

248. O. Doebner: Erwiderung auf die Bemerkungen der HH. E. Fischer und O. Fischer.¹⁾

(Eingegangen am 16. Mai.)

Die HH. E. Fischer und O. Fischer hatten²⁾ die Richtigkeit meiner Angaben³⁾ über die Zusammensetzung des durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin von mir dargestellten Farbstoffs, des Malachitgrüns, in Zweifel gezogen, indem sie der von mir gegebenen Formel $C_{23}H_{24}N_2$ die Formel $C_{22}H_{22}N_2$ gegenüberstellten. In einer zweiten Mittheilung⁴⁾ habe ich gegenüber der Beweisführung der HH. Fischer meine Resultate aufrecht erhalten. Aus dem letzten Heft dieser Berichte⁵⁾ ersehe ich mit Vergnügen, dass die HH. Fischer sich jetzt selbst von der Richtigkeit meiner Angaben und der Unrichtigkeit ihrer Ansicht überzeugt haben. Der Zweck, welchen meine Untersuchung verfolgte, die Ermittlung des wahren Sachverhalts, ist demnach erreicht, und der eigentliche Gegenstand der Discussion erledigt.

Die gleichzeitig von den HH. Fischer jetzt mitgetheilten Daten über die Individualität des „Bittermandelölgrüns“ und über dessen Identität mit Malachitgrün waren vorher noch nicht publicirt, konnten also bei der Discussion keineswegs als erwiesene Thatsachen in Betracht kommen. Auch war von einer fabrikmässigen Darstellung des Farbstoffs aus Bittermandelöl damals mir nichts bekannt. Die Schwierigkeiten, auf welche ich bei der Oxydation der Bittermandelölbase stiess, haben sich auch bei erneuten Versuchen nicht vermindert.

¹⁾ Diese Berichte XII, 791 ff.

²⁾ Ebendasselbst XI, 2096; Annal. Chem. 194, 296.

³⁾ Ebendasselbst XI, 1236.

⁴⁾ Ebendasselbst XI, 2274.

⁵⁾ Ebendasselbst XII, 799.

Correspondenzen.

249. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

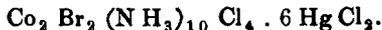
Im Journal für praktische Chemie (Bd. 19, S. 49) setzt Hr. S. M. Jörgensen die Besprechung seiner Untersuchungen über Kobaltammoniakverbindungen fort. In der vorliegenden Abhandlung wird über „die Brompurpureokobaltsalze“ berichtet. Die Darstellung des Brompurpureokobaltbromids $Co_2Br_2(NH_3)_{10}Br_4$, in welchem ebenso wie in den entsprechenden Chlorsalzen zwei

Atome Brom fester gebunden sind als die anderen 4 Br (vgl. diese Berichte XI, 2140) geschah in der Weise, dass kohlenensaures Kobaltoxydul in stark überschüssiger Bromwasserstoffsäure gelöst, wenn nöthig filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt wurde. Durch die ammoniakalische Flüssigkeit wurde ohne Rücksicht auf den entstandenen Niederschlag Luft hindurchgeleitet, filtrirt, das Filtrat mit Bromwasserstoffsäure stark übersättigt, die Flüssigkeit einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das entstandene Bromopurpureobromid sich abscheidet, heiss filtrirt, der Niederschlag erst mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschlüssigkeit rein blauviolett abläuft und dann mit Weingeist nachgewaschen. Der Niederschlag ist noch nicht ganz rein, aber zu den meisten Zwecken verwendbar.

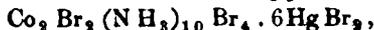
Das Bromid stellt mikroskopische, blauviolette dichroitische Octaëder dar, ist schwer in kaltem Wasser (bei 16° in 530 Theilen) löslich und wird durch heisses Wasser unter Bildung von Rosekobaltsalz leicht zersetzt. In Weingeist und verdünnter Bromwasserstoffsäure ist es völlig unlöslich.

Das Bromochlorid $\text{Co}_2 \text{Br}_2 (\text{NH}_3)_{10} \text{Cl}_4$, fällt auf Zusatz verdünnter Salzsäure zu der wässerigen Lösung des Bromids als blauviolettes Krystallpulver, (aus mikroskopischen Octaëdern bestehend) nieder, ist in reinem Wasser leichter löslich als das Bromid, unlöslich in verdünnter Salzsäure und in Weingeist und wird durch verdünnte Bromwasserstoffsäure wieder in das Bromobromid zurück verwandelt.

Ein Quecksilberchloriddoppelsalz ist durch Einfließenlassen einer Lösung des Bromnitrats in überschüssiges Natriumquecksilberchlorid in violetten Nadeln erhalten worden, von der Zusammensetzung

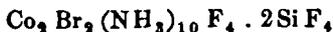


Dagegen entstehen aus dem Bromobromid in gleicher Weise Quecksilberdoppelverbindungen, in denen stets 6Hg auf Co_2 kommen, das Mengenverhältniss zwischen Chlor und Brom jedoch variirt. Aus dem Bromopurpurekobaltbromid und Kaliumquecksilberbromid erhält man das Quecksilberbromiddoppelsalz



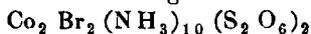
in seidenglänzenden, lilafarbenen langen Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz, $\text{Co}_2 \text{Br}_2 (\text{NH}_3)_{10} \text{Cl}_4 \cdot 2 \text{Pt Cl}_4$, aus dem Nitrat mittelst Platinchlorid erhalten, ist ein havannabrauner Niederschlag. Das analog zusammengesetzte Platinbromiddoppelsalz ist ein rothbrauner glänzender, krystallinischer Niederschlag.

Durch Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht in der Lösung des Chlorids oder Nitrats die Siliciumfluoridverbindung



als dunkelvioletter Niederschlag, aus stark glänzenden, kleinen rhombischen Tafeln bestehend. Es ist dichroitisch.

Das Nitrat $\text{Co}_2 \text{Br}_2 (\text{NH}_3)_{10} (\text{NO}_3)_4$ durch Fällen der Lösung des Bromids mit Salpetersäure dargestellt, ist ein violettes Krystallpulver, in reinem Wasser leichter löslich als das Bromid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Weingeist. Das Dithionat



aus dem Chlorid mittelst dithionsauren Natriums dargestellt, bildet glänzende, violette Prismen. Das Sulfat, durch Versetzen von 1 Mol. des Bromids mit 12 Mol. concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Weingeist erhalten, ist ein blauvioletter, kaum krystallinischer Niederschlag, der aus heissem, schwefelsauren Wasser in kleinen, tief violetten, entweder wasserfreien oder wasserhaltigen ($6\text{H}_2\text{O}$) Krystallen sich ausscheidet. Aus dem Chlorid lässt sich das Sulfat noch leichter darstellen. Das Chromat ist ein havannabraunes Krystallpulver, das Oxalat bildet lange, violette Nadeln. Sie werden aus dem Chlorid mittelst Kaliumchromat, bezw. Ammoniumoxalat erhalten.

C. H. Guldberg und P. Waage: „Ueber die Affinität“. Die Verfasser setzen in einer ausführlichen, in kurzem Auszuge kaum wieder zu gebenden Abhandlung die Gesetze auseinander, welche bei der sogenannten Massenwirkung statthaben, d. h. wo chemische Reactionen in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen, wie z. B. bei der Oxydation eines Metalls durch Wasserdampf und der Reduction desselben Metalloxyds durch Wasserstoff, bei der theilweisen Umsetzung zwischen Kaliumsulfat und Bariumcarbonat einerseits und zwischen Kaliumcarbonat und Bariumsulfat andererseits, etc.

F. Stohmann beschreibt in einem Aufsätze: „Eine calorimetrische Methode“ eine Modification des von Frankland kurz beschriebenen Apparats zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Nahrungsmittel. Die zu untersuchenden Stoffe werden in einem kleinen Platincylinder, der sich unter Wasser befindet, mit chlorsaurem Kali verbrannt, so dass die Verbrennungsgase durch das Wasser hindurch streichen müssen und so die hervorgebrachte Temperatur an der Erwärmung des Wassers gemessen werden kann.

Mit demselben Apparate hat v. Rechenberg „die Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser“ bestimmt und = 4420 gefunden.

Th. Thomsen: „Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes.“ Hr. Thomsen hat gefunden, dass die verschiedenen Holzarten sich wesentlich auch in chemischer Beziehung unterscheiden, indem es ihm gelungen ist, mittelst kalter verdünnter Natronlauge aus Birkenholz eine sehr grosse, (ca. 19 pCt.) aus Tannenholz dagegen nur Spuren einer Substanz anzuziehen, die durch Neutralisiren oder durch Weingeist gefällt werden kann. Er

betrachtet diese ausziehbare Masse als Pectinsubstanz und nennt sie Holzgummi, ihre Zusammensetzung ist $C_6 H_{10} O_5$. Das Holzgummi ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich in vielem kochenden Wasser (ca. 50 Th.) zu einer beim Erkalten opalisirenden und sauer reagirenden Lösung, die auf Zusatz von Natronlauge sich klärt. Verdünnte Basen und Säuren scheinen in der Kälte ohne Einwirkung zu sein, beim Kochen aber es zu verändern. Es dreht die Polarisationsebene stark nach links. Mit Bleiacetat und alkalischer Kupferlösung giebt seine Lösung Niederschläge, Jodtinctur zeigt keine charakteristische Farbenreaction.

Das Holzgummi ist ein Bestandtheil der sogenannten incrustirenden Substanz. Der nach Entfernung des Holzgummis bleibende Rückstand enthält weit mehr Kohlenstoff, als die Kohlenhydrate (ca. 48 pCt. statt 44.5 pCt.) und in der That ergaben Versuche zur Bestimmung der Cellulose nach den Methoden von Schulze und von Henneberg, dass der Rückstand nur etwa zur Hälfte aus Cellulose besteht.

Max Schmöger „über Isoäpfelsäure“ (aus Isobernsteinsäure) hat durch Erhitzen der Säure auf 100° Gährungsmilchsäure dargestellt und das Auftreten derselben durch Analyse des Zinksalzes bestätigt. Ausserdem ist es ihm gelungen, ein krystallisirtes Silbersalz der Isoäpfelsäure darzustellen.

R. Hermann „über die spec. Gewichts- und Atomvolumen der Metalle der Cerguppe und ihrer Oxyde“ stellt in einer kleinen Tabelle die Atomvolumen dieser Gruppe denjenigen der Zirkongruppe gegenüber.

S. Byk „Entschwefelung von Rhodanguanidin“ hat gefunden, dass durch Eintragen von gefällttem Quecksilberoxyd in eine heisse Lösung von Rhodanguanidin unter Ammoniakentwicklung ein grauschwarzes, quecksilberhaltiges Pulver sich ausscheidet, das sich im Laufe der Operation gelbgrün färbt. Dieses Pulver löst sich in Säuren anscheinend unter Bildung von Doppelsalzen des Guanidins und Quecksilbers. Beim Eintragen von Blei in schmelzendes Guanidin entwickelt sich reichlich Ammoniak, es bildet sich Schwefelblei und die Masse, in heissem Wasser gelöst, liefert eine weisse, flockige Verbindung $C_5 H_{11} N_3 O$. Beim Eintragen von Kupfer in schmelzendes Rhodanguanidin entwickelt sich wenig Ammoniak, dagegen ziemlich reichlich Blausäure.

Hr. L. Saarbach „über Oxyphenylenpropionsäure“ hat durch Einwirkung von Phenolnatrium auf α -chlorpropionsaures Natron die Säure $CH_3 \cdot CH(OC_6 H_5) \cdot CO_2 H$ dargestellt, die in glasglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 112 — 113° schmilzt, wenig in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und gut krystallisirende Alkalisalze bildet. Mit Bromwasser giebt sie ein Monobromprodukt.

Hr. E. Hartwig „Zur Kenntniss des Weinöls“ hat durch oft wiederholte Fractionirung des bei der Bereitung von Aethyläther entstehenden Weinöls dasselbe in zahlreiche Componenten zerlegt, von denen er bis jetzt in reinem Zustande ein Aldehyd oder Keton $C_8H_{16}O$ gewonnen hat.

In der „Zeitschrift für analytische Chemie“ beschreibt Hr. E. Schöne seine Versuche „über die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes.“ Er hat die meisten vorgeschlagenen Methoden geprüft und gefunden, dass zur Bestimmung des H_2O_2 in Lösungen, welche sonst keine reducirenden Substanzen enthalten, die Titration mit Chamäleonlösung die genauesten Resultate liefern, dass ferner für sehr verdünnte Lösungen, welche weniger als 1 mg H_2O_2 im Liter enthalten, die colorimetrische Methode mit Jodkalium und Stärkewasser sich am meisten eigne. Die Methode giebt gute Resultate für Lösungen, welche von 0.08 bis 1 mg H_2O_2 im Liter enthalten. Zu den Vergleichsflüssigkeiten verwendet man eine Reihe von Lösungen, die 0.1 bis 1.0 mg H_2O_2 auf 1000 g Wasser enthalten und bereitet dieselben, indem man zu je 25 ccm derselben 0.5 ccm. einer Jodkaliumlösung (in 1 ccm 0.05 g KJ enthaltend) und 0.5 ccm Stärkewasser (das weniger als 1 g Amylum in 400—500 ccm enthält), hinzusetzt. Die Färbung entwickelt sich erst nach mehrstündigem Stehen.

Hr. O. Lindemann beschreibt einen Apparat „zur volumetrischen Bestimmung des freien Sauerstoffs in Gasgemischen mittelst Phosphors.“

Hr. C. Mann schlägt „eine neue Methode der maassanalytischen Zinkbestimmung“ vor. Das Zink wird aus essigsaurer Lösung als Schwefelzink gefällt, das decantirte und ausgewaschene Schwefelzink mit Chlorsilber zersetzt, die filtrirte Chlorzinklösung mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt und der Ueberschuss nach der Volhard'schen Methode mit Rhodanammonium zurücktitrirt.

Bekanntlich hat Hr. R. F. Nilson vor einem Jahre in der Zeitschrift für analytische Chemie die Methode von Bunsen, Arsen vom Antimon in der Weise zu trennen, dass man die Lösungen beider in Schwefelkalium mit einem grossen Ueberschuss von schwefliger Säure kocht, wobei das Antimon als Schwefelantimon abgeschieden wird, während das Arsen in Lösung bleibt, als unbrauchbar bezeichnet und Hr. Bunsen in den Annalen der Chemie darauf in einer Erwiderung zugleich eine Abänderung seines Verfahrens gegeben. Hr. Nilson hält jetzt in einer Replik „Kritik der älteren Bunsen'schen Methode zur Trennung des Arsens von Antimon“ seine früheren Behauptungen aufrecht und erhärtet dieselben durch einige neuere Versuche.

Die von Hrn. A. Classen aufgefundene „neue Methode zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan“ (diese Berichte X, 1316) ist ausführlich beschrieben, ebenso die von ihm vorgeschlagene „Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate“ (das. 1315). Endlich hat Hr. Classen gefunden, dass die von Tamm vorgeschlagene Methode der Trennung von Mangan und Zink keine brauchbaren Resultate liefert.

250. A. Kopp: Correspondenz aus Paris, am 25. April 1879.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 20. März.
(Bulletin No, 6.)

Hr. Robinet hat sich mit den Derivaten des Mesitylens beschäftigt. Er hat ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch Chlor und Brom ersetzt und auf diese Weise ein Dichlorür und Dibromür dargestellt, welche von den durch Substitution im Kern erhaltenen Verbindungen verschieden sind.

Um den gesammten Stickstoffgehalt im Dünger zu bestimmen, schlägt Hr. A. Rémont vor, der zu untersuchenden Substanz etwa das zehnfache Gewicht der vorhandenen Nitrate an Zucker zuzumischen und diese Mischung mit Natronkalk zu verbrennen.

Ueber die Bromcitronsäure von Hrn. E. Bourgoin. In der Hoffnung, eine homologe Weinsäure zu erhalten, die isomer oder identisch mit der Citraweinsäure von Carius sein müsste, hat Hr. Bourgoin die Citradibromweinsäure in concentrirter Lösung mit Silberoxyd behandelt, wobei nur die Hälfte des Broms als Silberbromid abgeschieden wurde. Nach Fällung des gelösten Silbers durch einige Tropfen Salzsäure, lässt die filtrirte Flüssigkeit nach dem Eindampfen eine syrupförmige, neue Säure, die Bromcitronsäure zurück.



Wird bei dieser Reaction nicht genügend abgekühlt und wendet man eine zu concentrirte Lösung an, so entweicht Kohlensäure und man erhält die Bromcrotonsäure, $C_5 H_5 Br O_2$, von Kekulé in schönen Nadeln.

Die Bromcitronsäure ist zweibasisch und sehr löslich in Wasser; ihre Salze sind löslich und leicht zersetzbar.

Ueber die relativen Affinitäten und die gegenseitigen Umsetzungen des Sauerstoffs und der Halogene von Hrn. Berthelot (S. 254). Der Verfasser will beweisen, dass die zwischen dem Halogen und dem an Metalle oder Metalloide gebundenen Sauerstoff stattfindenden, gegenseitigen Umsetzungen aus der Wärmemenge