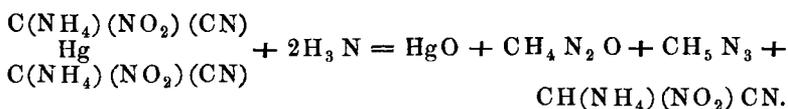


krystallisirten Körper $C_7 H_{13} N_{11} O_3$ durch Abspaltung von Cyanamid, das unter Aufnahme von Ammoniak in Guanidin übergeht, bildet. Darüber, so wie über die Natur dieser Körper müssen weitere Versuche Aufschluss geben.

Bemerkenswerth ist es, dass in den Versuchen mit aromatischen Monominen, Verbindungen, welche den beschriebenen Nitrokörpern analog waren, bis jetzt nicht erhalten werden konnten, obwohl ich kaum zweifle, dass sie sich ebenfalls bilden; jedenfalls scheint ein quantitativer Versuch darauf hinzuweisen. Es lieferten nämlich 10 g. Knallquecksilber und 13 g. mit Alkohol verdünntes Anilin 2.2 g. Phenylharnstoff, während der Theorie nach, wenn aus ein Mol. Knallquecksilber ein Mol. Phenylharnstoff entstände, 4.79, also gerade die doppelte Menge hätte erhalten werden müssen. Dies erklärt sich, wenn man die Umbildung des oben angeführten Ammoniumquecksilberfulminats in Betracht nimmt.



Aus der zweiten Hälfte des Doppelmoleküls kann kein Harnstoff gebildet werden, weil das Mittel, die zweite Nitrogruppe zu reduzieren, fehlt. Diese zweite Hälfte des verdoppelten Knallsäuremoleküls giebt nun zur Bildung der beobachteten Nitroprodukte Anlass. Bei der phenylirten Knallsilberverbindung verläuft die Zerlegung offenbar in ähnlicher Weise; der Antheil jedoch, welcher in dem vorhergehenden Falle die Nitroverbindungen liefert, wird jetzt in andere Umbildungen verwickelt und findet sich in der Form, theils von Oxydationsprodukten, theils von Cyanverbindung des Anilins wieder. Es ist wahrscheinlich eins dieser secundären Zersetzungsprodukte gewesen, welches ich bei meinen früheren Versuchen über die Einwirkung des Anilins auf das Knallquecksilber in Händen gehabt habe; die endgültige Entscheidung dieser Frage muss indessen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

144. H. Weppen: Zur Bildung des Kermes.

(Eingegangen am 12. April.)

Im zweiten Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte finde ich (S. 119) eine Correspondenznotiz aus Paris, nach welcher von Terreil eine Reihe von Versuchen über die Bildung des Kermes angestellt worden ist. Die Resultate dieser Versuche waren mir höchst auffallend, da sie mit älteren Angaben, sowie mit eigenen Erfahrungen, die ich in der pharmaceutischen Praxis zu sammeln Gelegenheit hatte, in directem Widerspruche stehen.

Ich komme erst jetzt nach Jahresfrist auf den Gegenstand zurück, weil mir erst vor Kurzem das *Journal de Pharmacie et de Chimie* zur Hand gekommen ist, worin sich im Februarheft 1874, S. 131 ein eingehenderes Referat über Terreil's Arbeit findet. Die Originalabhandlung im *Bulletin de la société chimique de Paris* (No. 5) 1874 ist mir leider nicht zugänglich gewesen.

Ferreil behauptet auf Grund seiner Versuche (l. c.), dass zur Kermesbereitung auf nassem Wege nur Natriumcarbonat, nicht auch Kaliumcarbonat angewendet werden könne, da letzteres auf Schwefelantimon gar nicht einwirke. In allen Fällen, in welchem auch Terreil durch Anwendung von Kaliumcarbonat mehr oder weniger grosse Mengen von Kermes erhielt, soll dies nach ihm einem entsprechenden Gehalt des Kaliumcarbonats an Natriumcarbonat zuzuschreiben sein. Wante er ganz reines Kaliumcarbonat an — aus dem Sulfat mit Barythydrat und nachfolgender Behandlung mit Kohlensäure erhalten — so entstand keine Spur von Kermes. Die ältere Vorschrift von La Ligerie und Simon aber fordert zur Kermesbereitung auf nassem Wege ausdrücklich Kaliumcarbonat. Nach Terreil's Versuchen müsste demnach das vor ihnen und nach ihnen von vielen Anderen verwandte Kaliumcarbonat ganz beträchtliche Mengen von Soda enthalten haben.

Nicht nur dass es an und für sich von Interesse wäre, ein durchaus verschiedenes Verhalten der beiden Carbonate Schwefelantimon gegenüber constatirt zu haben, es würde die Sache für den Analytiker noch die Bedeutung haben, dass dadurch leichter und schärfer als auf irgend eine andere Weise Natriumcarbonat in der Pottasche nachgewiesen werden könnte und eine Methode gegeben wäre, das erstere in einem Gemenge von beiden quantitativ zu bestimmen, ein Umstand, auf welchen auch Terreil ausdrücklich hinweist. Theils aus diesem Grunde, theils um zu erfahren, ob unsere Kenntniss von der Kermesbildung wirklich einen lange übersehenen Irrthum eingeschlossen habe, sah ich mich veranlasst, Terreil's Angaben sorgfältig zu prüfen.

Ich habe Schwefelantimon mit Lösungen von gereinigter Pottasche sowohl als von reinem, aus Weinstein dargestellten Kaliumcarbonat gekocht. Ich erhielt in beiden Fällen leicht ansehnliche Mengen von Kermes. Die vom Kermes abfiltrirten Flüssigkeiten gaben, zum zweiten Male mit dem rückständigen Schwefelantimon gekocht, neue Mengen von Kermes, ganz wie wir dies nach den älteren Angaben wissen. Die erhaltenen Quantitäten waren in beiden Fällen fast gleich. Genau lassen sich dieselben schwer feststellen, weil schon während des Filtrirens auf dem Filter beim Erkalten sich mehr oder weniger Kermes ausscheidet.

Ein dritter Versuch wurde mit Kaliumcarbonat angestellt, das genau in der von Terreil geforderten Weise dargestellt war. Ich

bin dabei mit grosser Vorsicht verfahren. Das in den Apotheken vorrätige, als rein anzusehende oder doch nur Spuren von Verunreinigungen enthaltende Kaliumsulfat wurde umkrystallisirt. Die beim langsamen Krystallisiren sich ausscheidenden ersten Portionen des Salzes wurden zu Pulver gerieben und mehre Male mit kaltem Wasser abgewaschen, um jede Spur von Mutterlauge zu entfernen und aus diesem ganz reinen Salze wurde das Kaliumcarbonat durch Fällen mit Barythydrat und Einleiten von Kohlensäure erhalten. Auch die Lösung dieses reinsten Salzes gab, mit Schwefelantimon gekocht, wie ich erwartet hatte, Kermes nicht mehr und nicht weniger als in den beiden ersten Versuchen. In allen dreien wurden nämlich nach zweimal wiederholtem Kochen annähernd 20 pCt. vom angewandten Schwefelantimon erhalten.

Darnach muss ich als feststehend annehmen, dass es mit den älteren Angaben über Kermesbildung seine völlige Richtigkeit hat, dass Kalium- wie Natriumcarbonat in ganz gleicher Weise auf Schwefelantimon reagiren. Es soll damit nicht geleugnet werden, dass die Ausbeute an Kermes bei Anwendung von Soda eine grössere ist. Es erklärt sich dies einfach aus dem Umstande, dass die Sodalösung resp. das gebildete Sulfosalz nicht die Fähigkeit besitzt, soviel Kermes in Lösung zu halten als die Kalilösung.

Selbstverständlich muss ich auch verneinen, dass es möglich sei, durch eintretende Kermesbildung einen Gehalt von Natron im Kaliumcarbonat nachzuweisen, resp. das erstere auf diese Weise zu bestimmen.

Terreil hat auch noch Versuche angestellt über die Einwirkung der alkalischen Erden, Baryt, Strontian, Kalk auf Schwefelantimon und ist zu dem Ergebniss gekommen, dass die ersteren beiden Schwefelantimon ganz intakt lassen, während Kalkhydrat zersetzend wirken soll. Auch diese Behauptungen sind nicht richtig, wie meine eigenen Versuche beweisen.

Ueberschüssiges Barythydrat in Lösung kurze Zeit hindurch mit Schwefelantimon gekocht lässt auch nicht eine Spur desselben unverändert. Es scheidet sich schon während des Kochens reichlich missfarbiger Kermes aus, die Lösung enthält reichlich Bariumantimonsulfosalz und lässt nach dem Filtriren beim Erkalten neue, aber nur geringe Mengen von Kermes fallen.

Strontianhydrat reagirt schwieriger, ist aber keineswegs ohne Einwirkung auf Schwefelantimon. Es bildet sich Strontiumantimonsulfosalz. Nach dem Filtriren liess diese gelbe Lösung eine ganz geringe Menge eines chromgelben Körpers niederfallen, wie ihn Terreil (l. c.) bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Schwefelantimon erhalten hat.

Nur in Bezug auf das Verhalten der Kalkmilch gegen Schwefelantimon kann ich Terreil beipflichten. Die Einwirkung geht in der

That leicht von statten, aber nicht so leicht und nicht so vollständig wie beim Baryt, wahrscheinlich auch noch weniger leicht als beim Strontian, wenn man nur mit gleichen Mengenverhältnissen operirt, was bei meinen Versuchen nicht der Fall war, ich wandte viel weniger Strontianhydrat an. Doch kann ich dies dahin gestellt sein lassen, da es mir nur darauf ankam, darzuthun, dass auch Strontian durchaus nicht ohne Einwirkung ist. Aus der Lösung des gebildeten Calciumantimonsulfosalzes erhielt ich nach dem Filtriren und Erkalten sofort eine beträchtliche Menge dunkelbraun aussehenden Kermes, während Terreil nur eine geringe Ausscheidung eines chromgelben Körpers wahrnahm und die Beobachtung machte, dass sich das Sulfosalz erst allmählich durch Einwirkung der Luft und Kohlensäure zersetzt.

Markoldendorf, im März 1875.

145. Peter Griess: Ueber Nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Schon vor etwa 2 Jahren habe ich angegeben¹⁾, dass die beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen Methode entstehende Nitrobenzoësäure nicht homogen sei, sondern dass sie aus einem Gemische von Ortho- und Metanitrobenzoësäure²⁾ bestehe. Die Trennung beider Säuren konnte ich leicht durch Behandlung ihrer Bariumsalze mit Wasser, worin sie eine sehr ungleiche Löslichkeit zeigen, bewerkstelligen. Den Schmelzpunkt der dem sehr schwer löslichen Bariumsalz entsprechenden Metanitrobenzoësäure, welche bei der in Rede stehenden Reaction stets in bei weitem überwiegender Menge entsteht, fand ich bei 140⁰, also nahezu bei derselben Temperatur wie Hr. Naumann, welcher dafür 141⁰ angiebt. Ganz kürzlich hat nun Hr. Fittica in diesen Berichten (VIII, 252) einen sehr wichtigen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er unter anderm auch darzuthun sucht, dass eine Nitrobenzoësäure mit diesem Schmelzpunkte, als einheitliche Verbindung, nicht existire, sondern dass das, was man bisher dafür gehalten habe, ein Gemisch sei von zwei isomeren Nitrobenzoësäuren, von denen die eine bei 125⁰, die andere aber bei 175⁰ schmelze. Schon seit einer Reihe von Jahren habe ich mich in ziemlich ausgedehnter Weise mit den Abkömmlingen, besonders der Metanitrobenzoësäure, bez. der ihr entsprechenden Amidosäure, beschäftigt, und es sind die Resultate meiner Untersuchungen, wie ich wohl behaupten darf, vielfach zu Schlussfolgerungen bezüglich der Erklärung gewisser

¹⁾ Journal für practische Chemie. Neue Folge 6, 384.

²⁾ Ich bediene mich in dieser Abhandlung der Fittig'schen Nomenklatur.