

Die entsprechenden Versuche sind schon in Angriff genommen und hoffe ich bald Näheres über die in dieser Mittheilung erörterten Fragen mittheilen zu können.

Analytisches Laboratorium d. k. k. Staatsgewerbeschule, Krakau, im Februar 1879.

91. Em. Schöne: Berichtigung zu der vorjährigen Mittheilung über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In meiner Mittheilung „über die Jahresperiode des Gehalts der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf“¹⁾ sind die Zeichen für einige Maasse nicht richtig angegeben. Die in mehreren anderen Zeitschriften gegebenen Referate über diese Arbeit von mir enthalten in Folge davon falsche Angaben. Zur Verbütung einer weiteren Verbreitung von Irrthümern erlaube ich mir hier anzugeben, dass die in der letzten Columne der Tabelle A (Seite 562) gegebenen Zahlen ebenso wie die Curve B der graphischen Darstellung Fig. III, (S. 565) Cubikcentimeter Wasserstoffhyperoxyddampf in 1000 Cubikmetern (und nicht Cubikcentimetern) Luft ausdrücken.

92. J. Konigel-Weisberg: Ueber die Einwirkung von Chlorgas auf Barythydrat und Strontianhydrat.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Ueber die Wirkung des Chlorgases auf Kalkhydrat ist bekanntlich schon viel gesprochen und gestritten worden, während die Wirkung desselben Gases auf die anderen zwei alkalischen Erden bis jetzt fast noch garnicht studirt ist. Es war deshalb von Interesse, die obengenannte Untersuchung, welche im Laboratorium des Hrn. Prof. K. Kraut an der königl. Technischen Hochschule zu Hannover ausgeführt wurde, vorzunehmen.

Zuerst wollen wir dasjenige, was auf diesem Gebiete bekannt ist, erwähnen. Es findet sich in Dingler's Polyt.-Journal (Bd. 203, Seite 204) eine Angabe von Göpner, welcher sagt, dass er bei der Einwirkung von Chlor auf Barytkrystalle ein Produkt erhalten habe, welches bei 28.5 pCt. noch freiem Baryt 29.93 pCt. bleichendes Chlor enthielt. Wir wollen weiter unten sehen, wie weit dies Resultat von Göpner mit dem von uns gefundenen übereinstimmt.

Das bei dieser Untersuchung angewandte Chlor wurde durch Waschen mit gesättigter Kupfervitriollösung und durch eine lange

¹⁾ III. Mittheilung, diese Berichte XI, 561.

Röhre mit Braunsteinstückchen von etwaiger beigemengter Salzsäure, hierauf durch concentrirter Schwefelsäure und Chlorcalcium von Wasser befreit ehe es der Substanz, welche sich in einer Liebig'schen Trockenröhre befand, dargeboten wurde. Das Liebig'sche Rohr wurde stets während der Einwirkung des Gases mit kaltem Wasser gekühlt. Das überschüssige Chlor wurde durch Ueberleiten von trockener, kohlenstofffreier Luft verjagt.

I. Einwirkung von Chlor auf Barythydrat mit verschiedenem Wassergehalte.

1) Barythydrat von der Zusammensetzung BaO 84.42; BaCO_3 5.95 und H_2O 9.63, also von der Formel BaO_2H_2 (84.42 BaO erfordern 9.83 H_2O um dieser Formel zu entsprechen; gefunden 9.63 H_2O), wurde der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. Es erfolgte nach einstündigem Ueberleiten eine Gewichtszunahme von nur 0.11 pCt. Beim Ueberleiten zum zweiten Male wurde 0.08 pCt. Gewichtszunahme gefunden.

Daraus folgt, dass trockenes Bariumhydroxyd BaO_2H_2 von trockenem Chlorgase nicht afficirt wird.

2) Barytkrystalle wurden in einer tarirten Silberschale soweit schnell entwässert, dass ein Rückstand von der Zusammensetzung etwa $\text{BaO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zurückblieb. Als dieses Produkt der Einwirkung des Chlorgases längere Zeit ausgesetzt wurde, erfolgte eine Gewichtszunahme von 3.53 pCt. Bei weiterer Einwirkung des Gases wurden noch 0.2 pCt. Cl aufgenommen, und dann blieb das Gewicht constant.

3) Barytkrystalle wurden möglichst schnell soweit entwässert, dass der Rückstand 64.19 pCt. BaO enthielt. Abgesehen von dem unerheblichen Kohlenstoffgehalte, wird sich ergeben, dass diesem Hydrat die Formel $\text{BaO}_2\text{H}_2 +$ etwa $3\frac{1}{2}$ H_2O zukommen muss. Als nun dieses Hydrat der Einwirkung des Gases ausgesetzt wurde, erfolgte eine Gewichtszunahme von 27.6 pCt. Die Masse wurde unter Wasserausscheidung feucht. Bei weiterem Ueberleiten des Gases erfolgte keine Gewichtszunahme.

Dasselbe Hydrat wurde nochmals der Einwirkung des Chlors unterworfen. Es erfolgte eine Zunahme von 27.19 pCt. Da diese Substanz noch alkalisch reagirte, so wurde noch längere Zeit Chlor darüber geleitet, es erfolgte jedoch keine Zunahme.

Das erhaltene Produkt enthielt nur kleine Mengen von einer bleichenden Verbindung, ausserdem Chlorsäure und das übrige Chlor als Chlormetall.

Analyse des Produktes. Da die Substanz unterchlorige Säure, Chlorsäure und Chlormetall enthielt, so wurde die unterchlorige Säure durch Titiren mit unterschwefligsaurem Natrium bestimmt, die Menge des Chlores im Chlormetall und unterchlorig-

saurem Salze wurde, nach vorhergegangener Reduction der unterchlorigen Säure mit der entsprechenden Menge Arsenigsäurelösung, durch Fällen mit Silbernitrat als Chlorsilber bestimmt. Das als Chlorsäure vorhandene Chlor wurde bei diesem Versuche aus der Differenz berechnet.

Es wurden gefunden: Wirksames Chlor 0.74 pCt.

Chlor als unterchlorige Säure und

Chlormetall 18.96 pCt.

Davon ab als wirksames Chlor . 0.74 -

bleibt 18.22 pCt. Cl als Chlormetall

+ $\frac{1}{2}$ berechnet als Cl_2O_5 3.64 -

Zusammen 21.86 pCt. Chlor

+ 0.74 -

Gesamtzunahme also 22.60 pCt. Chlor berechnet.

Der directe Versuch ergab eine Gewichtszunahme von 21.38 pCt. (127.19 Th. des erhaltenen Produktes sollen 27.19 Th. Chlor enthalten, oder 100 Th. 21.38 Chlor).

Eine Barytbestimmung ergab 51.16 BaO.

Soll nun 1 Mol. BaO 2 Atome Chlor aufnehmen, so müssen 51.16 BaO zur vollständigen Sättigung 23.7 Chlor aufnehmen. In der That ist eine Chloraufnahme von 21.38 beobachtet. Es ist also fast aller Baryt mit Chlor gesättigt, d. h., in verschiedene Chlorverbindungen umgewandelt; das aufgenommene Chlor scheint aber auf den Baryt nicht wie bei dem Kalke zu wirken, sondern wie bei den Alkalien, so dass chlorsaures Salz und Chlormetall der Hauptsache nach gebildet werden. Die folgenden Versuche bestätigen diese Reaction noch deutlicher.

4) Reine, kohlenstofffreie Barytkrystalle (eine Barytbestimmung ergab 48.65 BaO) wurden der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt. Da nun, wie oben bemerkt wurde, bei der Einwirkung von Chlor auf wasserreicheres Barythydrat die Masse unter Wasserausscheidung feucht wird, so könnte leicht durch das Ueberleiten von trockenem Chlor und trockener Luft etwas Feuchtigkeit aus dem Liebig'schen Rohre mitgerissen (was auch beobachtet wurde) und so die Resultate der Analyse beeinträchtigt werden. Es wurde deshalb mit dem Liebig'schen Rohr ein gewogenes Chlorcalciumrohr verbunden. Nach längerem Ueberleiten von Chlor und nachherigem Verjagen des überschüssigen Chlors durch trockene, kohlenstofffreie Luft ergab sich eine Gewichtszunahme von 21.56 pCt.

100 Th. des erhaltenen Produktes sollen hiernach enthalten: Chlor 17.73 pCt. und Baryt 40.02 pCt.

Analyse des Produktes. Die Substanz enthielt unterchlorige Säure, Chlorsäure und Chlor als Chlormetall.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors ergab durch Titiren mit arseniger Säure 1.242 pCt., durch Tritiren mit unterschwefligsaurem Natrium 1.248 pCt.

Die Bestimmung des als unterchlorige Säure und Chlormetall vorhandenen Chlors wurde nach vorheriger Reduction der unterchlorigen Säure mit einer entsprechenden Menge Arsenigsäurelösung durch Fällen mit Silbernitrat als Chlorsilber bestimmt und gefunden 14.95 pCt.

Die Bestimmung der Gesamtchlormenge der Substanz (also das Chlor der Chlorsäure miteingerechnet) geschah in der Weise, dass die Substanz mit reinem Eisenvitriol gekocht wurde, wodurch bekanntlich Chlorsäure und unterchlorige Säure zu Chlormetall reducirt werden; das Chlor wurde nur im Filtrate durch Fällen mit Silbernitrat als Chlorsilber bestimmt und gefunden 17.48 pCt.

Eine Barytbestimmung ergab 40.10 BaO.

Die Menge des dem Chlor entsprechenden BaO ergibt sich aus folgendem:

71 : 153 =	17.48	: 37.67 BaO
(Cl ₂) (BaO)	(Gefundene Menge Cl.)	
oder 71 : 153 =	17.73	: 38.207 BaO.
	(Beobachtete Zunahme an Chlor)	

Es ist also auch hier fast aller Baryt in Chlorverbindungen umgewandelt.

In 100 Th. sind also enthalten:

BaO 40.10, Cl 17.48 und H₂O 42.42 pCt.

Wir haben also:

Chlor als Chlormetall und unterchlorige Säure	14.95 pCt.
Davon ab Chlor als unterchlorige Säure	. . . 1.245
Bleibt Chlor als Chlormetall	. . . 13.705 pCt.
Dazu $\frac{1}{2}$ davon berechnet als Chlorsäure	. . . 2.741
Chlor als Chlorsäure und Chlormetall	. . . 16.446 pCt.
+ Chlor als unterchlorige Säure (wirksames Chlor)	1.245
Im Ganzen	17.691 pCt. Chlor.

Gefunden sind 17.48 resp. 17.73 oder

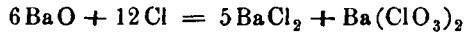
Chlor im Ganzen 17.480 pCt.
Davon ab Chlor als unterchlorige Säure (wirksames Chlor) 1.245
Bleibt	16.235 pCt.
Davon ab $\frac{1}{2}$ als Chlorsäure 2.706
Bleibt	13.529 pCt.
+ 1.245	14.774 pCt. Chlor

als Chlormetall und unterchlorige Säure.
(Gefunden 14.95 Chlor.)

Aus Versuchen über die Einwirkung des Chlors auf Barythydrat folgt also:

1) Bariumhydroxyd BaO_2H_2 nimmt kein Chlor auf. Die Chloraufnahme wird von einem vorhandenen Wasserüberschuss bedingt; je mehr Wasser um so mehr Chlor wird aufgenommen und zwar so lange, bis alles oder fast alles Bariumoxyd, welches in der dargebotenen Substanz vorhanden ist, mit Chlor gesättigt ist, wenn wir auf 1 Mol. BaO 2 Atome Chlor rechnen.

2) Durch die Einwirkung des Chlores erfolgt wahrscheinlich anfangs die Bildung eines unterchlorigsauren Salzes neben Chlormetall, das gebildete unterchlorigsaure Salz zerfällt aber sogleich in chloresaures Salz und Chlormetall, so dass wir im erhaltenen Produkte nur verhältnissmässig kleine Mengen unterchloriger Säure aufzufinden vermögen, während fast die ganze Chlormenge im Chlormetall und chloresauren Salze steckt, so dass wir die Reaction durch die bekannte Gleichung der Einwirkung des Chlores auf Alkalien:



ausdrücken können.

Die Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Strontianhydrat folgt demnächst.

93. L. Claisen und J. Shadwell: Synthese des Isatins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

Kekulé's Auffassung des Isatins als inneres Anhydrid einer orthoamidirten Phenylglyoxylsäure¹⁾ hat bereits eine Anzahl von Chemikern zu synthetischen Versuchen zur experimentellen Begründung dieser Formel angeregt. Kekulé selbst hatte auf die Orthonitrophenylelessigsäure als zweckmässigen Ausgangspunkt solcher Synthesen aufmerksam gemacht und Bedson²⁾ und Wachendorff³⁾ zu Versuchen zur Darstellung dieser Säure veranlasst. Indessen gelang es erst Baeyer⁴⁾, diese Nitrosäure in grösserer Menge zu gewinnen, dieselbe zu Oxindol zu reduciren und damit dessen Constitution klarzulegen. Während Baeyer mit der Umwandlung des Amidooxindols in Isatin⁵⁾ die Kekulé'sche Formel als erwiesen betrachtet, glaubt E. v. Sommaruga⁶⁾ aus dem Studium der Ammoniakderivate des Isatins für dasselbe das doppelte Molekulargewicht, die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ erschliessen zu müssen.

¹⁾ Diese Berichte II, 748.

²⁾ Ebendasselbst X, 530; 1657.

³⁾ Liebig's Annalen 185, 261.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 582.

⁵⁾ Ebendasselbst XI, 1228.

⁶⁾ Ebendasselbst XI, 1085.