

bei der Verbrennung des Kohlenoxyds als bei der des Wasserstoffs (zu Wasserdampf).

9) Die Veränderlichkeit des Affinitätscoefficienten ist dadurch bedingt, dass mit der relativen Sauerstoffmenge die physikalischen Umstände sich ändern, unter welchen sich die Reaction vollzieht. Bei gleicher Sauerstoffmenge bleibt daher der Affinitätscoefficient constant, nicht nur wenn man das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd abändert, sondern auch wenn man den nicht verbrennenden Antheil der brennbaren Gase ganz oder theilweise durch ein indifferentes Gas mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Stickstoff, ersetzt, obgleich in beiden Fällen das Verhältniss der unverbrannten Gase und der Verbrennungsprodukte, dem aufgestellten Gesetze gemäss sich ändert.

10) Zu den physikalischen Umständen, welche den Affinitätscoefficienten beeinflussen, gehört in erster Linie die Verbrennungstemperatur und diejenigen mit der Sauerstoffmenge zusammenhängenden Eigenschaften, welche auf die Temperaturverhältnisse während der Reaction einwirken können. Leider sind in dieser Beziehung die angestellten Versuche so complicirt, dass eine theoretische Untersuchung noch grosse Schwierigkeiten bietet.

Heidelberg, im August 1877.

409. F. Fittica: Ueber einen der vierten Nitrobenzoesäure (127^o) entsprechenden Nitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 28. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Auf Seite 489 dieser Berichte habe ich einen Versuch erwähnt, die Einwirkung von Salpetersäureäther auf Benzaldehyd betreffend. Wie dort mitgetheilt, erhielt ich durch Hinzutröpfeln von Salpetersäureäther zu einem Gemisch von Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure ein unreines Oel, aus dem eine von Benzaldehyd befreite, dunkle Masse gewonnen werden konnte, welche bei der Oxydation eine bei 135^o schmelzende Säure gab. Diese letztere habe ich auf dieselbe Weise später wiedergewonnen und sie als Nitrobenzoesäure¹⁾ erkannt. Es gelang mir indess nicht, dadurch einen entsprechenden Nitrobenzaldehyd im reinen Zustande zu gewinnen, mochte ich auch die Temperatur der Einwirkung beliebig verändern.

Nach folgender Methode ist es mir jedoch geglückt, einen reinen Nitrobenzaldehyd $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{COH} \end{array} \right)$, welcher durch Chromsäure oxydirt,

¹⁾ Diese Berichte X, 484.

die vierte Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkte 127° giebt, darzustellen. Statt nämlich den Benzaldehyd mit der Schwefelsäure zu mischen und zu dieser Mischung das Aethylnitrat zu bringen, mischt man zu dem Zwecke letzteres mit dem Benzaldehyd und lässt dieses Gemisch vorsichtig in reine, concentrirte, nicht rauchende Schwefelsäure tröpfeln. Eine geeignete Temperatur einzubalten ist dabei von grösster Wichtigkeit. Es gelingt unter keinen von mir erprobten Umständen, ein reines Präparat zu erhalten, wenn man nicht mit Hülfe der richtigen Reactionstemperatur einen Ueberschuss von Benzaldehyd in dem Endprodukt vermeidet. Versucht man es nämlich, den Ueberschuss des Benzaldehyds daraus durch Destillation mit Wasserdampf zu entfernen, so erhält man eine theerartige Masse, welche sich so gut wie nicht mehr reinigen lässt. Man verfährt daher so, dass man anfangs durch stetiges Eintröpfeln die Temperatur der Masse bis auf 30° erhöht, darauf unter fortwährendem Zutropfen derart kühlt, dass die letztere eine gleichmässig von 30 bis 35° schwankende Wärme anzeigt. — Die in Anwendung kommenden Verhältnisse sind: gleiche Gewichtstheile Benzaldehyd und Aethylnitrat sowie etwa das Vierfache des Volums an concentrirter Schwefelsäure.

Nach der Einwirkung stellt man das Gemisch so lange hin, unter häufigem Schütteln und Vermeidung einer freiwilligen Temperaturerhöhung desselben über 40° , bis eine in wenig Wasser gegossene Probe keinen Benzaldehydgeruch mehr zeigt. Man giesst sodann das Ganze in Wasser, wäscht das untersinkende Oel successive mit Wasser, einer Lösung von kohlensaurem Natrium und wiederum Wasser und lässt die nun halb erstarrte Masse einige Tage hindurch stehen. Dadurch wird die ganze Menge eines krystallbildenden Körpers von einem hellbraunen Oele geschieden, welches letztere sich durch Abpressen zwischen Glasplatten in Papier gewinnen lässt. Der krystallinische Körper besteht aus gewöhnlichem Nitrobenzaldehyd¹⁾, das Oel dagegen aus dem neuen Körper. Nach dem Trocknen ist es völlig rein, wie folgende Analysen bekunden:

I. 0.2384 Substanz geben $0.4862 \text{ CO}_2 = 55.62 \text{ pCt. C}$ und $0.0728 \text{ H}_2\text{O} = 3.39 \text{ pCt. H}$.

II. 0.2822 Substanz gaben 22.6 Cc. N ($b = 754 \text{ Mm.}$; $w = 13.5 \text{ Mm.}$; $t = 15^{\circ}$) $= 9.29 \text{ pCt. N}$.

(Berechnung für die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{COH} \end{matrix}$: $\text{C} = 55.63 \text{ pCt.}$,
 $\text{H} = 3.31 \text{ pCt. N} = 9.27 \text{ pCt.}$

Dieser Nitrobenzaldehyd besitzt einen sehr schwach an Benzaldehyd erinnernden Geruch und zeigt die gewöhnlichen Eigen-

¹⁾ Jahresberichte der Chemie etc. f. 1851, 519; Lippmann und Hawliczek, diese Berichte IX, 1463.

schaften der Aldehyde. In der Wärme löst er sich in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium langsam auf; er scheidet sich jedoch beim Verdampfen derselben wieder aus, so dass eine krystallinische Verbindung des Natriumsalzes mit dem letzteren nicht erhalten werden konnte. Alkoholisch-ammonikalische Silberlösung wird von ihm reducirt; an der Luft oxydirt er sich langsam. Auch lässt er sich unter 50 Mm. Druck, wenn auch nicht ganz ohne Zersetzung destilliren. Die so gewonnene Flüssigkeit ist anfangs hellgelblich, dunkelt indess sehr rasch, selbst in gut verschlossenen Gefässen, und wird sodann zum braunen Oel. Diese Erscheinung des Nachdunkeln zeigt dagegen der nicht destillirte Aldehyd nicht. Die Analyse des destillirten bei dem angegebenen Druck zwischen 193 und 196° siedenden Körpers ergab:

0.2092 Substanz lieferten $0.4256 \text{ CO}_2 = 55.48 \text{ pCt. C}$ und
 $0.0666 \text{ H}_2\text{O} = 3.53 \text{ pCt. H.}$

Mitteltst Oxydation durch Chromsäure in Eisessig geht dieser Nitrobenzaldehyd in eine Säure über, welche sich durch Analyse, ihr Verhalten gegen heisses Wasser (sie schmilzt darunter zu einem Oel, ehe sie sich darin löst), sowie ihren Schmelzpunkt (127°) als die vierte Nitrobenzoësäure erwies. Nach zweimaligem Umkrystallisiren des Rohprodukts aus Wasser erhält man sie völlig rein, der folgenden Analyse gemäss:

0.1504 Substanz gaben $0.2786 \text{ CO}_2 = 50.51 \text{ pCt. C}$ und $0.041 \text{ H}_2\text{O}$
 $= 3.03 \text{ pCt. H.}$

(Berechnung für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$: C = 50.3 pCt. und H = 2.99 pCt.)

Uebrigens habe ich aus einem etwas dunkler gefärbten, flüssigen Nitroaldehyd manchmal eine Nitrobenzoësäure bekommen, welche den Schmelzpunkt 124° besass, sich indess der Löslichkeit nach¹⁾ wie die vierte Nitrobenzoësäure verhielt und der Analyse zufolge völlig rein war.

0.2076 Substanz gaben $0.3818 \text{ CO}_2 = 50.15 \text{ pCt. C}$ und $0.063 \text{ H}_2\text{O}$
 $= 3.37 \text{ pCt. H.}$

Den gleichen Schmelzpunkt (124°) zeigte auch eine aus dem destillirten Nitrobenzaldehyd gewonnene Säure.

Obige Untersuchungen bestätigen die Existenz einer vierten Nitrobenzoësäure. Damit dürften sich denn auch wohl diejenigen beruhigen, welche wie Leo Liebermann²⁾ mich mit meinen eigenen

¹⁾ Diese Berichte X, 482.

²⁾ Diese Berichte X, 1036.

Waffen schlagen möchten und dazu eine nicht glücklich gewählte Zusammenstellung der von mir und Anderen längst bekannt gemachten Thatsachen ¹⁾ bringen.

410. Julius Thomsen: Der Wassergehalt des chlorwasserstoffsäuren Goldchlorids.

(Eingegangen am 6 Octbr.; verlesen in der Sitzung von Herrn E. Salkowski.)

Die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Goldchlorids scheint mir von R. Weber (Poggendorffs Annalen 131, 445) quantitativ bestimmt zu sein. Die Untersuchung führte zur Formel $\text{AuCl}_4\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$, und die Analyse wurde in der Art durchgeführt, dass der Körper in einer Glasröhre geglüht wurde, indem die flüchtigen Produkte von einer Ammoniaklösung aufgenommen wurden, in welcher die Chlormenge als Chlorsilber bestimmt wurde. Das Resultat der Analyse war 49.49 pCt. Gold und 35.37 pCt. Chlor, während nach der oben angegebenen Formel 49.98 pCt. Gold und 36.04 pCt. Chlor zugegen sein sollte.

Als ich vor mehreren Jahren ein völlig trockenes Präparat untersuchte, fand ich den Wassergehalt bedeutend grösser, nämlich 3.85 Moleküle, und ich habe jetzt, behufs der Bestimmung der thermischen Constanten dieses Körpers, die Untersuchung nach einer mehr exacten Methode durchgeführt, um den Wassergehalt genau festzustellen.

Die Darstellung des chlorwasserstoffsäuren Goldchlorids war folgende. Reines Gold wurde in Salpetersalzsäure gelöst, mit einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade eingedampft, ois eine Probe der Lösung auf einer Glasplatte erstarrt. Alsdann wurde die Lösung in einer durch frisch gebrannten Kalk getrockneten Atmosphäre der Krystallisation überlassen. Die Krystallisation verläuft sehr schnell, es bilden sich grosse, tafelförmige Krystalle, und bald erstarrt die Flüssigkeit fast vollständig. Die erstarrte Masse wurde zerdrückt und im Trockenkasten über Kalk getrocknet, indem sie öfters zerrieben wurde, bis sie zuletzt ein feines trockenes Pulver von hellgelber Farbe bildete.

Die analytische Arbeit wurde folgendermassen ausgeführt. Nachdem das chlorwasserstoffsäure Goldchlorid völlig trocken war, wurde es in einem gewogenen Platintiegel in den Trockenkasten gebracht und alsdann gewogen. Das Gewicht des zu untersuchenden Körpers war jedesmal bedeutend; es betrug z. B. in einem Versuche 39.43 Gr. Der Körper wurde alsdann in 600 Gr. destillirtem Wasser gelöst und von der Lösung der neunte Theil zur Analyse verwendet, d. h. 4.381 Gr. trockenes Chlorid. Die Lösung wurde mit schwefliger Säure

¹⁾ Vergleiche z. B. diese Berichte VIII, 252, 293, 526, 535, 636.