

360. C. Böttiger: Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol.¹⁾

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Thionylchlorid wirkt auf Benzol in der Kälte fast nicht ein. Wird die Mischung am Rückflusskühler erwärmt, so entweichen nach einiger Zeit erhebliche Mengen Salzsäure und etwas schweflige Säure. Die Reaction verläuft rascher und energischer bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Das Reactionsprodukt ist aber eine dunkle, harzige, zur Untersuchung nicht einladende Masse und ist es gleichgültig wie die Versuchsbedingungen gewählt werden mögen. Aether entzieht zwar dem mit Wasser behandelten Produkt Substanzen, welche sogar durch wiederholte Behandlung mit Aether und Alkohol in krystallisirte Form übergeführt werden können, die aber, wie die Analyse zeigte, ein Gemenge gechlorter und geschwefelter Körper darstellen.

Aus 212 g Benzol und 160 g Thionylchlorid konnten etwas über 0.6 g dieser Substanzen gewonnen werden. Das Gemisch bestand aus glänzenden Blättchen und einem weissen, kleinkrystallinischen Körper. Es schmolz bei 87—88°. Die Substanzen konnten nicht von einander getrennt werden. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.20 g lieferten 0.4137 g CO₂ = 56.41 pCt. C

- - - 0.0651 g H₂O = 3.62 pCt. H

0.1972 g lieferten 0.1410 g AgCl = 17.69 pCt. Cl.

Die Substanzen enthielten Schwefel. Als der Rest derselben nochmals umkrystallisirt wurde, wies die Analyse der schwer löslichen Antheile eine Abnahme des Chlorgehaltes aus.

0.0891 g Subst. lieferten 0.0416 g AgCl = 11.55 pCt. Cl.

Es dürfte somit wahrscheinlich Benzoldisulfid und ein gechlorter Abkömmling derselben vorgelegen haben.

Zu ebenso ungünstigen Resultaten führte das Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf Toluol und Naphtalin.

Braunschweig, 4. Juli 1878.

361. F. W. Clarke: Ueber die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1865 veröffentlichte Wolcott Gibbs seine wohlbekanntete Methode für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers²⁾. Später zeigte Merrick, dass eine Abänderung desselben Verfahrens auch auf Nickel und Zink anwendbar sei³⁾.

¹⁾ Zu diesem Versuche veranlasste mich Hr. Professor Otto. Um einige Punkte aufzuklären, habe ich die zuvor beschriebene Reaction angereicht.

²⁾ Sillimann's American Journal of Science and Arts, vol. 39, p. 64.

³⁾ American Chemist, October, 1871. Chem. News, vol. 24, p. 100 u. 172.

Als ich kürzlich Gelegenheit hatte, eine Anzahl Kupferbestimmungen nach dieser Methode zu machen, kam mir der Gedanke, sie könne vielleicht weiter ausgedehnt werden, besonders für Cadmium und Quecksilber. Der Versuch mit Cadmium misslang, aber mit dem Quecksilber war ich erfolgreich. Cadmium kann allerdings völlig durch Elektrolyse aus einer Ammoniaklösung gefällt werden, aber es schlägt sich als eine schwammige, poröse Masse nieder, welche verschiedene Unreinigkeiten in sich trägt, die nicht leicht ausgewaschen werden können. Demgemäss waren die Resultate um einige Procent zu hoch. Aber mit dem Quecksilber erzielte ich Resultate, welche in jeder Hinsicht zufriedenstellend sind.

Eine Lösung von Quecksilberchlorid, leicht mit Schwefelsäure angesäuert, wurde in ein Platingefäss gethan, welches in Verbindung mit dem Zinkpol einer sechszelligen Bunsen'schen Doppelchromsalzbatterie stand. Der Draht am Ende des Kohlenstoffpols lief in einen dünnen Streifen Platinfolie aus, welcher in die Lösung eingetaucht war. Zuerst schlug sich Quecksilberchlorür nieder, welches sich allmählig in das Metall verwandelte, so dass nach ungefäh einer Stunde sich Nichts im Gefässe befand als eine reine Masse Quecksilber, bedeckt von einer Lösung, in welcher Ammoniak nicht die geringste Trübung verursachte. Nachdem ich diese helle, saure Lösung abgossen hatte, lief das Quecksilber ein wenig an, was mir im Anfange ziemlich unbequem war. Ich fand aber bald, dass diese kleine Schwierigkeit leicht beseitigt werden könne. Ich sog einfach die Lösung vom Quecksilber mittels einer Pipette ab, und goss statt dessen Wasser zu. Dies that ich ein paar Mal, ehe ich das Platingefäss ausser Verbindung mit der Batterie setzte. Dann, nachdem die sehr schwach saure, oben aufschwimmende Flüssigkeit abgossen war, blieb das Metall vollkommen glänzend und rein. Nun war es nur gründlich mit reinem Wasser abzuschwenken, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether, und dann unter der Glocke einer Luftpumpe zu trocknen. Zwei Bestimmungen mit Quecksilberchlorid ergaben respective 73.76 und 73.85 pCt. Quecksilber; berechnet 73.80. Die Methode bietet gar keine Schwierigkeiten und auch keine bemerkenswerthen Fehlerquellen dar. Obschon ich wirkliche Bestimmungen des Quecksilbers nur mit dem Chlorid gemacht habe, habe ich doch auch andere Salze des Metalls geprüft, und habe gefunden, dass die Fällung ähnlich gründlich ist. In einem Fall nahm ich eine Lösung von Quecksilber, welche einen schweren Niederschlag eines basischen schwefelsauren Salzes enthielt. Dieser Niederschlag wurde leicht und gänzlich durch den elektrischen Strom zersetzt, und es blieb am Ende nichts als metallisches Quecksilber in der Lösung sichtbar.

In jedem Falle werden, wie es scheint, die Quecksilber-Oxydulsalze erst gefällt, so dass ihr endliches Verschwinden ein deutliches Anzeichen ist, wann die Operation zum Abschluss gekommen ist.

University of Cincinnati, Ohio, U. S. A., 22. Juni 1878.

362. E. Fischer: Ueber Chlorverbindungen des Naphtalins.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Bemerkung des Hrn. Albert Atterberg „Naphtalinchloride“ im Hefte 10 dieses Jahrgangs, in welcher er einige Punkte einer von mir früher (diese Ber. XI, S. 735) mitgetheilten Arbeit angreift, möchte ich vorläufig Folgendes erwidern.

Zunächst muss ich bei meiner Ansicht verharren, dass der in Alkohol leichter lösliche Theil der festen Chlorirungsprodukte des Naphtalins, die ich nach der von mir angegebenen Weise erhielt, das von Laurent entdeckte und von mir wieder dargestellte β -Naphtalintetrachlorid enthält. Die Chlorbestimmungen desselben, deren ich von verschiedenen Krystallisationen über ein Dutzend gemacht habe, stimmen vollständig mit 4 Atomen Chlor im Molekül. Den Schmelzpunkt fand ich bei verschiedenen Fractionen, wie schon angegeben, bei 116 bis 118° C. Dass der von mir als β -Naphtalintetrachlorid beschriebene Körper ein einheitliches Produkt ist, schliesse ich aus übereinstimmenden Analysen und nahezu übereinstimmenden Schmelzpunktbestimmungen verschiedener mittlerer Krystallisationen, deren Darstellung ich auf S. 739 der oben erwähnten Abhandlung beschrieben habe. Zwei der Analysen einer solchen Krystallisation sind dort angeführt. Was die übrigen Eigenschaften, Krystallform u. s. w. anbelangt, so begnügte ich mich damit, die von Laurent gemachten Angaben bestätigt gefunden zu haben, auch dürfte es schwierig sein, die Krystallform der Blättchen zu bestimmen.

Es könnte vielleicht die Annahme gemacht werden, dass statt des β -Naphtalintetrachlorids ein Dichlornaphtalindichlorid vorliege, eine Annahme, deren Richtigkeit mir aber sehr unwahrscheinlich zu sein scheint, da meine bisherigen Erfahrungen dahin gehen, dass bei der von mir angegebenen Chlorirungsart Substitutionsprodukte, wie das Chlornaphtalindi- und -tetrachlorid nur in sehr geringen Mengen auftreten und wohl als secundäre Reactionsprodukte zu betrachten sind.

Den Schmelzpunkt meines Chlornaphtalindichlorids fand ich bei 176° C.

Auf S. 740 beschrieb ich dann die Trennung der festen Chloride, welche aus dem rohen Naphtalindichlorid erhalten wurden. Hier wollte ich nur constatiren, dass ebenfalls der Hauptsache β -Naphtalintetrachlorid und nebenher Chlornaphtalintetrachlorid und Chlornaphtalin-