

36.5 pCt., bestehend aus Silber und Kupferoxyd. Der Silbergehalt fand sich = 52.13, mithin waren 27.44 Kupfer vorhanden, welche 6.92 Sauerstoff bedürfen.

Durch Behandeln einer anderen Portion mit Barytwasser liessen sich 14.22 pCt. N_2O_5 nachweisen.

Mithin enthielt das Ganze:

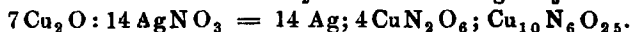
Silber	52.13	Sauerstoff.
Kupferoxyd	34.37 = 70.73	14.3
Salpetersäure-Anhydrid	14.22 = 29.26	21.7
	<u>100.72</u>	<u>100.</u>

Das basische Kupfernitrat ist hiernach



welches = 71.0 Kupferoxyd sein muss.

Da sich nun die Kupfermengen im normalen und im basischen Kupfernitrat = 28.8 : 71.2 = 2 : 5 verhalten, so scheint die Reaction ganz einfach zwischen 1 Mol. Cu_2O und 2 Mol. $AgNO_3$ zu erfolgen:



Somit kommen für 5 Theil Kupfer in der Fällung 7 Th. Kupfer als Oxydul in Rechnung.

In jener sollten 5 Cu : 7 Ag enthalten sein. Die oben mitgetheilten Zahlen geben weniger Silber; da 27.45 Cu : 52.13 Ag = 9 : 10 At. ist.

Wäre das basische Nitrat



= 67.8 CuO, so würde die Reaction zwischen 2 Cu_2O und 4 $AgNO_3$ erfolgen und es wären dann für 3 Th. Kupfer in der Fällung 4 Th. als Oxydul zu berechnen.

Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass je nach Umständen sich verschiedene basische Kupfernitrate bilden können, so wird diese Methode, den Gehalt an Oxydul im Kupfer zu bestimmen, keinenfalls genau sein.

444. H. Wichelhaus: Ueber die Formel des Chinhydrons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die von mir vor einiger Zeit aufgestellte Formel des Chinhydrons $C_{18}H_{14}O_6$ ist vor Kurzem von Hrn. Liebermann als unhaltbar bezeichnet worden.¹⁾ Derselbe geht davon aus, dass nach meiner Auffassung das Chinhydron aus 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon gebildet werde, und leitet aus seinen Versuchen ab, dass das einfache Molekular-Verhältniss am günstigsten für die Chinhydron-Bildung sei.

Gegen die erstere Annahme muss ich mich verwahren; meine Bildungs-Gleichung für das Phenochinon, sowie die analog angenom-

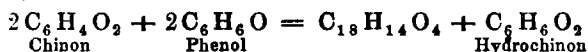
¹⁾ Diese Berichte X, 1614.

mene Bildungsweise und Constitution des Chinhydrons zeigen deutlich, dass ich mir diese Körper aus je 1 Mol. Chinon und je 2 Mol. der Hydroxyl-Verbindungen — Phenol, Hydrochinon, Pyrogallussäure etc. — zusammengesetzt denke.¹⁾

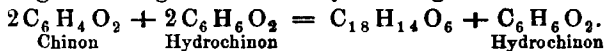
In diesem Punkte also wird mir von Hrn. Liebermann das Umgekehrte dessen untergeschoben, was ich damals schrieb und noch heute für richtig halte.

Ferner lässt sich im Voraus ableiten, dass für die Darstellung des Chinhydrons in dem von mir angenommenen Sinne das einfache Molekular-Verhältniss das beste ist, weil nämlich bei der Einwirkung von Chinon auf Hydrochinon unter diesen Umständen das Chinhydron erstens als Hauptprodukt und dann noch einmal in ziemlich glatt abschliessender Weise als Nebenprodukt auftreten muss.

Um dies klarer zu machen, erinnere ich an eine zweite, damals aufgestellte, Bildungs-Gleichung des Phenochinons, in welcher auch die Nebenprodukte berücksichtigt sind:



und stelle ganz analog für das Chinhydron folgende Formel auf:



Dabei ist nun, wie ich schon früher ausdrücklich hervorhob, das Hydrochinon neben dem Phenochinon bez. Chinhydron nur als der einfachste Ausdruck für die Reduktionsprodukte, welche entstehen, in die Gleichungen eingesetzt.

Reduktionsprodukte müssen nämlich entstehen, weil durch Einwirkung des Chinons auf die Hydroxyl-Verbindungen Wasserstoff frei wird und dieser alsbald auf das noch vorhandene Chinon einwirkt.

Dass aber der thatsächliche Vorgang nicht blos zu dem für die Formel einfachsten Reduktions-Produkte führt, sondern dass dabei weiter Chinhydron entsteht, wurde ebenfalls früher schon gezeigt (l. c. S. 846).

Dieses Nebenprodukt nun ist bei allen anderen entsprechenden Vorgängen als solches erkennbar, gerade bei der Chinhydron-Bildung aber vermehrt dasselbe nur das Hauptprodukt.

Fragt man weiter, in welchem Mengen-Verhältniss, so ergibt sich Folgendes. Bei Bildung von 1 Mol. Chinhydron aus einem Gemenge von 2 Mol. Chinon und 2 Mol. Hydrochinon resultirt zugleich 1 Mol. Wasserstoff und bleibt 1 Mol. Chinon. Das erstere genügt, um das letztere in Hydrochinon zu verwandeln. Da aber dieser Process allmählich fortschreitet und mit dem Entstehen von Hydrochinon wieder von Neuem die Chinhydron-Bildung unter Benutzung von noch nicht

¹⁾ Diese Berichte V, 249, Gleichung II und 849, Formeln 1, 2, 3.

reducirtem Chinon stattfinden muss, so kann man schliessen, dass nach Reduction von $\frac{2}{3}$ des Chinons zu Hydrochinon auch das letzte Drittel des Chinons verschwunden sein und das Ganze sich in Chinhydron verwandelt haben wird.

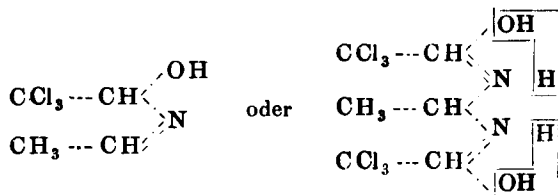
Nach dieser Annahme, welche für mich nichts Unwahrscheinliches hat, geht bei Anwendung von Chinon und Hydrochinon im einfachen Molekular-Verhältniss die ganze Masse (abgesehen von einer Spur Wasserstoff) in Chinhydron über und ist also in der That dieses Verhältniss das zweckmässigste.

Demnach kann ich die Versuchs-Resultate, welche Hr. Liebermann mitgetheilt hat, nur als einen willkommenen Beleg für die Richtigkeit meiner Auffassung ansehen.

445. Robert Schiff und G. Tassinari: Zur Kenntniss ammoniakalischer Chlorderivate.

(Eingegangen am 12. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Vor einigen Monaten zeigte der Eine von uns ¹⁾, dass das Acetyl-derivat des Chloralammoniaks identisch sei mit dem von Jacobsen ²⁾ dargestellten Additionsprodukt von Chloral und Acetamid, und gab zugleich eine einfache und sichere Methode an, um das Chloralammoniak in jeder beliebigen Quantität zu beschaffen. Da uns nun jenes Verfahren erlaubte, auch die Ammoniakderivate der dem Chloral homologen halogenirten Aldehyde darzustellen, so suchten wir zu ergründen: 1) Ob es eine für die Chlorale und Bromale allgemeine Eigenschaft sei, sich mit den Amiden fetter und aromatischer Säuren direkt zu verbinden. 2) Ob diese Additionsprodukte stets identisch seien mit den Körpern, welche man erhält durch Einführung des betreffenden Säureradicals in die Amidgruppe des entsprechenden Chloralammoniaks. 3) In welcher Weise die Aldehyde auf die Chloralammoniake einwirkten. Es war nämlich a priori nicht unwahrscheinlich, dass die Aldehyde auf die NH_2 -Gruppe der Chloralammoniake unter Wasserabspaltung einwirken würden, wobei Verbindungen von etwa folgender Constitution hätten entstehen können.



¹⁾ Diese Berichte X, 165.

²⁾ Annalen 157, 245.