

469. V. Merz und K. Schelnberger: Ueber aromatische Nitrile.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. Decbr.; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Wir haben in einer kurzen Notiz, d. Berichte VIII, 918, erwähnt, dass die halogenirten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und Blutlaugensalze bei hoher Temperatur Nitrile liefern. Relativ leichter erfolgt die Wechselwirkung zwischen Cyansilber und geiodeten aromatischen Kohlenwasserstoffen — nämlich von ungefähr 300° an; derart sind Benzonitril und p-Toluonitril resp. Benzoësäure und p-Toluylsäure erhalten worden. Muthmaasslich werden ferner die Versuche mit halogenirten und zugleich nitrirten Kohlenwasserstoffen ein gangbares Resultat geben.

Erhitzt man Benzol und Cyanquecksilber auf circa 400°, so entsteht, wie der Bittermandelölgeruch, dann die weiterhin erlangte Benzoësäure zeigt, neben Blausäure etwas Benzonitril. Dieses, bezüglich die Benzoësäure ergibt sich leichter, wenn man Benzoldampf und Cyangas durch ein glühendes Rohr leitet. War nun die Ausbeute auch keineswegs beträchtlich, so lieferten doch z. B. ungefähr 160 Grm. Benzol bei einmaliger Destillation, Verseifung u. s. w. genug Benzoësäure, um sie als solche genau zu verificiren, im Silbersalz zu controlliren und ausserdem ein gut zeigbares Präparat übrig zu behalten.

Es ist hiernach sicher, dass das Cyangas, wenngleich erst bei höherer Temperatur nach Art des Chlors und Broms auf das Benzol einwirkt. — Auch das Naphtalin wird c. p. durch das Cyangas angegriffen und zwar, wie es scheint, in analoger Weise.

Wir hoffen über die hier einschlägigen Reactionen bald ausführlicher berichten zu können und wünschen die nunmehr nahe gelegten Versuche über das Verhalten der Cyanhalogenverbindungen zu Kohlenwasserstoffen vorbehalten zu haben.

470. Alex Naumann: Ueber Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100°.

(Eingegangen am 14. December.)

Die versuchte Bestimmung der Wasserdampfspannungen des Kalialauns führte mich zur Beobachtung des Verhaltens des in Röhren eingeschlossenen Alauns beim Erwärmen, worüber ich¹⁾ gelegentlich bereits eine kurze Mittheilung gemacht habe, und dieses wiederum zur

¹⁾ Alex. Naumann: Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen. Heidelberg bei Carl Winter, 1872, S. 48; Jahresber. für Chemie 1872, 241.

Untersuchung der Umsetzungen des Alauns in heissem Wasser, welche bei der Spaltung des krystallwasserhaltigen Alauns durch Wärme als secundäre Erscheinung auftritt.

Durch Erhitzen einer Kalialaunlösung zum Sieden oder im kochenden Wasserbade bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser ein amorphes, jedoch mit glänzenden Blättchen untermengtes Pulver darstellt, sich selbst beim Erwärmen mit starker Salzsäure nur schwierig, dagegen in Kalilauge leicht löst. Derselbe enthält nach den Analysen einiger Proben von verschiedener Darstellung immer nahezu die gleiche Menge, 31.2 bis 32.6 pCt., Thonerde gegen 11 pCt. Kali, aber stärker und im entgegengesetzten Sinne schwankende Mengen von Schwefelsäure (von über 30 bis gegen 40 pCt.) und Wasser. Daher darf der Niederschlag, trotz des ungleichförmigen äusseren Aussehens, im Ganzen und Grossen als eine mehr oder weniger basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser betrachtet werden, deren unzweifelhaft nahe Beziehungen zum künstlichen Löwigit und Alaunstein Mitscherlich's²⁾ wenigstens vorläufig unerledigt gelassen wurden. Der Zusammensetzung des Niederschlags entsprechend nimmt in der erhitzten Flüssigkeit der relative Gehalt an Schwefelsäure zu, an Thonerde ab.

Eine bei 12^o gesättigte Alaunlösung wurde 7 Tage lang zum Sieden erhitzt; ein Theil des Filtrats weiter 1 Monat lang unter öfterem Abfiltriren von den gebildeten Niederschlägen, ein anderer Theil ebenso nach vorheriger Verdünnung mit Wasser. Die Analyse der verschiedenen Flüssigkeiten ergab die nachstehenden Verhältnisse von Schwefelsäure und Thonerde:

Ursprüngliche Alaunlösung	Nach 7 Tagen	Nach 1 Monat	Nach 1 Monat bei Verdünnung
4SO ₃ = 8 Aeq.	4SO ₃ = 8 Aeq.	4SO ₃ = 8 Aeq.	4SO ₃ = 8 Aeq.
1 Al ₂ O ₃ = 6 Aeq.	0.77 Al ₂ O ₃ = 4.62 Aeq.	0.764 Al ₂ O ₃ = 4.58 Aeq.	0.735 Al ₂ O ₃ = 4.41 Aeq.

Die 1 Monat lang erhitzten Flüssigkeiten gaben bei weiterem Erhitzen stets noch geringe Niederschlagsmengen, und zwar rascher nach vorgängigem Verdünnen. Hiernach und nach den obigen Zahlenwerthen findet die Bildung eines thonerdereichen basischen Niederschlags in einer verdünnteren Kalialaunlösung leichter und in höherem Grade statt. Auch wurde beobachtet, dass die fortschreitende Bildung des Niederschlags durch die Anwesenheit des letzteren begünstigt wird.

Es wurden deshalb zur näheren Untersuchung der Abhängigkeit der Zersetzung einer Alaunlösung von der Dauer des Erhitzens stets

²⁾ J. prakt. Chem. 1861, LXXXIII, 464. 471. 474.

gleich concentrirte Lösungen angewandt und die weiter zu erhaltenden Flüssigkeiten nicht mehr von dem schon entstandenen Niederschlag abfiltrirt. Vergleichbare Werthe für den Zersetzungsgrad der Lösungen liessen sich erhalten durch Titriren mit Kalilauge bis das anfänglich gefällte Thonerdehydrat wieder gelöst war. Freilich wächst mit zunehmender Zersetzung auch die freie Säure in der Flüssigkeit und ihr Neutralisationspunkt durch Kalilauge lässt sich nicht scharf bestimmen, da die an der Einfallstelle der Aetzkalilösung gefällte Thonerde sich beim Schütteln in der noch freien Säure weniger leicht wieder löst als schliesslich im Aetzkali. Immerhin lassen aber die unten mitgetheilten Zahlen für die bis zur Wiederlösung der gefällten Thonerde verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkalilösung den Verlauf der Zersetzung beurtheilen. Die mit angegebenen Mengen der bei verschieden langem Erhitzen gebildeten Niederschläge bleiben hinter der wahren Menge mehr oder weniger zurück, da der beim Erhitzen im siedenden Wasserbade gebildete Niederschlag mitunter so fest an den Glaswänden anhaftet, dass er sich selbst nach dem Zerschlagen des Kolbens nicht vollständig sammeln lässt.

Die nachstehenden Beobachtungen wurden je mit Lösungen von 50 Gr. Alaun in 2 Liter Wasser angestellt und die Filtrate vor dem Titriren durch Zusatz des Waschwassers des Niederschlags genau auf 2 Liter gebracht, da durch das aufgesetzte Glasrohr immer etwas Wasser abgedunstet war. Die verzeichneten Cubikcentimeter Normalalkalilösung beziehen sich auf 20 CC. des Filtrats:

Versuchsnummer	Dauer des Erhitzens im Wasserbade	Verbrauchte Normalalkalilösung für 20 CC. Flüssigkeit		Menge des gesammten Niederschlags
		bis zur bleibenden Ausscheidung eines Niederschlags, ungefähr	bis zur Wiederlösung der gefällten Thonerde	
1	0 = 0 Stunden	0.1 CC.	4.4 CC.	0 Gr.
2	18 = 3 × 6 -	0.49 -	3.97 -	2.53 -
3	24 = 4 × 6 -	0.45 -	3.90 -	2.54 -
4	30 = 5 × 6 -	0.6 -	3.75 -	3.86 -
5	72 = 12 × 6 -	0.9 -	3.65 -	3.82 -
6	144 = 24 × 6 -	0.9 -	3.40 -	5.66 -

Die vorstehenden Versuche zeigen im Ganzen, dass die Zersetzungs-
zuwächse für gleiche aufeinanderfolgende Zeiten geringer werden, so
dass der Gleichgewichtszustand erst nach sehr langer Zeit erreicht
werden würde, wie auch die eingangs beschriebenen Versuche lehren.
Dabei ist zu bedenken, dass, wie ebenfalls eingangs erwähnt wurde,
die Schnelligkeit des Fortgangs der Zersetzung von dem Vorhanden-
sein des Niederschlags abhängig ist, also auch verschieden sein wird,
je nachdem der vorher gebildete Niederschlag sich zufällig am Boden

des Gefässes angesammelt oder sich auf der ganzen von der Flüssigkeit berührten Glaswand angesetzt hat und so an möglichst vielen Punkten eine weitere Ausscheidung erleichtert. Es kommen hier also Erscheinungen mit in's Spiel, wie entsprechende auch bei der Bildung von carbaminsaurem Ammonium aus Kohlensäure und Ammoniak von mir¹⁾ beobachtet wurden, die um so rascher vor sich geht, an je mehr Punkten die zu vereinigenden Gase mit dem Vereinigungsprodukt in Berührung stehen.

Um unter möglichst gleichmässigem Einfluss des ausgeschiedenen Niederschlags zu arbeiten, wurden in einer weiteren Versuchsreihe der nämlichen im Wasserbade erhitzten Lösung von Zeit zu Zeit kleine zu titirende Proben entnommen. Durch den Einfluss der langsamen geringen Abdunstung des Wassers durch das aufgesteckte Glasrohr, welcher unter diesen Umständen nicht wie bei den obigen Versuchen beseitigt werden konnte, wurden die untersuchten Proben in mit der Zeit zunehmendem Maasse etwas zu concentrirt und daher die dem Thonerdegehalt von je 20 CC. der Proben entsprechende Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkalilösung etwas zu hoch. Unzweifelhaft bestätigen die gefundenen Werthe das Ergebniss der obigen Versuche, wonach mit der Zeit die Zersetzungszuwachse rasch abnehmen, so dass schliesslich nach ungefähr 90stündigem Erhitzen dieselben nur dem geringen, bezüglich des Verbrauchs an Alkalilösung beim Titiren entgegengesetzt wirkenden Einfluss der langsamen Abdunstung des Wassers das Gleichgewicht hielten:

Dauer des Erhitzens im Wasserbade bei Entnahme der Probe	Verbrauchte Normalalkalilösung für 20 CC. Flüssigkeit		Menge des gesamten Niederschlags
	bis zur bleibenden Aus- scheidung eines Nie- derschlags, ungefähr	bis zur Wieder- auflösung der ge- fällten Thonerde	
0 Stunden	0.1 CC.	4.4 CC.	0 Gr.
18 -	0.4 -	4.1 -	.
24 -	0.4 -	4.07 -	.
38 -	0.5 -	4.0 -	.
52 -	0.55 -	4.0 -	.
65 -	0.75 -	3.8 -	.
88.5 -	0.65 -	3.75 -	.
96 -	0.75 -	3.77 -	.
101 -	0.74 -	3.75 -	5.287 Gr.

Es lag nahe, die Abnahme der Zersetzung dem durch die Bildung des Niederschlags wachsenden relativen Säuregehalt der Flüssigkeit zuzuschreiben. Dann musste durch genügenden vorherigen Zusatz von Schwefelsäure die Niederschlagsbildung überhaupt verhindert werden

¹⁾ Diese Berichte IV, 816; ausführlich Ann. Chem. Pharm. CLX, 20.

können. Der Zusatz von 100 CC. Normalschwefelsäure zu einer Lösung von 50 Gr. Alaun in 2 Liter Wasser reichte hierzu noch nicht aus:

Dauer des Erhitzens im Wasserbade	Verbrauchte Normalalkalilösung für 20 CC. Flüssigkeit		Menge des gesammten Niederschlags
	bis zur bleibenden Ausscheidung eines Niederschlags, ungefähr	bis zur Wiederauflösung der gefällten Thonerde	
0 Stunden	1.06 CC.	5.12 CC.	0 Gr.
48	1.25 -	5.02 -	0.15 -

Dagegen zeigten sich nach Zusatz von 150 CC. Normalschwefelsäure zu einer Lösung von 50 Gr. Alaun in 2 Liter Wasser nach 48stündigem Erhitzen nur einige Flocken und konnte durch Titiren der Flüssigkeit vor und nach dem Versuch ein Zusammensetzungsunterschied nicht erkannt werden.

Ganz entgegengesetzt wirkte der Zusatz von 25 Gr. neutralem schwefelsauren Kali zu einer Lösung von 50 Gr. Alaun in 2 Liter Wasser:

Dauer des Erhitzens im Wasserbade	Verbrauchte Normalalkalilösung für 20 CC. Flüssigkeit	
	bis zur bleibenden Ausscheidung eines Niederschlags, ungefähr	bis zur Wiederauflösung der gefällten Thonerde
0 Stunden	0.1 CC.	4.4 CC.
24 -	0.65 -	3.8 -
48 -	0.8 -	3.55 -

Es lässt sich dieser die Zersetzung beschleunigende Einfluss des neutralen schwefelsauren Kalis dafür geltend machen, dass nicht Alaun als solcher sich in Lösung befindet, sondern schwefelsaure Thonerde neben schwefelsaurem Kali, wie bereits Favre und Valson¹⁾ aus thermisch-chemischen Beobachtungen erschlossen haben.

Giessen, 12. December 1875.

¹⁾ Jahresber. für Chem. f. 1872, 83.