln, bald in Blättchen, sind schwer löslich in Wasser und Alkohol, verhältnissmässig besser in Weingeist (40 pCt.). Das neutrale Ba-Salz enthält $1 H_2 O$, das Ca-Salz $3 H_2 O$. Charakteristisch ist das Doppelsalz $[C_{12} H_8 SO_3 (OH)]_4 K_2 Cu + 6 H_2 O$, welches in grünen Blättchen krystallisirt.

Disulfooxydiphenylsaures Kalium $C_{12} H_7 (KSO_3)_2 OH + 1\frac{1}{2} H_2 O$, auf oben erwähnte Art erhalten, stellt zu Warzen vereinigte Nadeln dar, welche in Wasser leicht löslich sind, durch Alcohol aus der Lösung gefällt werden; mit Ba-, Ca-, Ag-, Cu-salzen giebt die Lösung keine Niederschläge; Bleisalze bringen einen geringen Niederschlag, wahrscheinlich von basischem, in Essigsäure löslichem Salz hervor. In Gegenwart von Ammoniak fallen nach Zusatz von Ba-, Ca- oder Pb-salzen zur Lösung des Kaliumsalzes, basische Salze nieder. Das Salz ist identisch mit dem bei Destillation von Monosulfooxydiphenylsaurem Kalium erhaltenen.

Wird Oxydiphenyl (3 Th.) mit 4 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1, 2) gelinde erwärmt, so schmilzt es, wobei sich zwei Producte bilden, Mono- und Dinitrooxydiphenyl. Mit Wasserdämpfen geht blos das erstere über, was zur Trennung benutzt wird. Mononitrooxydiphenyl $C_{12} H_8 (NO_2) OH$ (Schmelzp. 67°) krystallisirt in citronengelben Prismen oder Blättchen mit einspringenden Winkeln, sublimirt von 110° an, ist leicht löslich in Aether, Weingeist, löslich in kohlen-sauren Alkalien ohne Kohlensäureentwicklung zu unbeständigen rothen Verbindungen, welche beim Trocknen, theilweise beim Lösen in Wasser Mononitrooxydiphenyl regeneriren; der Kaliumverbindung wird ersteres selbst bei Gegenwart von Potasche durch Aether entzogen.

Binitrooxydiphenyl $C_{12} H_7 (NO_2)_2 OH$ (Schmelzp. 154°) krystallisirt in goldgelben Blättchen oder verlängerten Tafeln, welche in Aether, Alcohol und Benzol schwer löslich sind und mit Potaschelösung erwärmt ein schwer lösliches Kaliumsalz $C_{12} H_7 (NO_2)_2 OK + 2 H_2 O$ liefern; letzteres krystallisirt in ringförmig gewundenen Blättchen.

Hr. F. Flavitzky hat Aluminium auf wasserfreies Zinkchlorid in der Hitze einwirken lassen und dabei die nach der Gleichung



berechnete Menge Zink als Regulus erhalten. Auf wasserfreies

Magnesiumchlorid wirkt Aluminium nicht ein. Ausserdem hat Hr. F. gefunden, dass die Verbindung Al Na Cl_4 durch Wasser zersetzt wird.

Hr. N. Mentschutkin macht eine vorläufige Mittheilung über eine von ihm unternommene Untersuchung der Parabansäure. Zunächst hat Hr. M. gefunden, dass Parabansäure Salze zu liefern im Stande sei, obwohl unter etwas ungewöhnlichen Bedingungen. So wird das Kaliumsalz $\text{C}_2 \text{HKN}_2 \text{O}_3$ als fein krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von Parabansäure in absolutem Alcohol mit Kaliumaethylat versetzt wird. Mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, liefert das Salz rhombische Prismen von oxalursäurem Kalium. Dasselbe lässt sich vom Natrium- und Ammoniumsalz sagen. Letzteres dissociirt in trockenem Zustande im Luftbade erhitzt vollständig in Ammoniak und Parabansäure; im zugeschmolzenen Rohr in einer Ammoniakatmosphäre wird es bei 100° fast vollständig in das isomere Oxaluramid umgewandelt. Die erwähnten Facta lassen den Verfasser die Ansicht, Parabansäure sei ein substituierter Harnstoff, für unrichtig ansprechen; eher liesse sich in derselben ein Analogon der Cyansäure erblicken. Da diese Untersuchung einen neuen Gesichtskreis über einige Harnsäurederivate zu eröffnen scheint, so möchte sich Hr. M. das Recht vorbehalten Alloxan und Barbitursäure in der nämlichen Richtung zu studiren.

Hr. A. Buttlerow und B. Gorjainow theilen eine Thatsache mit, die auch von praktischer Bedeutung sein dürfte; nämlich, dass Aethylen bei $160\text{--}170^\circ$ vollständig von concentrirter Schwefelsäure absorbiert werde. Sie nehmen an, dass auch in dem bekannten Experiment von Berthelot die Absorption zum Theil von durch Reibung hervorgerufener Wärme bedingt sei.

Frl. A. Wolkow hat auf Buttlerow's Isocrotylaether 1procentige Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei $150\text{--}160^\circ$ einwirken lassen und in dem Reactionsproducte eine grössere Quantität Aceton nachgewiesen als der Isocrotylgruppe entspricht.

Hr. Ivanow-Gajewsky hat bei Oxydation von Curcumin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Terephtalsäure erhalten. Rosocyanin enthält kein Bor und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure.

Hr. Hemilian hat Sulfobuttersäure durch Einwirkung von $\text{SO}_3 \text{HCl}$ auf Buttersäure bei 145° erhalten. Durch das Bleisalz gereinigt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet stellt sie einen unkrystallinischen hygroscopischen Syrup dar. Die Salze, das Calciumsalz ausgenommen, sind in Weingeist unlöslich; können gut krystallisirt erhalten werden. Das Ba-Salz krystallisirt in rhombischen Tafeln; das Ag-Salz wird aus Wasser in Nadeln erhalten; das Ca-Salz krystallisirt aus weingeistiger Lösung beim Versetzen mit Aether.

Hr. P. Kurbatow hat bei Einwirkung von Jodaethyl auf schwefligsaures Silber nicht Schwefligsäureaether, sondern den Aether der Aethylsulfonsäure $S(C_2H_5)O(C_3H_5O)$, welcher bei $205-208^{\circ}$ siedet, erhalten

67. A. Henninger, aus Paris 24. Februar 1873.

Akademie, Sitzung vom 10. Februar.

Hr. Des Cloizeaux, auf den Amblygonit und Montebrasit zurückkommend, erklärt diese Mineralien für zwei verschiedene Species, obwohl von sehr naher Zusammensetzung. Bei einem Amblygonit von Montebras hat er durch Spalten die Fundamentalform erhalten und gemessen:

$\infty 'P : \infty P' = 151^{\circ}4'$; $OP : \infty 'P = 105^{\circ}44'$; $OP : \infty P' = 95^{\circ}20'$; $'\check{P}' \infty : \infty 'P = 96^{\circ}15'$; $'\check{P}' \infty : \infty P' = 99^{\circ}14'$. Die Ebene der optischen Axen liegt in dem spitzen Winkel von OP und $\infty 'P$; scheinbare Neigung derselben in Oel = $52^{\circ}47'$ — $55^{\circ}40'$. Zusammensetzung nach der Analyse des Hrn. Pisani:

Fl = 10.40; $P_2O_5 = 46.85$; $Al_2O_3 = 37.60$; $Li_2O = 9.60$; $Na_2O = 0.59$; $H_2O = 0.14$. Summe 105.18. Vol. Gew. = 3.076.

Hr. S. de Luca hat Stalagmite der grossen Fumarole der Solfatare von Pouzzoles analysirt und folgende Resultate erhalten:

$SO_3 = 20.7$; $SO_2 = 3.6$; $As_2O_3 = 1.5$; $Al_2O_3 = 7.9$; $CaO = 6.9$; $(NH_4)_2O = 5.3$; $Cl = 1.5$; $FeO = 1.4$; $SiO_2 = 0.8$; $H_2O = 27.8$; $(P_2O_5, MgO, K_2O, Na_2O \text{ etc.}) = 22.7$.

Hr. Bourgoin legt seine Arbeit über die Einwirkung von Brom auf Bibrombernstensäure vor; ich habe derselben schon Erwähnung gethan.

Akademie, Sitzung vom 17. Februar.

Hr. A. Colley hat die Acetochlorhydrose $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4Cl$ aus Glucose und Chloracetyl bereitet, mit abgekühlter rauchender Salpetersäure behandelt und dabei das Chlor einfach durch NO_3 ersetzt, folglich eine Tetracetomonitrose $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4(NO_3)$ erhalten. Die Bereitung dieser Verbindung ist mit Schwierigkeiten verbunden, und sie kann nur bei genauer Innehaltung einer Reihe von Bedingungen, welche Hr. Colley ausführlich angiebt, mit Erfolg durchgeführt werden. Die Tetracetomonitrose bildet schöne, farblose schiefe Prismen, welche in Wasser unauflöslich, in Alkohol und Aether dagegen löslich sind. Sie schmilzt bei 145° und explodirt weder durch höheres Erhitzen noch durch Stoss. Spec. Gew. bei $18^{\circ} = 1.3487$; sie ist rechts drehend $(\alpha)_g = + 159^{\circ}$. Wasser und Alko-