

Wurde das Phenol nicht aus der Röhre entfernt, sondern in demselben längere Zeit hindurch weiter und zwar hoch erhitzt, so verschwand es in concentrirten Lösungen wieder vollständig in verdünnten theilweise, es bildete sich im ersteren Falle eine einheitliche, dunkelrothe Flüssigkeit, in der sich ohne Zweifel neben dem gebildeten Kaliumsulfat und freier Schwefelsäure nun Parasulfphenol befand. Wiewohl dies schon aus dem bei der Darstellung jener Verbindung beobachteten Verfahren folgt, bin ich doch bemüht, das Vorhandensein der Paraverbindung auch in obiger Mischung nachzuweisen. Es macht diese Nachweisung dadurch einige Schwierigkeiten, dass Kaliumsulfat, dessen Gegenwart schwer zu vermeiden ist, ziemlich dieselbe Löslichkeit besitzt, wie das Parasulfphenolkalium.

Erhitzt man Orthosulfphenolkalium in concentrirter wässriger Lösung mit einer zur Zersetzung desselben unzureichenden Menge Schwefelsäure, mit anderen Worten Orthosulfphenol mit Ausschluss von freier Schwefelsäure, so geht die Abscheidung von Phenol weit schwieriger und langsamer von statten, sie lässt sich aber auch hier an dem nachher aus jenem gebildeten Tribromphenol (Schmp. 92°) nachweisen. Ein Versuch, bei dem das aus Paranitrosulfphenol gewonnene Paradiazosulfphenol, um die Stellung der Sulfigruppe zu erforschen, im zugeschmolzenen Rohr bei 150° längere Zeit mit absolutem Alkohol erhitzt, ausschliesslich Orthosulfphenol, keine Spur der Paraverbindung lieferte, machte es mir eine Zeit lang wahrscheinlich, dass die Umwandlung ohne Gegenwart freier Schwefelsäure überhaupt nicht stattfindet.

In gleicher Weise wird der Uebergang von α -Sulfnaphtalin in die β -Verbindung zu erklären sein. Ich bin damit beschäftigt, dies experimentell nachzuweisen.

250. Jul. Post¹⁾ und Herm. Mehrrens²⁾: Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salze und Aether der drei isomeren Mononitrophenole, der mit α und β bezeichneten Dinitrophenole und der Pikrinsäure.

(Eingegangen am 26. November.)

Die (d. Ber. VII, 1322) angekündigte und näher besprochene Untersuchung über die chemischen und physikalischen Eigenschaften,

¹⁾ Ich bin gemeinsam mit Hrn. Frerichs in einer gleichartigen Untersuchung der drei Nitrobenzoesäuren begriffen. Dieselbe hat bislang unter anderen das bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass die specifischen Gewichte derselben nicht gleich sind. Das der Metabenzoesäure beträgt 1.4721, das der Orthonitrobenzoesäure 1.5588, das der Paranitrobenzoesäure 1.5804. (Die Bestimmungen sind jedenfalls in der dritten Decimale noch genau.)

²⁾ Inauguraldissertation, Göttingen 1875.

namentlich der Krystallform, des Wassergehaltes, der Löslichkeit, des specifischen Volums, der genauer bekannten Nitrophenole, ist jetzt zu Ende geführt. Wir bescheiden uns aber vorläufig nur einen kurzen Auszug der Thatfachen mitzuthellen, da eine ergiebiger Schlussfolgerung erst nach gleichartiger Durchforschung in anderen Reihen zu erwarten ist, und da genauere Methoden, die wir kürzlich gewonnen haben (z. B. bei der Bestimmung des spec. Gewichtes), vielleicht eine genauere Feststellung der fraglichen Eigenschaften gestatten werden.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen (6° C. u. 15° C.) in der üblichen Weise und mit Berücksichtigung aller erforderlichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt. Die Salze blieben jedesmal 6 Stunden lang mit dem Lösungsmittel in Berührung. Beim Eindampfen der Lösungen zersetzen sich nur die Silbersalze des bei 45° C. schmelzenden Orthonitrophenols, des bei 115° C. schmelzenden Paranitrophenols und des bei 114° C. schmelzenden α -Dinitrophenols, die übrigen Salze zeigten sich beständig. Von den eben erwähnten Silbersalzen wurde daher zur Erforschung ihrer Löslichkeit die Bestimmung des Metalls in der Lösung ausgeführt.

Die unzersetzten Salze wurden durch Erhitzen im Luftbad ihres Krystallwassergehaltes, sowie von etwa anhaftender Feuchtigkeit befreit und als wasserfreie Salze gewogen.

Bei den Krystallwassergehaltsbestimmungen wurden sämtliche Salze auf dem Filter mit Wasser und Alkohol behandelt, um vielleicht beigemengte Spuren von freier Säure, die etwa bei der Umkrystallisation der bekanntlich relativ leicht zersetzlichen Salze abgespalten waren, zu entfernen. Um die Salze vollkommen lufttrocken zu erhalten, ist jedes derselben für sich im Achatmörser zu äusserst feinem Pulver zerrieben, auf Fliesspapier geschüttet, mit einer Glasglocke zugedeckt und vierzehn Tage lang der gewöhnlichen Zimmertemperatur 14 — 17° C. ausgesetzt worden.

Die so getrockneten Substanzen zeigten, 24 Stunden über Chlorcalcium gestellt, keine Gewichtsabnahme. Ueber Schwefelsäure blieben einige Salze beständig, andere hingegen verloren — mit oder ohne Farbenänderung — Krystallwasser. Im Luftbad von 80° C. bis auf 180° C. erhitzt, verloren alle wasserhaltigen Substanzen ihr Krystallwasser.

Zur Bestimmung des spec. Gewichtes musste, da die Salze der verschiedenen Nitrophenole entweder in Wasser oder in Alkohol sich lösten, eine Flüssigkeit aufgefunden werden, in der sämtliche Salze unlöslich waren. Das Toluol genügte diesen Anforderungen.

Aus 3 bei 20° vorgenommene Bestimmungen des spec. Gewichtes des letztern 1) 0.866, 2) 0.867, 3) 0.865 ergab sich als Mittel die Zahl 0.866.

Die Aether waren in Toluol löslich. Da wir zwei derselben in Wasser unlöslich, die übrigen aber äusserst schwer löslich fanden, so wurde die Substanz einmal an der Luft, das andere Mal in Wasser gewogen und daraus auf bekannte Weise das spec. Gewicht berechnet.

Um die Zunahme des sauren Charakters, die durch den jedesmaligen Eintritt neuer Nitrogruppen in das Phenol zu bemerken ist und in der Pikriensäure bisher ihren Gipfelpunkt erreichte, in Zahlen ausdrücken zu können, haben wir ein Verfahren eingeschlagen, das auf der Austreibung der Kohlensäure aus kohlensaurem Barium durch Säuren beruht. Alle 6 Verbindungen wurden in den genau berechneten Mengen, die ein Gramm Bariumcarbonat für sich beansprucht — jedes für sich —, in fein zerriebenem Zustande in geräumige Kolben gebracht.

In jedem der Kolben brachten wir 2 Liter Wasser, da unter tüchtigem Umschütteln und bei einer Temperatur von 20° C. diese Quantität Wasser genügte, sämtliche angewendeten Mengen Substanz vollständig in Lösung zu bringen.

Nach Lösung der Säuren brachten wir in jeden der Kolben ein Gramm chemisch reines Bariumcarbonat, setzten sie 8 Tage lang der gewöhnlichen Zimmertemperatur aus und filtrirten alsdann fast gleichzeitig die Lösungen von auf dem Boden der Kolben liegenden noch unzersetzten Bariumcarbonat in andere 6 Kolben ab.

1. Bestimmungen des spec. Gewichtes (bei 20° C.).

	Orthonitrophenol Schmelzp. 45° C.	Metanitrophenol Schmelzp. 96° C.	Paranitrophenol Schmelzp. 115° C.	Dinitrophenol α Schmelzp. 114° C.	Dinitrophenol β Schmelzp. 64° C.	Trinitrophenol Schmelzp. 122° C.
Ka	1.682	1.691	1.652	1.778	1.757	1.852
Ba	2.3301	2.343	2.322	2.439	2.406	2.518
Ag	2.661	—	2.652	2.755	2.733	2.816
	$C_6H_4(NO_2)OPb\}O$ $C_6H_4(NO_2)OPb\}O$ + H_2O 2.712	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ + $2H_2O$	$C_6H_3(NO_2)_2OPbOH$ + $2H_2O$	$C_6H_3(NO_2)_2OPb\}O$ $C_6H_3(NO_2)_2OPb\}O$	Neutral 2.831
Methyl- äther	(Schmelzp. 265°) 1.268	—	(Schmelzp. 51°) ¹⁾ 1.233	(Schmelzp. 88°) ²⁾ 1.341	(Schmelzp. 118°) 1.319	(Schmelzp. 64°) ³⁾ 1.408

1) K. kulé (Lehrbuch org. Ch. 3, 76) giebt den Schmelzpunkt zu 48° C. an.

2) K. örne (Ann. Ch. u. Ph. 69, 236); Kekulé (Lehrb. org. Ch. 3, 77) giebt den Schmelzpunkt zu 85—86° C. an.

3) Kekulé (Lehrb. org. Ch. 3, 77); Cahours (Ann. Ch. u. Ph. 69, 238) geben den Schmelzpunkt zu 58—60° C. an.

Als eine Gesetzmässigkeit ergibt sich ohne weiteres aus vorstehende Tabelle: „Die specifischen Gewichte der Salze und Aether der drei isomeren Mononitrophenole liegen nahezu bei einander, ebenso die der zwei isomeren Dinitrophenole α und β “.

2. Krystallwassergehalt.

	Orthonitrophenol Schmelzp. 45° C.	Metanitrophenol Schmelzp. 96° C.	Paranitrophenol Schmelzp. 115° C.	Dinitrophenol α Schmelzp. 114° C.	Dinitrophenol β Schmelzp. 64° C.	Trinitrophenol Schmelzp. 122° C.
Ka	+ H ₂ O ¹⁾	+ 2H ₂ O ²⁾	+ 2H ₂ O	+ H ₂ O	Wasserfrei	Wasserfrei
Ba	Wasserfrei	+ 2H ₂ O ³⁾	+ 8H ₂ O ⁴⁾	+ 4H ₂ O ¹⁾	+ H ₂ O	+ 4H ₂ O
Ag	Wasserfrei	—	+ 2H ₂ O	+ H ₂ O	Wasserfrei	+ H ₂ O
	$\left. \begin{array}{l} C_6H_4(NO_2)OPb \\ C_6H_4(NO_2)OPb \end{array} \right\} O$ + H ₂ O	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ Wasserfrei ⁴⁾	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ + 2H ₂ O ⁶⁾	$C_6H_3(NO_2)_2OPbOH$ + 2H ₂ O	$\left. \begin{array}{l} C_6H_3(NO_2)_2OPb \\ C_6H_3(NO_2)_2OPb \end{array} \right\} O$ Wasserfrei	$\left. \begin{array}{l} C_6H_2(NO_2)_3O \\ C_6H_2(NO_2)_3O \end{array} \right\} Pb$ + H ₂ O ⁸⁾

¹⁾ Fritzsche (Ann. Ch. u. Ph. 110, 158) fand $\frac{1}{2}$ pCt. Wasserstoff.

²⁾ Orangefarbene feine Nadeln. Das Metanitrophenolkalium verändert sich weder an der Luft noch über Schwefelsäure. Bis 130° C. erhitzt, verliert es, dabei tief roth werdend, sein Krystallwasser.

³⁾ Gelbes krystallinisches Pulver. Ueber Schwefelsäure beständig, bis 140° C. erhitzt, sein Krystallwasser verlierend. Die Darstellung geschah durch doppelte Umsetzung und zwar durch Zusatz von Chlorbarium zur Lösung des reinen Metanitrophenolkaliums.

⁴⁾ Orangeroth flockiger Niederschlag. Auf Zusatz von reinem essigsäurem Blei zur verdünnten Lösung des reinen Metanitrophenolkaliums erhalten. Ueber Schwefelsäure unveränderlich. Im Luftbad bis 150° erhitzt, bleibt es vollkommen unverändert. Höher hinauf erhitzt, zerfällt es sich. Es ist wasserfrei.

⁵⁾ Fritzsche (Ann. Ch. u. Ph. 110, 159) behauptet, dass das Paranitrophenol nur eine schwache Säure sei, welche zwar aus kohlensauren Alkalien und Magnesia die Kohlensäure antreibe, kohlensaure Erdsalze aber selbst beim Kochen wenig oder gar nicht angreife.

⁶⁾ Fritzsche (Ann. Ch. u. Ph. 110, 162) hat verschiedene basische Bleisalze untersucht. Ein neutrales Salz konnte er nicht herstellen.

⁷⁾ Hübner u. Schneider (Inaug.-Diss. Göttingen 1872) haben verschiedene Modificationen des α -Dinitrophenolbariums untersucht, die der Reihe nach mit 5, 6, 7 Mol. Wasser krystallisiren. Dies neue Salz wäre demnach die vierte aufgefunden Modification.

⁸⁾ Dumas (Ann. Ch. u. Ph. 52, 546) beschreibt verschiedene basische Salze. Ein neutrales konnte er nicht herstellen.

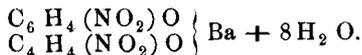
3. Löslichkeitsbestimmungen bei 6° C. und 15° C.

	Orthonitrophenol Schmelzp. 45° C.	Metanitrophenol Schmelzp. 96° C.	Paranitrophenol Schmelzp. 115° C.	Dinitrophenol α Schmelzp. 114° C.	Dinitrophenol β Schmelzp. 64° C.	Trinitrophenol Schmelzp. 122° C.
Ka	6° C. 15° C. 1 : 6.34 1 : 4.76	6° C. 15° C. 1 : 8.29 1 : 6.15	6° C. 15° C. 1 : 21.55 1 : 13.33	6° C. 15° C. 1 : 70.31 1 : 41.54	6° C. 15° C. 1 : 61.14 1 : 47.19	6° C. 15° C. 1 : 340.46 1 : 228.17
Ba	1 : 108.45 1 : 70.403	1 : 57.57 1 : 46.62	1 : 97.03 1 : 75.73	1 : 320.5 1 : 200.9	1 : 604.88 1 : 558.83	1 : 176.55 1 : 119.38
Ag	1 : 907.11 1 : 725.55	—	1 : 475.19 1 : 303.73	1 : 295.99 1 : 270.03	1 : 309.29 1 : 288.62	1 : 170.09 1 : 113.09
	$C_6H_4(NO_2)OPb\}O$ $C_6H_4(NO_2)OPb\} + H_2O$ 1 : 5096.63 1 : 4060.803	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ 1 : 9975.53 1 : 7406.17	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ $+ 2H_2O$ 1 : 6611.07 1 : 5719.06	$C_6H_3(NO_2)_2OPbOH$ $+ 2H_2O$ 1 : 1378.38 1 : 1260.24	$C_6H_3(NO_2)_2OPb\}O$ $C_6H_3(NO_2)_2OPb\}$ 1 : 3425.54 1 : 2705.87	$C_6H_2(NO_2)_3O\}Pb$ $C_6H_2(NO_2)_3O\} + H_2O$ 1 : 170.35 1 : 113.17
Methyl- äther	Unlöslich	—	1 : 14342.92 1 : 13923.07	1 : 4257.65 1 : 3362.39	Unlöslich	1 : 2094.44 1 : 1673.02

4. Krystallmessungen

(ausgeführt durch Herrn Dr. Arzruni im mineralogischen Institut des Professors P. Groth in Strassburg).

b. Paranitrophenolbarium.



Krystallmessung.

Winkelmessung.	Beobachtet.	Berechnet.
* ∞ P : 0 P	96° 18'	—
* ∞ P : ∞ P	52° 36'	—
* $+ \text{P}\frac{2}{3}$: 0 P	92° 7'	—
$+ \text{P}\frac{2}{3}$: ∞ P	165° 55'	166° 36'.

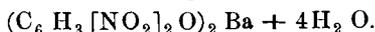
Daraus ergibt sich das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 2.0887 : 1 : 4.4487$$

und die Axenschiefe:

$$\beta \ 104^\circ 20' 30''.$$

[Die mit einem * bezeichneten Winkel sind zur Berechnung benutzt worden.]

b. α -Dinitrophenolbarium.

Winkel.	Beobachtete Formen.	
	Gemessen.	Berechnet.
* ∞ P : ∞ P	∞ P, $\text{P} \infty$, $+ 2 \text{P} 2$.	—
* $\text{P} \infty$: ∞ P (vorn)	120° 31'	—
* $\text{P} \infty$: $\text{P} \infty$	148° 32'	—
$\text{P} \infty$: ∞ P (hinten)	84° 14'	84° 24'.

[Die mit * bezeichneten Winkel sind zur Berechnung benutzt worden.]

Aus den Winkeln stellt sich das Axenverhältniss heraus:

$$a \text{ (Klinodiagonale)} : b \text{ (Orthodiagonale)} : c \text{ (Verticalaxe)} = 0.59494 : 1 : 0.29325, \text{ und die Axenschiefe } \beta = 106^\circ 8'.$$

Die optische Untersuchung ergab: Axenebene (Ebene der optischen Axen) senkrecht zur Symmetrieebene; erste Mittellinie fast senkrecht zur Basis.

5. Bestimmung der Kohlensäuremenge, welche durch jedes der 6 Nitrophenole ausgetrieben wird.

Die Gewichte der Rückstände von kohlenurem Barium bei der Behandlung der wässrigen Lösungen der 6 Nitrophenole in der oben beschriebenen Weise mit diesem Salze, bildeten für die schwächste bis zur stärksten Säure die folgende Reihe:

1. Metanitrophenol (Rückstand 0.6512 Grm. Ba CO₃).
2. Orthonitrophenol (Rückstand 0.4352 Grm. Ba CO₃).
3. Paranitrophenol (Rückstand 0.3951 Grm. Ba CO₃).
4. Dinitrophenol β (Rückstand 0.3501 Grm. Ba CO₃).
5. Dinitrophenol α (Rückstand 0.3237 Grm. Ba CO₃).
6. Trinitrophenol (Rückstand 0.2826 Grm. Ba CO₃).

Um aus von der Richtigkeit der eben angegebenen Zahlen zu überzeugen, wurde der Bariumgehalt auch in allen 6 entstandenen Nitrophenol-Bariumsalzen bestimmt und auf Bariumcarbonat berechnet:

	Gefunden.	Berechnet.
Metanitrophenol, Rückstand 0.6512 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.3471 - -		
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	0.9983	= 99.83 pCt. 100 pCt.
Orthonitrophenol, Rückstand 0.4352 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.5637 - -		
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	0.9989	= 99.89 - 100 -
Paranitrophenol, Rückstand 0.3951 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.6044 - -		
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	0.9995	= 99.95 - 100 -
Dinitrophenol β , Rückstand 0.3501 Grm. Ba BO ₃ .		
Gelöst 0.6488 - -		
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	0.9989	= 99.89 - 100 -
Dinitrophenol α , Rückstand 0.3237 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.6765 - -		
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	1.0002	= 100.02 - 100 -
Trinitrophenol, Rückstand 0.2826 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.7165 - -		
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	0.9991	= 99.91 - 100 -

Demnach ergibt sich die folgende Reihenfolge:

1. Metanitrophenol (Schmelzp. 96° C.), treibt unter den gegebenen Verhältnissen Kohlensäure in geringster Menge aus
2. Orthonitrophenol (Schmelzp. 45° C.),
3. Paranitrophenol (- 115° C.),
4. Dinitrophenol β (- 64° C.),
5. Dinitrophenol α (- 114° C.),
6. Trinitrophenol (- 122° C.), treibt unter den gegebenen Verhältnissen Kohlensäure in grösster Menge aus.