

aber dieser Uebergang bei dem letzteren theilweise durch kochendes Wasser, vollkommener aber durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien erzielt werden kann, geht das erstere beim Kochen mit Salzsäure in den oben beschriebenen Körper von noch unbekannter Constitution über. — Es würde von Interesse sein, auch andere Paradiamine sowie das durch die Leichtigkeit des Uebergangs in Naphtochinon ausgezeichnete Naphtylendiamin von C. Liebermann und Aug. Dittler [Berichte VI, 945] auf sein Verhalten gegen Chlorkalklösung zu untersuchen.

Das Verfahren zur Darstellung des Bichlorbromchinons ist jedenfalls allgemeinerer Anwendung fähig. Es ist höchst wahrscheinlich, dass auch andere Substitutionsprodukte des Paraphenylendiamins bei Behandlung mit Chlor oder Brom verschieden substituirte Chinone liefern werden, die dann durch Natronlauge in die entsprechenden Anilsäuren übergeführt werden könnten. Vielleicht würde es auch möglich sein, indem man von ihrer Constitution nach völlig bekannten Paraphenylendiaminderivaten ausgeht, zu entscheiden, welche Stellung die beiden Hydroxylgruppen in der Chloranilsäure einnehmen.

17. Gerhard Lösekann: Verhalten alkalischer Thonerdelösungen gegen Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 22. Decbr. 1878; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vermischt man die Lösung eines Thonerdesalzes mit überschüssiger Natron- oder Kalilauge und leitet in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, so wird alle Thonerde als Thonerdehydrat gefällt.

100 ccm Alaunlösung, im 1 9.49 g oder $\frac{1}{100}$ Molekül Kalithonerdealun haltend, wurden mit Kali- oder Natronlauge versetzt, genau bis zum Wiederauflösen des anfangs entstandenen Niederschlages. Hierzu waren auf 1 Mol. Alaun mindestens 4.12 Mol. Kali oder 4.128 Mol. Natron erforderlich. Da die Schwefelsäure des Alauns 3 Mol. Alkali zur Neutralisation erfordert, so sind zum Wiederauflösen von 1 Mol. Thonerde 1.12 Kali oder 1.128 Natron verwandt; es sind also die Verbindungen K_2O , Al_2O_3 und Na_2O , Al_2O_3 in Lösung anzunehmen.

Beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser trüben sich diese Lösungen schon und scheiden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff rasch alle Thonerde aus. Der Niederschlag löst sich nach dem Auswaschen ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Säuren. Im Filtrat ist selbst nach dem Kochen mit chloresurem Kali und Salzsäure keine Thonerde mehr zu entdecken.

Aber auch beim Stehen scheiden derartige Lösungen, sowohl in offenen Gefäßen, wie bei Luftabschluss Thonerdehydrat aus (v. Bons-

dorff, Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl. 2, 1, 620). Es wurden daher Alaunlösungen mit soviel überschüssiger Natronlauge versetzt, dass auf 1 Mol. Thonerde gegen 48 Mol. Natron in Lösung waren. Auch diese unverändert haltbaren Lösungen lassen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff alle Thonerde fallen und zwar beginnt die Abscheidung der Thonerde, wenn das im Ueberschuss vorhandene Natron nahezu in Natriumsulfhydrat verwandelt ist. Es wurden in der bis zur eben beginnenden Trübung mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung auf 1 Atom freies, nicht an Schwefelsäure oder Thonerde gebundenes Natrium 0.883 Atome Schwefel gefunden.

1.2981 g Kalialaun, enthaltend 0.141 Al_2O_3 , wurden mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Aus der klaren Lösung fällte Schwefelwasserstoff Thonerdehydrat, das nach dem Auswaschen und Glühen 0.145 g Al_2O_3 oder 11.17 pCt. vom Alaun (Rechn. 10.83) lieferte. Ohne Zweifel ist der geringe Ueberschuss Kieselsäure, welche beim Operiren aus den Glasgefäßen aufgenommen war.

Kocht man die Flüssigkeit mit dem durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschlage, so löst sich alles wieder auf. Beim Erwärmen, nicht bis zum Kochen, oder bei starkem Verdünnen mit Wasser geht keine Thonerde in Lösung.

Hält die alkalische Lösung Zinkoxyd neben Thonerde, so wird dieses zuerst durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sind beide Oxyde gefällt, so kann die Thonerde durch Zusatz von Natronlauge allein wieder gelöst werden.

Alkalische Chromoxydlösungen zeigen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff dasselbe Verhalten wie alkalische Thonerdelösungen, doch löst sich das Chromoxydhydrat beim Kochen nicht wieder. Es löst sich bei Zusatz von Natronlauge unmittelbar nach der Fällung, nicht aber, wenn es 18 Stunden unter der Flüssigkeit gestanden hat.

Endlich mag noch daran erinnert werden, dass H. Ludwig (Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl. 2, 1, 633) bereits 1849 phosphorsaure Thonerde aus der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff fällte.

Hannover, Laboratorium der polytechnischen Schule.

18. O. Wallach u. O. Bischof: Ueber die Spaltung der Bichloracrylsäure durch Alkalien.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 28. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere erste Mittheilung¹⁾ über die Zersetzung der Bichloracrylsäure mittelst Alkalien unter Bildung von selbstentzündlichem Monochloracetylen schloss mit der Bemerkung, dass wir von der ent-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1751.