

nur mit dem Unterschiede, dass die Dinitroverbindungen des letzteren beide krystallisiren.

Beide Dinitroäthylverbindungen geben, mit Salpeterschwefelsäure weiter nitriert, dieselbe bei 92° schmelzende Trinitroverbindung¹⁾, ohne dass den aus der einen oder der anderen Verbindung erhaltenen Krystallen ein öliger Körper beigemischt wäre, welchen man immer als unangenehme Beigabe sich bilden sieht, sowie man den Kohlenwasserstoff direct mit dem Säuregemisch behandelt. Durch blosses Abpressen dieses Oeles verringert man die Ausbeute an krystallisirter Trinitroverbindung auf ein Minimum; weit reichlicher aber fällt die Menge aus, wenn man das Oel mit kleinen Mengen von Alkohol auszieht. Am vortheilhaftesten indess bleibt immer die Darstellung der Trinitroverbindung von einer der Dinitroverbindungen aus, resp. von deren Gemengen. Man kann sich so leicht grosse Mengen davon verschaffen. — Die erhaltene Trinitroverbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich, weit leichter in kochendem, und krystallisirt daraus in kurzen, harten, sternförmig gelagerten Prismen.

Beider volumetrischen Stickstoff-Bestimmung der Trinitroverbindung gaben 0.1950 Grm. 29 CC. N bei einem Barometerstande von 749^{mm} und einer Temperatur von 22°, entsprechend 0.032348 Grm. N = 16.38 pCt.

Die Formel $C^9 H^9 (NO^2)^3$ verlangt = 16.47 pCt.

Eine Verbrennung der Verbindung lieferte folgende Zahlen: 0.2232 Grm. gaben 0.3521 CO^2 = 0.0960 Grm. C = 43.02 pCt. und 0.0870 Grm. $H^2 O$ = 0.00966 Grm. H = 4.32 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $C^9 H^9 (NO^2)^2$ verlangt 42.35 pCt. C und 3.53 pCt. H.

Wir gedenken ein eingehenderes Studium der Derivate des Aethyltoluols fortzusetzen, und werden unsere Aufmerksamkeit zunächst den Monosubstituten desselben zuwenden, der Sulfosäure, der Mononitro-, Monoamido- und der Monobromverbindung.

Göttingen, im November 1874.

439. W. Müller (Perleberg): Die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff und die Anwendung derselben für die Unterscheidung und quantitative Bestimmung der Metalle.

(Eingegangen am 13. November.)

In einer früher²⁾ veröffentlichten Reihe von Versuchen hatte ich gefunden, dass die Reduction der Oxyde vom Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Zinn, Nickel, Kobalt,

¹⁾ Ann. 136, 314.

²⁾ Poggd. Ann. 136, 51.

Eisen und Mangan durch Wasserstoff in einer bestimmten Abhängigkeit zu der Temperatur steht, insofern jedes Oxyd von einem gewissen Wärmegrad an aufwärts die Einwirkung des Wasserstoffs deutlich erkennen lässt. Dieser Wärmegrad, bei demselben Oxyde in allen Versuchen constant befunden, war für jedes einzelne unter den untersuchten ein anderer und liess sogar verschiedene Modificationen desselben Oxyds — beim Zinn und beim Quecksilber — von einander unterscheiden.

Im Anschluss hieran ist nun versucht worden, wie weit es möglich ist, durch Festhalten der Temperatur auf einer bestimmten Höhe in einem Gemenge mehrerer Oxyde die einzelnen Bestandtheile desselben quantitativ zu bestimmen.

Die Reduction wurde wie früher in einer knieförmig gebogenen Gasröhre ausgeführt, deren kurzer zugeschmolzener Schenkel das Oxyd enthielt und in einem Sand- oder Paraffinbade erwärmt wurde, während der zweite offene Schenkel durch Quecksilber oder Wasser abgesperrt war. $\frac{1}{4}$ Kubikctm. verschwundenen Wasserstoffs, gleichwerthig mit weniger als $\frac{1}{3}$ Milligramm Sauerstoff, war so leicht zu beobachten.

Bei sämmtlichen Oxyden wurde die auffallende Thatsache wahrgenommen, dass nach einiger Zeit — in einem Falle z. B. nach einer Stunde — die Reduction erheblich abgeschwächt wurde, sodass trotz der jetzt vorhandenen kleineren Menge an Oxyd ein erheblich geringerer Procentsatz von Sauerstoff in derselben Zeit an den Wasserstoff abgegeben wird. Diese Abschwächung des Reductionsprocesses hat nicht ihre Ursache in einer molekularen Veränderung der Oxyde durch die Wärme, bei längerem Erhitzen derselben vor der Reduction bleibt der Verlauf des Processes unverändert, nicht in einer Veränderung des Wasserstoffs, denn eine von immer neuem Wasserstoff durchströmte, das Oxyd fassende Kugelhöhle zeigt dasselbe Verhalten, auch nicht in dem dem Oxyd durch die Reduction beigemischtem Metall, weil Quecksilberoxyd, dessen Metall sich entfernt von dem Oxyd absetzte, die Erscheinung ebenfalls sehr deutlich erkennen liess. Da eine höhere Temperatur zur Entfernung des letzten Restes an Sauerstoff nicht erforderlich ist, so wurde ich zu der Annahme geführt, dass bei derselben absoluten Entfernung von Sauerstoff und Metall im Oxyd durch die Reductionsbewegung benachbarter Theilchen eine Gruppierung der beiden Elemente erfolgt, die den Eintritt des Wasserstoffs erschwert.

Die Erscheinung ist übrigens weiter verbreitet. Nach der Beobachtung von L. Bell¹⁾ nimmt die Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxyd einen ähnlichen Verlauf. H. Rose hebt in seinem Hand-

¹⁾ Chem. News 23, 258 u. 267.

buche bei der Scheidung von Kobalt und Mangan durch Reduction des Chlorkobalts mit Wasserstoff die grosse Schwierigkeit hervor, das Ende der Reduction herbeizuführen. Auch scheint mir das Verhalten vom Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Quecksilber beim Erhitzen an der Luft, die Schwierigkeit, den letzten Rest von Metall in Oxyd überzuführen eine verwandte Erscheinung zu sein.

Weil nun die Reduction eine lange Zeit in Anspruch nimmt, so war zu untersuchen, ob nicht durch lange fortgesetztes Erhitzen der Oxyde unterhalb ihrer Reductionstemperatur eine bemerkenswerthe Menge von Wasserstoff aufgenommen würde. Kupferoxyd wurde 14 Stunden lang 50° unter jener Temperatur, Bleioxyd 100° unter derselben mehrere Tage hindurch mit Wasserstoff erhitzt ohne irgend eine Einwirkung. Also sind die Oxyde bei dieser Temperatur als unzersetzbar anzusehen; beim Erhitzen bis in die Nähe des Reductionspunktes dagegen zeigte sich bei stundenlanger Beobachtung eine Abnahme des Wasserstoffs, die mit dem Steigen der Temperatur mehr und mehr zunahm, bis sie am Reductionspunkte, im Bereiche einer Temperaturzunahme von wenigen Graden, sich derart steigerte, dass die aufsteigende Bewegung des Sperrwassers deutlich sichtbar wurde. Es tritt somit eine gewisse Analogie mit den Phänomenen des Siedens und der Zersetzung durch Wärme hervor. Dort zeigt sich eine mit steigender Temperatur zunehmende Verdunstung und Dissociation vorausgehend, hier die ebenso zunehmende langsame Reduction.

Weil indessen eine erhebliche Einwirkung erst nahe am Reductionspunkte stattfindet, so blieb die Bestimmung der Oxyde nach dem bezeichneten Verfahren eine mögliche, und so wurde die Prüfung der einzelnen Bestimmungen vorgenommen.

Das Gemenge der Oxyde wurde erhalten entweder durch Fällung aus den gemischten Lösungen, oder durch Eindampfen und Glühen der salpetersauren Salze. Das Erhitzen in der Versuchsröhre geschieht am besten mit Hilfe eines Thermoregulators im Sandbade; es macht in den meisten Fällen durchaus keine Schwierigkeit, da die Reductionstemperaturen weit von einander abstehen. Der Versuch ist beendet, wenn der Stand des Sperrwassers constant gefunden ist, das zeitweise Notiren desselben die einzige Arbeit dabei.

Das Ergebniss der einzelnen Versuche war nun folgendes:

1) Kupfer und Zink. Ende des Versuchs nach 5 Stunden, gefunden 0.034 Grm. Sauerstoff des Kupferoxyds, die Rechnung verlangt 0.0338 Grm.

2) Kupfer und Silber. Dauer des Versuchs 45 Stunden, gefunden 20.9 statt 20.5 Milligramm.

3) Kupfer und Wismuth. Dauer des Versuchs 26 Stunden, gefunden 20.2 statt 20 Milligramm.

4) Kupfer und Cadmium. Dauer des Versuchs 22 Stunden, gefunden 28.4 statt 28.5 Milligramm.

5) Kupfer und Blei. Dauer des Versuchs 45 Stunden, gefunden 19.2 statt 18.8 Milligramm.

6) Kupfer und Zinn. Dauer des Versuchs 9 Stunden, gefunden 12.3 statt 12.4 Mgr.

7) Silber und Eisen sind nicht zu bestimmen, vielleicht treten ihre Oxyde zu einer chemischen Verbindung zusammen.

8) Silber und Blei waren nicht zu bestimmen.

9) Arsen und Antimon desgleichen.

10) Quecksilber und Eisen. Dauer des Versuchs 25 Stunden, gefunden 19,6 statt 20.5 Milligramm.

11) Kupfer, Eisen und Zink. Dauer des Versuchs 10 und 26 Stunden, gefunden 17.5 statt 17.6 und 16.8 statt 16.0 Milligramm.

12) Kupfer, Cadmium und Zink. Dauer des Versuchs 12 und $2\frac{1}{2}$ Stunden. Gefunden 24.2 statt 25.2 und 11.2 statt 10.9 Milligr.

13) Kupfer, Zinn, Blei und Zink konnten nicht alle neben einander bestimmt werden, wohl aber die Combinationen Kupfer, Zinn, Zink und Kupfer, Blei, Zink.

14) Kupfer, Mangan, Eisen und Zink. Die Bestimmungsmethode erwies sich hier unbrauchbar.

Die meisten der versuchten Analysen haben sich somit ausführbar erwiesen, und es ergibt sich aus denselben daher auch noch das theoretisch wichtige Resultat, dass die Oxyde, auch wenn sie aus einer Lösung gemeinschaftlich niedergeschlagen wurden, doch als unverbunden neben einander gelagert anzusehen sind.

440. W. Heintz: Bemerkungen zu der Mittheilung von N. Sokoloff und P. Latschinoff¹⁾ über die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton.

(Eingegangen am 14. November.)

Die in der Ueberschrift genannte Mittheilung an die chemische Gesellschaft hat mich dadurch erfreut, dass die Verfasser meine Entdeckungen vollständig bestätigen. Nur in einem Punkte weichen ihre Angaben von den meinigen wesentlich ab. Sie zeihen mich eines Irrthums, und dies veranlasst mich zu einigen Bemerkungen.

N. Sokoloff und P. Latschinoff meinen, ich hätte Mesityloxyd für Diacetonamin gehalten. Es ist dies eine starke Zumuthung. Meine inzwischen erschienene ausführliche Abhandlung²⁾ wird sie

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1334.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 174, 133.