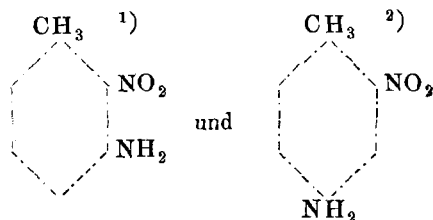


Nitrotoluidin liefern. Dieses krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln, die bei $94^{\circ}.5$ schmelzen, mit Säuren sehr unbeständige Verbindungen bilden und mit Essigsäureanhydrid ein Acetnitrotoluid liefern, das in farblosen, bei $155^{\circ}.5$ schmelzenden Prismen krystallisirt.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure etc. wurde aus dem Nitrotoluidin ein flüssiges, auch in niedriger Temperatur nicht erstarrendes Nitrotoluol gewonnen, welches, mit Zinn und Salzsäure behandelt, Orthotoluidin lieferte, an dem alle für diese Base charakteristischen Reactionen sehr schön beobachtet werden konnten.

Aus diesen Resultaten folgt, dass in dem flüssigen Dinitrotoluol und dem daraus sich ableitenden Nitrotoluidin die eine Gruppe NO_2 die Orthostelle einnimmt. Für die andere Gruppe NO_2 oder für das NH_2 im Nitrotoluidin bleibt dann nur noch die Stelle 5 oder 6 übrig, denn die Nitrotoluidine



sind schon bekannt und besitzen ganz andere Eigenschaften, als das oben beschriebene Nitrotoluidin.

Die Reduction des flüssigen Dinitrotoluols mit Salzsäure und Zinn, welche nur mit geringen Mengen ausgeführt werden konnte, gab ein Toluylendiamin, dessen schwefelsaures Salz die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\text{SH}_2\text{O}_4, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ besass, und das von allen schon bekannten isomeren Verbindungen wesentlich verschieden war.

Greifswald, den 23. April 1874.

188. Rud. Günsberg: Zur Kenntniss des Ammoniaksodaprocesses.
(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter diesem Titel hat Professor A. Bauer in dem 5. Hefte dieser Berichte (S. 272) die Thatsache als etwas Neues hervorgehoben, dass in einem Gemenge von Natriumbicarbonat und Salmiak in wässeriger Lösung eine Umsetzung im entgegengesetzten Sinne, wie beim Ammoniaksodaprocess vor sich gehen kann, nämlich in Kochsalz und Ammoniumbicarbonat.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg. Ann. 158, 348. Schmelzp. $133-134^{\circ}$.

²⁾ - - - - - 155, 14. - $77^{\circ}.5$.

Ich habe bei meinen Versuchen über den Ammoniaksodaprocess, mit welchen ich noch gegenwärtig beschäftigt bin, schon längst und mehrere Male diese Thatsache zu beobachten Gelegenheit gehabt, ohne jedoch dieselbe zur Veröffentlichung zu bringen, weil ich diesen Vorgang als selbstverständlich voraussetzte, ja denselben meinen Versuchen von vorn herein zu Grunde legte. Bei der grossen Flüchtigkeit des Ammoniumcarbonats schon bei gewöhnlicher Temperatur und den Löslichkeitsverhältnissen des Kochsalzes, wie des Natrium- und Ammoniumbicarbonats bei verschiedenen Temperaturen, ist es nach den bekannten Gesetzen der Verwandtschaftserscheinungen selbstverständlich, dass aus einem Gemenge von Natriumbicarbonat und Salmiak in wässriger Lösung in offenen Gefässen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur sich immer das flüchtige Ammoniumcarbonat bildet, welches sich verflüchtigt, während das nichtflüchtige und lösliche Kochsalz in Lösung bleibt, und in geschlossenen Gefässen bei niedriger Temperatur sich wiederum das unter diesen Umständen schwerer lösliche Ammoniumbicarbonat ausscheidet, während das lösliche Kochsalz zurückbleibt. Derjenige Antheil des Natriumbicarbonats, welcher in der Salmiaklösung gelöst bleibt, muss daher für die Sodagewinnung als verloren betrachtet werden, da derselbe höchstens nur als Kochsalz wieder zu gewinnen wäre, was jedoch schwerlich lohnend sein dürfte.

Bei meinen Versuchen über den Ammoniaksodaprocess bin ich von der Ansicht ausgegangen, dass der vortheilhafteste Betrieb der Sodaerzeugung nach diesem Prozesse nur dann zu erreichen wäre, wenn das Mengenverhältniss zwischen Kochsalz, Ammoniak und Wasser so regulirt ist, dass nach Beendigung der Umsetzung eine gesättigte Salmiaklösung erhalten wird. Die Aufgabe, welche ich mir gestellt habe, besteht nun darin, zu bestimmen, bei welcher Temperatur und unter welchem Drucke dieser Zweck sich am vortheilhaftesten erzielen lässt, sodass bei einer möglichst vollständigen Umsetzung in Natriumbicarbonat und Salmiak dieser letztere in gesättigter wässriger Lösung möglichst wenig Natriumverbindungen enthalten soll.

Wird z. B. bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet, so wären 58.5 Theile Kochsalz in 180 Theilen Ammoniakflüssigkeit mit dem Gehalte von 10.396 pCt. Ammoniak zu lösen, um nach dem Einleiten von Kohlensäure bei vollständiger Umsetzung eine gesättigte Salmiaklösung zu gewinnen. Um nun zu erfahren, wie viel Natriumbicarbonat in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Salmiaklösung in Lösung bleibt, wurde eine bei 17° C. gesättigte Salmiaklösung in geschlossenem Gefässe mit Natriumbicarbonat so lange in Berührung gelassen, bis sich Nichts mehr löste, und in der klaren Lösung dann der Kohlensäuregehalt bestimmt. — 9.7030 Gr. dieser klaren Lösung enthielten nun 0.2760 Gr. Kohlensäure, dieses entspricht 0.5269 Gr.

Na } CO³. — 100 Theile dieser Salmiaklösung mit dem Gehalte von
 H }
 25.89 Theilen Salmiak enthielten demnach bei gewöhnlicher Tempera-
 tur und unter gewöhnlichem Druck 5.742 Theile Natriumbicarbonat
 in Lösung. Der Schwerpunkt des ganzen Ammoniaksoadaprocesses
 liegt daher in Löslichkeitsverhältnissen, mit deren Ermittlung ich
 eben beschäftigt bin.

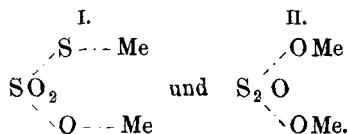
K. K. techn. Akademie in Lemberg, den 20. April 1874.

189. Hans Bunte: Zur Constitution der unterschwefligen Säure.

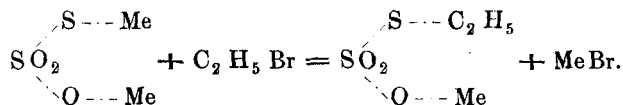
(Eingegangen am 1. Mai.)

Die Constitution der unterschwefligen Säure ist in den letzten
 Jahren mehrfach Gegenstand der Besprechung gewesen¹⁾.

Es handelt sich im Wesentlichen um die Frage, ob die hypothe-
 tische unterschweflige Säure, S₂O₃H₂, zwei Hydroxylgruppen, oder
 eine OH- und eine SH-Gruppe enthalte, sodass die unterschweflig-
 sauren Salze durch eine der folgenden Formeln auszudrücken wären:



Wenn den unterschwefligsauren Salzen die Formel I. zukommt
 (Odling), so war zu erwarten, dass sich das an Schwefel gebundene
 Metallatom bei der Behandlung mit Aethylbromür relativ leicht gegen
 Aethyl würde auswechseln lassen:



Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Erwärmt man Aethylbromür (1 Mgw.) mit einer wässrigen Lö-
 sung von unterschwefligsaurem Natron (1 Mgw.) am Rückflusskühler,
 so ist innerhalb weniger Stunden die Zersetzung beendet. Man ver-
 dampft die klare wässrige Lösung in gelinder Wärme zur Trockne
 und zieht die Salzmasse mit wenig siedendem Alkohol aus. Der

¹⁾ Buchanan, diese Ber. III, 485.
 Mendelejeff, diese Ber. III, 870.
 Blomstrand, diese Ber. III, 957.
 Spring, diese Ber. VI, 1108.
 Michaelis, Ann. d. Chem. u. Ph. 170, 86.