

beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen Methode entsteht. Ich habe angegeben,<sup>1)</sup> dass man so an 20 pCt. von dem Gewichte der angewandten Benzoësäure erhalten könne. Obwohl diese Angabe nur auf einer ungefähren Schätzung beruhte, so habe ich mich doch bei einer neuen Darstellung durch genauere Wägungen überzeugt, dass sie von der Wahrheit nicht allzusehr entfernt war. Gleichzeitig habe ich auch noch die bei dieser Reaction ebenfalls stets auftretende Paranitrobenzoësäure quantitativ bestimmt. Es wurden erhalten aus 4000 Gr. Benzoësäure:

Orthonitrobenzoësäure	347 Gr. = 17.4 pCt.
Paranitrobenzoësäure	35 - = 1.8 -

Das Hauptprodukt der Reaction bestand natürlich aus Metanitrobenzoësäure, wogegen ich das Auftreten der von Hrn. Fittica entdeckten „vierten und fünften Nitrobenzoësäure“<sup>2)</sup> nicht beobachten konnte. Trotzdem aber bin ich weit entfernt davon, etwa die Existenz dieser Säuren in Frage stellen zu wollen, da es ja, um mich eines Ausspruchs von Liebig zu bedienen, immer sehr viel leichter ist eine Verbindung nicht zu erhalten als zu erhalten.

#### 470. H. Schröder: Ueber einfache Volumverhältnisse organischer Silbersalze.

(Eingegangen am 22. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

I. In diesen Berichten IX, 1888—1893 und X, 848—853 habe ich für eine Reihe unorganischer und organischer Silbersalze sehr einfache Volumverhältnisse nachgewiesen. Ich habe seitdem eine Anzahl neuer Beobachtungen an organischen Silbersalzen der Fettsäurereihe ausgeführt, welche ich zunächst mittheile.

1) Propionsäure, von Trommsdorf bezogen, wurde durch reines Natriumcarbonat neutralisirt, und die Kohlensäure durch Schütteln und Zusatz von etwas Propionsäure im Ueberschuss möglichst entfernt. Diese Lösung wurde mit Silbernitratlösung gefällt, der Niederschlag reichlich mit Wasser gewaschen, durch Decantiren getrennt, und dann mit kochendem Wasser behandelt. Im Moment des Kochens färbt sich die Lösung schwach bräunlich. Die heiss filtrirte Lösung setzte im Dunkeln bis andern Tags Krystallblättchen in flockigen Massen, fast silberglänzend, ab. Diese wurden abfiltrirt und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab mir 59.6 pCt. Silber; die Rechnung für  $C_3H_5AgO_2$  verlangt 59.67 pCt.; also genau die beobachtete Menge.

<sup>1)</sup> Dasselbst VII, 1223, Anmerk.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 743.

Dieses krystallisirte propionsaure Silber =  $C_3H_5AgO_2$ ;  $m = 181$  gab mir, in Benzol gewogen  $s = 2.714$  (Schröder);  $v = 66.7$ .

2) Gährungsacpronsäure, von Kahlbaum bezogen, wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, wie oben mit Silbernitratlösung gefällt, und der Niederschlag durch Decantiren reichlich mit Wasser gewaschen. Ein Theil mit kochendem Wasser behandelt und heiss filtrirt, setzte beim Erkalten schöne Krystallnadeln oder Schuppen ab. Diese wurden filtrirt und über Schwefelsäure im Dunklen getrocknet.

Diese Substanz, das gährungsacpronsaure Silber =  $C_6H_{11}AgO_2$ ;  $m = 223$ , krystallisirt, gab mir in Benzol gewogen  $s = 2.053$  (Schröder);  $v = 108.6$ .

Die gleiche Substanz mit Aether ausgewaschen, an der Luft im Dunklen getrocknet und durch Glühen analysirt, ergab mir, 48.9 pCt. Silber. Die Rechnung verlangt 48.4 pCt.

3) Das gefällte gährungsacpronsaure Silber ist rein weiss, und bleibt auch rein weiss nach der Wägung in Benzol, Auswaschen mit Aether und Trocknen an der Luft bei Ausschluss von Lichteinwirkung. Es ist jedoch so fein vertheilt, dass es beim Rühren unter Benzol eine so feine Aufschwemmung giebt, dass deren völlige Absetzung vor dem Wägen unter Benzol nicht abgewartet werden durfte. Die Wägung der gefällten Substanz unter Benzol giebt daher wohl ein etwas zu niedriges specifisches Gewicht. Ich fand  $s = 2.029$  und  $v = 109.9$ .

Die Analyse des gefällten gährungsacpronsauren Silbers gab 48.6 pCt.; die Rechnung verlangt 48.4 pCt.

4) Von dem krystallisirten gährungsacpronsauren Silber wurde eine neue Probe dargestellt. Sie ergab  $s = 2.052$  (Schröder);  $v = 108.7$ , in völliger Uebereinstimmung mit der Probe unter No. 2.

5) Von Kahlbaum bezog ich auch Capronsäure, welche aus Capronitril dargestellt war. Sie wird für isomer mit der Gährungsacpronsäure gehalten.

Ich stellte bei ganz ähnlicher Behandlung und bei völlig ähnlichem Verhalten mit dem gährungsacpronsauren Silber auch das gefällte und krystallisirte Silbercapronat der Säure aus Capronitril dar.

Das gefällte, schön weisse, äusserst feine Pulver gab bei der Analyse 48.0 pCt. Silber; die Rechnung verlangt für  $C_6H_{11}AgO_2$ ,  $m = 223$ , wie oben 48.4 pCt.

Das krystallisirte Salz, in Benzol gewogen, gab  $s = 1.877$  (Schröder);  $v = 118.8$ .

6) Eine wiederholt dargestellte Menge des krystallisirten Salzes, aber dargestellt durch wiederholtes Kochen des bei der Darstellung der früheren Probe gebliebenen, schon etwas gebräunten Restes, und minder weiss und schön gab  $s = 1.866$  (Schröder);  $v = 119.6$ .

Die erste Beobachtung ist wohl unbedingt vorzuziehen; doch dient die letztere immerhin zur Controle.

7) Caprylsäure, von Kahlbaum bezogen, schwach gelblich gefärbt, schied bei der Neutralisation mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine kleine Parthie eines auf der Oberfläche sich sammelnden gelblichen Oeles, wohl eines Aethers ab, von welchem die farblose Flüssigkeit sorgfältig getrennt wurde. Die mit Silbernitrat gefällte Substanz war rein weiss, wurde reichlich mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, und im Dunkeln über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet; dann noch im Wasserbad eine Stunde bei  $100^\circ$  erwärmt, bis die Oberfläche eben anfang sich stellenweise zu bräunen.

Diese Substanz gab bei der Analyse 43.6 pCt. Silber; die Rechnung verlangt für caprylsaures Silber =  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AgO}_2$ ,  $m = 251$ , an Silber 43.05 pCt.

8) Das gefällte caprylsaure Silber, nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auch noch eine kurze Zeit bei  $100^\circ$  erwärmt, ohne eine beginnende Bräunung abzuwarten, gab in Benzol eine feine Aufschwemmung beim Rühren zur Entfernung der Luftblasen, wie das Capronat; die Aufschwemmung war so fein, dass sie sich in einer Stunde nicht völlig setzte. Ich erhielt  $s = 1.740$  (Schröder);  $v = 144.2$ .

9) Das krystallisirte Silbercaprylat gab  $s = 1.771$  (Schröder);  $v = 141.8$ . Im Mittel erhielt ich für das Caprylat  $v = 143.0$ .

II. Vorstehenden Beobachtungen zu Folge schliessen sich sowohl das propionsaure als das caprylsaure Silber vollkommen der Regelmässigkeit an, welche ich in diesen Berichten X, 848—853 für die der Fettsäurereihe angehörigen Silbersalze hervorgehoben habe.

In beiden Salzen waltet die Silberstere = 5.14. Einer Zunahme der Zusammensetzung um  $\text{CH}_2$  entspricht eine Zunahme des Volums um  $3 \times 5.14 = 15.42$ .

In der That habe ich beobachtet für

Silberpropionat =  $\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_2$ ;  $v = 66.7$  (I, 1).

Silberacetat . . =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_3$ ;  $v = 51.4$  (X, 888).

Es entspricht also der Differenz  $\text{CH}_2$

eine Volumdifferenz . . . . .  $v = 15.3$ .

Silbercaprylat =  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AgO}_2$ ;  $v = 143.0$  (I, 9).

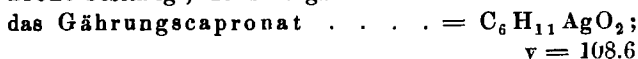
Silberacetat . . =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_3$ ;  $v = 51.4$  (l. c.).

Es entspricht der Differenz  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  die

Volumdifferenz . . . . .  $v = 91.6 = 6 \times 15.3$ .

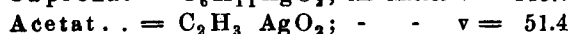
III. Die Erwartung, dass isomere Verbindungen der Fettsäurereihe gleiche Volume haben, welche ich l. c. aussprach, weil die Volume von Silberisovalerianat und normalem Butyrat sich in eine Reihe stellen, hat sich mir für das gährungsacpronsaure

Silber und das Capronat mit Säure aus Capronitril vorerst nicht bestätigt; denn es gab:



$$\text{Differenz } v = 10.2 = 2 \times 5.1.$$

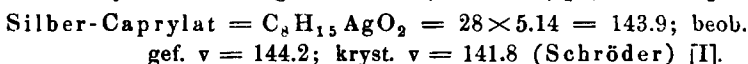
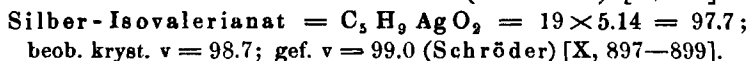
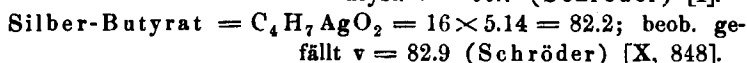
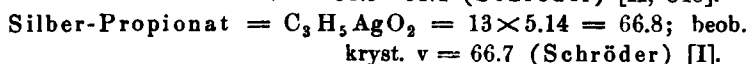
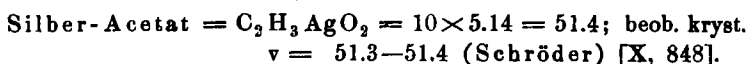
Beide unterscheiden sich demnach um 2 Steren. Das Mittel beider schliesst sich merkwürdiger Weise der obigen Reihe genau an; denn das Mittel ist  $v = 113.7$ , und hiermit würde sich, verglichen mit dem Acetat für jedes  $CH_2$  in der Zusammensetzungsdifferenz die Volumdifferenz 15.4 ergeben:



$$\text{Der Differenz } C_4H_8 \text{ entspricht } v = 62.3 = 4 \times 15.6.$$

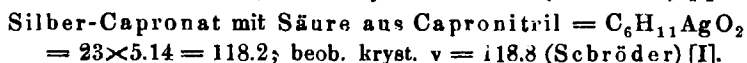
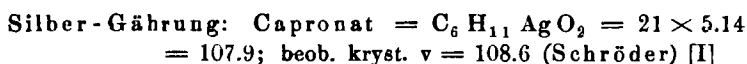
Beobachtet ist für das Gährungsacronat eine Stere zu wenig; für das Capronat mit Säure aus Capronitril eine Stere zu viel. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob wiederholte Versuche die Differenz beider Verbindungen, wie sie sich mir ergeben hat, bestätigen werden.

IV. Ich stelle hier nochmals die Silbersalze der Fettsäurereihe mit ihren beobachteten und berechneten Volumen zusammen. Die Rechnung gründet sich auf die Thatsache, dass in allen das Volummaass des Silbers, das ist die Silberstere = 5.14 waltet.



Hier schreitet überall für die Zusammensetzungsdifferenz  $CH_2$  die Volumdifferenz um 3 Steren =  $3 \times 5.14 = 15.4$  regelmässig fort.

Als Multipla der Silberstere 5.14 erweisen sich ebenfalls die Volume von



Silberbenzoat =  $C_7H_5AgO_2 = 20 \times 5.14 = 102.8$ ; beob. kryst.  
 $v = 102.7$  (Schröder) [IX, 1899].

Silbersuccinat =  $C_4H_4Ag_2O_4 = 17 \times 5.14 = 87.4$ ; beob. kryst.  
 $v = 86.2-87.2$  (Schröder) [X, 849].

Karlsruhe, den 21. October 1877.

#### 471. F. von Lepel: Spectralanalytische Notiz.

(Eingegangen am 29. October.)

In neuerer Zeit benutzt man den Saft von der rothen Rübe (*beta vulgaris*) zum Färben des Weines. Die „rothe Bet“ giebt schon in kaltem Wasser ihren Farbstoff in reichlicher Menge ab und wenn man die allbekanntesten Wurzeln gut zerkleinert und in warmem Wasser einige Zeit digerirt, so kann man leicht ein sehr intensives und wohlfeiles Färbemittel herstellen. Alkohol nimmt gleichfalls den Farbstoff auf und dieser Lösung haftet in bedeutend geringerem Grade der eigenthümliche Rüben-Geruch an, dessen Entfernung übrigens einem „Weinfabrikanten“ nicht schwer werden dürfte. Für analytische Zwecke mag es von Interesse sein, dass zur Erkennung der *beta vulgaris* das Spectroskop mit Vortheil benutzt werden kann.

Der Saft der Rübe hat eine schöne Weinfarbe und zeigt im Spectrum zwei Absorptionsstreifen, die auch noch bei ziemlich starker Concentration der Probe getrennt bleiben. Der eine,  $\alpha$ , liegt ungefähr auf  $D \frac{E}{3}$  mit seinem Maximum, verläuft nach  $D$  zu allmählig, schneidet aber bei  $E$  ab, um nur mit einem ganz schwachen Schatten in den andern Streifen,  $\beta$ , überzugehn. Dieser beginnt auf  $\frac{bF}{2}$ , hat sein Maximum auf  $F$  und hört dann plötzlich auf. Bei concentrirten Lösungen reicht die Absorption von  $D-F$ , ist aber bei  $\frac{bF}{3}$  deutlich unterbrochen; der blane Theil des Spectrums bis  $G$  ist hell. (Fig. 1.) Weisswein der mit alkoholischer Saftlösung oder dadurch gefärbt ist, dass man ihn einige Zeit mit der gut zerkleinerten Rübe stehen lässt, giebt genau dasselbe Spectrum, nur mit der Maassgabe, dass auch bei  $G$  eine geringe Verdunkelung eintritt. Schon diese zwei Streifen unterscheiden den Saft von einigen der gebräuchlichsten und bisher untersuchten Färbemittel, wie Heidelbeere, Malve, saure Kirsche, Fliederbeere, Rainweide. Verdünnter Rothwein der allein, abgesehen von der Verdunkelung bei  $G$ , den Theil des Spectrums zwischen  $F$  und  $D$  auslöscht, lässt diese beiden Streifen  $\alpha$  und  $\beta$  nicht gut erkennen. Noch weniger ist dies bei reinem Rothwein ohne