

(dieselbe die zu Analyse 2 diente) in einer mit Rückflusskühler versehenen Kochflasche mit einem grossen Quantum Aether übergossen, derselbe 15 Stunden hindurch im Kochen erhalten, erkalten gelassen, filtrirt, und die ungelöste Substanz aus Weingeist umkrystallisirt. Der Körper scheidet sich in körnigen Massen aus, die indess unter dem Mikroskop von Protagon verschiedenes Aussehen besitzen.

Eolgende Zusammenstellung veranschaulicht den Unterschied in der Zusammensetzung von Protagon und derjenigen des aus demselben durch 15stündiges Kochen mit Aether erhaltenen Körpers.

| | Protagon | | |
|---|----------|------|------|
| C | 66.34 | 63.2 | 63.1 |
| H | 10.56 | 10.3 | 9.4 |
| N | 2.40 | — | — |
| P | 1.03 | 0.72 | — |

Indem wir hiermit den Bericht über unsere Untersuchungen schliessen, glauben wir durch dieselben Liebreichs Angaben im Wesentlichen bestätigt und den Beweis von der Existenz des Protagons als chemische Verbindung geliefert zu haben. Die Zersetzungsprodukte desselben gedenken wir in der nächsten Zeit einem eingehenden Studium zu unterwerfen.

Manchester, im Mai 1879.

Physiologisches Laboratorium von Owen's College.

303. H. Köhler: Erwiderung an Hrn. Kraut.

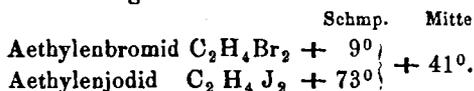
(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Kraut sieht sich (diese Berichte XII, 1076) veranlasst, auf meine Mittheilung über das Quecksilberjodid einige Bemerkungen zu machen, auf die ich nur Folgendes zu erwidern habe.

Hr. Kraut stellt Angaben und Vermuthungen (siehe die Krystallisation von Quecksilberjodid durch Zersetzung seiner Doppelverbindung mit Nitrat) meinen Beobachtungen gegenüber. In wie weit dies gerechtfertigt ist, lasse ich dahin gestellt. Er macht mich ferner darauf aufmerksam, dass ich Ergänzungen und Erläuterungen zu der Angabe von Schlesinger in seinem Buche hätte finden können. Ich bedauere es lebhaft, dass ich dieselben übersehen konnte, kann aber nur einen geringen Theil der Schuld hiervon mir selbst zumessen. Ich habe mich eben über das Quecksilberjodid, wie dies wohl jeder Andere auch thun würde, da orientirt, wo das Handbuch von Gmelin-Kraut diesen Gegenstand behandelt. Auf spätere diesbezügliche Angaben hätte vielleicht verwiesen werden können.

Was aber meine Angabe über den Schmelzpunkt des Quecksilberjodids anlangt, so halte ich dieselbe auch heute noch aufrecht. Für

mich liegt eben in dem Umstand, dass die von Oppenheim ¹⁾ dargestellte Verbindung HgBrJ bei einer Temperatur schmilzt, welche genau in der Mitte liegt zwischen dem Schmelzpunkt des Bromids und dem seither angegebenen des Jodids, kein zwingender Grund zu der Annahme, dass dadurch die Richtigkeit dieser seitherigen Angabe bestätigt wird, denn „durchgreifende und gesetzmässige Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung sind bis jetzt nicht bekannt“ ²⁾. Das dem Quecksilberbromjodid analoge Aethylenbromjodid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ --- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, zeigt in eclatanter Weise das Trügerische einer derartigen Annahme:



Das Aethylenbromjodid hingegen schmilzt bei $+ 28^\circ$. Derartige Beispiele liessen sich vermuthlich noch mehrere auffinden.

Aber gerade eben weil der Schmelzpunkt meines Präparats höher liegt als der seither angegebene, halte ich ihn für den richtigeren, denn es ist bekannt, dass häufig sehr geringe Beimengungen den Schmelzpunkt einer Substanz erheblich erniedrigen können. Ich bemerke aber ausdrücklich, dass meine Präparate alle schön krystallisirt erhalten waren, und von verschiedenen Darstellungen (auch nach verschiedenen Methoden) herrührten. Beispielsweise gab ein aus Salzsäure umkrystallisirtes Produkt bei der Analyse 43.96 pCt. Quecksilber, während die Theorie 44.05 pCt. verlangt. Aus dem oben angeführten Grund lege ich indessen auf dieses Resultat keinen besonderen Werth, und führe dasselbe nur an, um dem Vorwurf zu begegnen, dass die von mir auf den Schmelzpunkt untersuchten Präparate vielleicht kein Quecksilberjodid gewesen sind.

„Der Schmelzpunkt von Legirungen und Gemischen ist von dem der einzelnen Bestandtheile verschieden, und zwar sehr häufig niedriger als derjenige des leichtschmelzbarsten der Bestandtheile ³⁾“. Diese Erscheinung findet aber gerade bei Mischungen von Quecksilberchlorid mit Quecksilberjodid in hervorragender Weise statt, wie Hr. Kraut aus meiner letzten Mittheilung über Quecksilberchlorojodid ersehen kann. Ja sogar ein in der Reibschale erzeugtes rohes Gemenge von Sublimat und Quecksilberjodid zeigt dies Verhalten noch in auffallendster Weise. Es ist aber nicht unmöglich, dass dem durch Fällung erhaltenen Quecksilberjodid noch hartnäckig etwas Sublimat etc. anhaftet, wodurch dann natürlich der Schmelzpunkt des Präparats herabgedrückt werden würde.

¹⁾ Diese Berichte II, 571.

²⁾ Gmelin-Kraut, I, 1, pag. 380.

³⁾ Gmelin-Kraut, l. c.

Hr. Kraut scheint zu glauben, dass ich ihn für die Angaben der verschiedensten Chemiker, die sich in seinem Handbuch zusammengestellt finden, verantwortlich machen will. Eine solche Anforderung wäre aber einfach absurd, und sie ist gewiss bei vorurtheilsfreier Lektüre meiner kurzen Notiz darin nirgends zu finden.

Delft, am 17. Juni 1879.

304. M. Conrad: Ueber den Formyltricarbonsäureester.

[Aus dem chemischen Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei meinen zuletzt mitgetheilten Versuchen über die Darstellung einfach und zweifach organisch substituierter Malonsäuren habe ich auch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf festen, alkohol-freien Natriummalonsäureester erwähnt. Seitdem wiederholte ich den Versuch mit grösseren Quantitäten und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Der Formyltricarbonsäureäthylester ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die hauptsächlich zwischen 254—260° übergeht. Sie besitzt das specifische Gewicht 1.10 bei 19° gegen Wasser von 15°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- 1) 0.1725g Substanz lieferten 0.1155g Wasser und 0.3275g Kohlensäure
2) 0.1825g - - 0.120g - - 0.3475g - -

| | Gefunden | | Berechnet für $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ |
|-----------------|----------|-------|--|
| C_{10} | 51.77 | 51.91 | 51.72 |
| H_{16} | 7.44 | 7.31 | 6.90 |
| O_6 | — | — | 41.38 |
| | | | 100.00. |

Mit ungefähr der doppelten Menge der zur Verseifung nöthigen, mässig concentrirten Kalilauge versetzt, erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade war die ölige Schicht vollständig verschwunden. Nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt war, wurde auf Zusatz von Chlorbarium ein Niederschlag erhalten. Derselbe wurde ausgewaschen, mit Salzsäure zersetzt und die in Lösung befindliche, organische Säure mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, dessen Schmelzpunkt anfangs bei 129° lag, nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser in Aether bis 132° stieg.

Die Analyse ergab für diese Säure folgende Zahlen:

- 0.1345 g Substanz lieferten 0.0410 g Wasser und 0.170 g Kohlensäure
= 3.39 pCt. Wasserstoff und 34.37 pCt. Kohlenstoff.