

führte Dampfdruckbestimmungen des Quecksilbers bei Glühhitze nach dem von ihm modificirten Dumas'schen Verfahren aus, und ermittelte dabei die Temperatur (deren Kenntniss für die Ausrechnung der Dampfdrucke bei diesem Verfahren erforderlich ist) calorimetrisch mittelst Platinblöcken. Er fand die Dichte des Quecksilberdampfes:

6.92 6.75 6.91 5.77 7.05, im Mittel: 6.69.

Die Uebereinstimmung mit der Theorie (6.91) ist eine sehr nahe, ja, abgesehen von dem vierten Versuch, eine ausgezeichnete; wenn aber die Temperaturbestimmungen nicht annähernd das Richtige getroffen hätten, so hätte diese Uebereinstimmung unmöglich erzielt werden können.

Wir unsererseits haben, um über den Grad der Genauigkeit des calorimetrischen Verfahrens eine Vorstellung zu erhalten, einige Bestimmungen der Siedetemperatur des Schwefels auf calorimetrischem Wege ausgeführt und dabei gefunden:

438° 8 C 435° 5 C 432° 7 C 435° 5 C, im Mittel 435° 6 C während in Wahrheit der Siedepunkt des Schwefels für Zürich bei 444° 4 liegt.¹⁾ Es ist selbstverständlich, dass die Abweichung von der Wahrheit bei Gelb- und Weissglühhitze eine viel grössere sein muss, als bei so niederer Temperatur. Allein dennoch scheint mir aus Roscoe's und unseren Versuchen hervorzugehen, dass dem Verfahren zur Schätzung hoher Temperaturen eine Berechtigung nicht abgesprochen werden kann.

Zürich, Februar 1880.

116. E. Baumann und Ferd. Tiemann: Ueber indigweiss- und indoxylschwefelsaures Kalium.

(Vorgetragen von Herrn Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass in dem indoxylschwefelsauren Kalium der Rest einer eigenthümlichen phenolartigen Verbindung, des Indoxyls, enthalten ist, von welchem, wenn man es bei Anwesenheit oxydirender Agentien in Freiheit setzt, 2 Moleküle unter Abspaltung von 4 Wasserstoffatomen zu einer chinonartigen Substanz, dem Indigo, zusammentreten.²⁾

Wir haben in den angezogenen Mittheilungen hervorgehoben, dass eine analoge Umwandlung einer phenolartigen Verbindung, des Dimethylpyrogallussäureäthers, in eine chinonartige Substanz, das Cedriret, bereits bekannt ist, und haben Formeln mitgetheilt, welche die soeben erwähnte Natur des Indoxyls und Indigos zum Ausdruck

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte IX, 1225.

²⁾ Diese Berichte XII, 1098, 1192.

bringen, sowie der Ueberführung des ersteren in den letzteren Rechnung tragen.

Hr. A. Baeyer spricht in einer einige Monate später veröffentlichten Abhandlung die Ansicht aus, dass wahrscheinlich das indoxylschwefelsaure Kalium mit dem indigweisschwefelsauren Kalium identisch sei, und versucht gleichzeitig seine Zweifel an der Existenz der zuerst genannten Verbindung durch Versuche zu begründen. Das mitgetheilte Experiment ist das folgende:

Hr. Baeyer digerirt ein Gemisch aus 1 Th. Indigo, 1 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Kali, 2 Th. Wasser und 3—4 Th. pyroschwefelsauren Kaliums 12 Stunden bei 60°, verdünnt das Reactionsprodukt mit Wasser, filtrirt, schüttelt mit Luft, bis alles unveränderte Indigweiss als Indigo abgeschieden ist, filtrirt von Neuem und constatirt, dass Salzsäure in dem Filtrat einen dunklen Niederschlag hervorbringt, in welchem sich deutlich Indigo nachweisen lässt, wenn man die Flüssigkeit vor dem Ansäuern mit Eisenchlorid versetzt hat. Ob sich unter diesen Bedingungen wirklich indigweisschwefelsaures Kalium oder ein anderes Zersetzungsprodukt des Indigweisses bildet, welches bei Einwirkung von Eisenchlorid in Indigo zurückverwandelt wird, geht aus den Versuchen des Hrn. A. Baeyer nicht hervor.

Alle bis jetzt untersuchten phenolschwefelsauren Kaliumsalze werden in wässriger Lösung durch Salzsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers mehr oder weniger leicht in saures schwefelsaures Kalium und das betreffende Phenol gespalten. Aus dem Umstande, dass bei der unter Abschluss der Luft und gelindem Erwärmen vorgenommenen Zersetzung des indoxylschwefelsauren Kaliums mit verdünnter Salzsäure keine Spur von Indigweiss, sondern ausschliesslich ein in Alkohol unschwer mit rother Farbe löslicher Körper entsteht, welcher nicht mehr in Indigo übergeführt werden kann und von uns als Condensationsprodukt des Indoxyls bezeichnet worden ist, haben wir geschlossen, dass es sich in dem vorliegenden Falle nicht um eine Verbindung des Indigweisses handeln könne.

Wir haben daher geglaubt, diese Eventualität trotz der nahen Uebereinstimmung der procentischen Zusammensetzung zwischen indoxylschwefelsaurem Kalium und einem eventuell möglichen indigweisschwefelsauren Kalium, welche von Hrn. A. Baeyer besonders hervorgehoben wird¹⁾, in unseren früheren Abhandlungen nicht weiter ins Auge fassen zu sollen.

1) Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung im indoxylschwefelsauren Kalium geschah im offenen Rohre. Der gefundene Wasserstoffwerth (2.35 pCt.) stimmt daher nicht besser auf das indigweisschwefelsaure Kalium (verl. 2.0 pCt.), wie Hr. Baeyer bemerkt, sondern auf das indoxylschwefelsaure Kalium (verl. 2.39 pCt.)

Gegen diese Beweisführung könnte der Einwand erhoben werden, dass Indigweiss durch verdünnte Säuren vielleicht in eine in Alkohol mit rother Farbe lösliche Verbindung umgewandelt wird.

Dass Indigweiss unter dem Einfluss verdünnter Säuren bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung erleidet, erhellt aus der bekannten Darstellungsweise dieses Körpers. Um das Verhalten des Indigweisses gegen verdünnte und concentrirte Säuren bei höherer Temperatur zu prüfen, haben wir einige Versuche angestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass Indigweiss, sowohl wenn man die isolirte Verbindung als auch alkalische Lösungen derselben zum Versuch anwendet, bei dem blossen Erwärmen mit verdünnten Säuren, d. i. den bei der Zersetzung des indoxylschwefelsauren Kaliums innegehaltenen Bedingungen, nicht wesentlich verändert wird; erst längeres Kochen mit verdünnten Säuren oder kürzere Zeit andauerndes Sieden mit concentrirten Säuren bewirken eine tiefgreifende Zersetzung. Wir werden versuchen, dieselbe später weiter aufzuklären, constatiren aber schon heute, dass wir unter den Zersetzungsprodukten keinen Körper aufgefunden haben, welcher sich mit dem Condensationsprodukt des Indoxyls verwechseln lässt.

Nach unserer Ansicht von der Constitution des Indigos und des Indigweisses steht das letztere zu dem ersteren in der nämlichen Beziehung wie das Hydrochinon zum Chinon und ist daher ebenfalls als eine phenolartige Verbindung und zwar als ein zweiatomiges Phenol aufzufassen. Die zweiatomigen Phenole sind im Stande zwei verschiedene Aetherschwefelsäuren zu bilden, deren Constitution sich durch die folgenden allgemeinen Formeln:



ausdrücken lässt. Die nach der ersteren Formel zusammengesetzten Verbindungen haben sich bei den bisherigen Versuchen als sehr unbeständige erwiesen.

Wenn Indigweiss in der That eine phenolartige Verbindung ist, so muss dasselbe unter geeigneten Bedingungen in ätherschwefelsaure Salze überzuführen sein.

Um die von Hrn. A. Baeyer gegen die Existenz des indoxylschwefelsauren Kaliums erhobenen Einwände noch weiter zu prüfen, und in der Hoffnung, in dem indigweissdischwefelsauren Kalium einer bei Luftzutritt leichter als das Indigweiss selbst zu handhabenden Verbindung zu begegnen, haben wir die Darstellung desselben versucht.

Es hat sich dabei gezeigt, dass unter den bereits erwähnten, von Hrn. Baeyer innegehaltenen Bedingungen nicht nennenswerthe Mengen einer Verbindung entstehen, welche den an ein indigweisschwefel-

saures Kalium *a priori* zu stellenden Anforderungen entspricht. Diese Anforderungen sind die folgenden:

Ein indigweisschwefelsaures Kalium muss durch Salzsäure zu Indigweiss, oder wenn Sauerstoff, resp. ein Oxydationsmittel zugegen ist, zu Indigo und gleichzeitig zu Schwefelsäure zersetzt werden.

Eine Verbindung von den soeben bezeichneten Eigenschaften haben wir besser nach folgendem Verfahren erhalten:

Etwa 25 g noch feuchtes, gut abgepresstes Indigweiss werden mit 25 g Kalilauge (1:2) im Wasserstoffstrom gelöst, und darauf mit 12—15 g Kaliumpyrosulfat versetzt, wonach man das Ganze während einer Stunde schüttelt. Das syrupdicke, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Reactionsprodukt, welches alkalisch reagirt, aber keinen grossen Ueberschuss von freiem Alkali enthalten darf, wird mit der Luft in Berührung gebracht, bis das unangegriffene Indigweiss sich vollständig als Indigo abgeschieden hat. Nach der Filtration schüttelt man das Filtrat mit Aether, um Farbstoffe, welche der alkalischen Flüssigkeit durch dieses Lösungsmittel entzogen werden, zu entfernen. Die so behandelte Lösung wird behufs Abscheidung der grössten Menge der darin vorhandenen Sulfate mit dem sechsfachen Volum 99procentigen Alkohols versetzt und von dem dadurch entstandenen Niederschlage, in welchen irgendwie deutliche Mengen einer indigobildenden Substanz nicht übergehen, abfiltrirt. Aus dem mit Wasser versetzten Filtrat werden die letzten Reste der darin noch vorhandenen Sulfate durch Chlorbarium, und das überschüssige Chlorbarium durch Ammoniumcarbonat entfernt. Wir constatirten, dass auch mit den soeben erwähnten Fällungen keine indigoliefernde Verbindung niedergehoben wird, und erhielten so eine von Sulfaten vollständig befreite, hellgelb gefärbte Lösung, welche beim Schütteln mit Luft nicht mehr verändert wurde und mit welcher daher direct die Prüfung auf darin vorhandene ätherschwefelsaure Salze angestellt werden konnte.

Bei dem Ansäuern der Lösung mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure wurde dieselbe sofort blau, und beim Schütteln mit Luft schied sich daraus ein Niederschlag von Indigo ab. Wenn man nach Verlauf von 15—20 Minuten filtrirte, erhielt man ein klares Filtrat, aus welchem bei dem Erwärmen, mit oder ohne Zusatz von Eisenchlorid, kein Indigo mehr gewonnen werden konnte und welches mit Bariumchlorid einen deutlichen Niederschlag von Bariumsulfat gab.

Man kann aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtiges Eindampfen den Alkohol fast vollständig verjagen, ohne dass dadurch Zersetzung eintritt. Die wässerige Lösung zeigt gegen Salzsäure genau das soeben beschriebene Verhalten.

Wenn man die durch Erwärmen und stundenlanges Durchleiten eines Wasserstoffstromes von gelöstem Sauerstoff, soweit dies angeht,

befreite wässrige Lösung unter Ausschluss der Luft mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich eine bläulich weisse, in Aether lösliche Substanz in Flocken ab, welche alle für das Indigweiss charakteristischen Eigenschaften besitzt.

Wird die Lösung mit Aether überschichtet, mit Salzsäure angesäuert und geschüttelt, so erhält man keinen Niederschlag, sondern eine blauviolett gefärbte ätherische Lösung, aus welcher sich bei dem langsamen Verdunsten des Aethers an der Luft schöne Krystalle von reinem Indigo absetzen.

Wir haben uns durch das Experiment überzeugt, dass das Indigweiss aus seinen alkalischen Lösungen vollständig durch Schütteln mit Luft als Indigo gefällt wird.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht mithin unzweideutig hervor, dass unter den angegebenen Bedingungen in der That indigweisschwefelsaure Kalisalze gebildet werden. Die frisch bereiteten, noch nicht mit Alkohol ausgefällten Lösungen setzen, obschon sie sich beim Schütteln mit Luft nicht mehr verändern, selbst bei sehr vorsichtigem Eindampfen Indigo ab, während ein anderer Theil des Indigweisses in einer etwas beständigeren, allerdings durch Salzsäure ebenfalls leicht zersetzbaren Verbindung in der Lösung vorhanden ist. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass aus dem Indigweiss in der That zwei verschiedene Aetherschwefelsäuren, eine Mono- und eine Diätherschwefelsäure, entstehen.

Die Menge des gebildeten indigweisschwefelsauren Kaliums war unter allen Umständen sehr gering. Wir haben zu den obigen Versuchen mehr als 1 kg reines Indigweiss verwandt und die Versuchsbedingungen in mannichfachster Weise variiert, ohne zu günstigeren Resultaten zu gelangen. Alle Versuche, aus den erhaltenen verdünnten Lösungen die Verbindung durch vorsichtiges Verdampfen etc. zu isoliren, sind gescheitert, da dabei schliesslich immer vollständige Zersetzung eintrat.

Wir haben daher versucht, in den möglichst concentrirten Lösungen nach dem Versetzen mit Salzsäure und ausreichendem Schütteln mit Luft das gegenseitige Verhältniss der gebildeten Zersetzungsproducte (Indigo und Schwefelsäure) durch die Analyse festzustellen. Diese Versuche haben zu dem Ergebniss geführt, dass bei der Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf alkalische Lösungen des Indigweisses neben indigweisschwefelsauren Kalisalzen noch andere Verbindungen entstehen müssen, welche bei Zutritt der Luft nach dem Ansäuern, wenn nicht in Indigo, so doch in in Alkohol ebenfalls unlösliche Verbindungen umgewandelt werden. Zwischen den gefundenen Mengen des in Alkohol unlöslichen, blauen Niederschlags und der gebildeten, als Bariumsulfat bestimmten Schwefelsäure ergab sich kein constantes Gewichtsverhältniss; zuweilen wurden Resultate erhalten,

welche indigweissdischwefelsaures Kalium anzeigen, in anderen Fällen aber wurde soviel von dem blauen Niederschlage gewonnen, dass, wenn man denselben ausschliesslich als aus Indigo bestehend annimmt, die gefundene Schwefelsäure nicht einmal ausreicht, um mit der entsprechenden Menge Indigweiss indigweissmonoschwefelsaures Kalium zu bilden. Bei der Analyse des in Alkohol unlöslichen blauen Niederschlags wurden Werthe gefunden, welche nur annähernd und nicht scharf für Indigo stimmen und daher auf fremde Beimengungen hindeuten.

Bei der vergleichenden Untersuchung von Lösungen des indigweisschwefelsauren Kaliums und des indoxylschwefelsauren Kaliums haben wir die folgenden Resultate erhalten:

- 1) Beide Lösungen bleiben beim Schütteln mit Luft unverändert.
- 2) Fügt man verdünnte Salzsäure hinzu, so scheidet sich aus der Lösung des indigweisschwefelsauren Kaliums sofort geruchloses Indigweiss ab, welches beim Schütteln mit Luft oder auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid rasch zu Indigo oxydirt wird. Die Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums bleibt dagegen auf Zusatz verdünnter Salzsäure zunächst vollständig unverändert und scheidet erst beim Erwärmen ein fäcalartig riechendes Oel ab, welches sich nach einiger Zeit in eine rothe, in Alkohol und Aether lösliche, amorphe Substanz umwandelt. Die letztere enthält nur sehr geringe Mengen von Indigo, wenn man nicht vor dem Zusatz der Salzsäure Eisenchlorid binzugefügt hat. Ist die Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums nicht vollständig rein und enthält sie noch andere reducirende Substanzen, so genügt zur Indigobildung Eisenchlorid als Oxydationsmittel nicht; man muss an Stelle desselben dann eine, freies Chlor enthaltende Salzsäure anwenden.

Das Verhalten des indigweisschwefelsauren und des indoxylschwefelsauren Kaliums gegen Salzsäure ist so verschieden, dass man darauf ein Verfahren zum Nachweis beider Verbindungen nebeneinander begründen kann. Versetzt man eine Lösung, welche sowohl indigweisschwefelsaures, als auch indoxylschwefelsaures Kalium enthält, mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure, so scheidet sich bei dem Schütteln mit Luft nach 10—15 Minuten die gesammte Menge des aus dem zuerstgenannten Körper in Freiheit gesetzten Indigweisses als Indigo ab; wenn man danach filtrirt, Eisenchlorid oder bei unreinigten Lösungen freies Chlor enthaltende Salzsäure hinzufügt und erwärmt, so erhält man abermals einen Niederschlag von Indigo, welcher durch Oxydation des aus dem indoxylschwefelsauren Kalium gebildeten Indoxyls entstanden ist.

- 3) Versetzt man eine Lösung von indigweisschwefelsaurem Kalium mit Eisenchlorid und Salzsäure, so scheidet sich alsbald ein blauer Niederschlag von Indigo ab; stellt man den gleichen Versuch mit einer Lösung von indoxylschwefelsaurem Kalium an, so wird erst bei dem

Erwärmen Indigo gefällt; die Farbe der Lösung geht dabei vorher durch Grün in Blau über.

4) Die wässrige oder alkoholische Lösung des indigweisschwefelsauren Kaliums zersetzt sich bei wiederholtem Abdampfen, selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis, vollständig unter Abscheidung von Indigo; Lösungen von indoxylschwefelsaurem Kalium kann man beliebig oft eindampfen, ja mit überschüssigem Alkali im geschlossenen Rohre auf 160° erwärmen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Dass nach dem beschriebenen Verhalten des indigweisschwefelsauren und des indoxylschwefelsauren Kaliums von einer Identität beider Verbindungen nicht wohl die Rede sein kann, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. Wir führen gleichwohl noch einige Versuche an, welche ebenfalls für die Verschiedenheit beider Substanzen sprechen.

Giebt man Kaninchen mit dem Futter fein gepulverten Indigo, so erhält man von den Thieren einen Harn, welcher auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sich blau färbt und nach kurzer Zeit Indigo abscheidet; das Filtrat zeigt die Jaffé'sche Indicanreaction, wie normaler Harn. Reicht man Hunden mit der Nahrung Indigo, so geht keine, auf blossen Zusatz verdünnter Salzsäure, Indigo liefernde Substanz in den Harn über; bringt man den Thieren aber feuchtes, in Papier eingewickeltes Indigweiss in den Magen, so wird ein saurer Harn entleert, welcher genau dieselben Eigenschaften wie der Harn der mit Indigo gefütterten Kaninchen besitzt.

Diese Versuche zeigen, dass der Indigo in Folge starker Reductionsprocesse im Darm der Kaninchen zum Theil zu Indigweiss reducirt und resorbirt wird, während im Darm der Hunde eine gleich stark reducirende Einwirkung nicht stattfindet.

Füttert man Kaninchen längere Zeit mit Indigo, so gehen sie unter Lähmungserscheinungen allmählich zu Grunde, der Harn solcher Thiere wird nach einiger Zeit eiweisshaltig. In den Nieren der mit Indigo gefütterten Kaninchen finden sich reichliche Ablagerungen von Indigo.

Es geht daraus hervor, dass das einmal resorbirte Indigweiss zum Theil im Organismus selbst in Indigo zurückverwandelt und nicht wie andere phenolartige Verbindungen grösstentheils in der Form von aetherschwefelsauren Salzen durch den Harn abgeschieden wird.

Bei den mit Indol gefütterten Thieren, deren Harn indoxylschwefelsaures Kalium in reichlicher Menge enthält, sind ähnliche Erscheinungen nie beobachtet worden.

Ob der auf Zusatz von Salzsäure aus dem Harn der mit Indigo resp. Indigweiss gefütterten Thiere sich ausscheidende Indigo von

der Zersetzung eines darin vorhandenen indigweisschwefelsauren Salzes herrührt, konnte durch den Versuch nicht entschieden werden, da die Menge der auf Zusatz von Salzsäure direct Indigo liefernden Verbindung unter allen Umständen nur sehr gering war. Das vollständig analoge Verhalten von Lösungen des künstlich erzeugten indigweisschwefelsauren Kaliums spricht jedoch für diese Annahme.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ bestreitet Hr. Baeyer die Richtigkeit der von uns ausgesprochenen Vermuthung, dass die Synthese des Indigblaus aus Isatinchlorid zunächst auf der Umwandlung des letzteren in Indoxyl und auf der Oxydation des Indoxyls zu Indigo beruhe. Diese Frage kann endgültig nur auf experimentellem Wege entschieden werden. Wir constatiren aber von Neuem, dass das zunächst ölig abgeschiedene Indoxyl nicht, wie Hr. Baeyer meint, an der Luft zum grössten Theil verharzt, sondern selbst bei Abschluss der Luft unter dem Einflusse der Salzsäure zu einem rothen, amorphen, in Alkohol und Aether löslichen Farbstoff condensirt, dagegen bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels quantitativ in Indigo übergeführt wird, während die letztere Umwandlung sehr unvollständig stattfindet, wenn nur der Sauerstoff der Luft oxydirend einwirkt. Wir heben ferner hervor, dass bei der Oxydation des Indoxyls zu Indigo genau dieselben Farbenercheinungen eintreten, wie sie Hr. Baeyer²⁾ für die Umwandlung des Isatinchlorids in Indigo beschreibt.

Die übrigen theils directen, theils indirecten Angriffe, welche Hr. Baeyer¹⁾ gegen unsere Arbeit gerichtet hat, enthalten keine sachlichen Einwände, wir glauben daher, auf dieselben nicht eingehen zu sollen.

117. S. Natanson: Ueber Fittica's viertes Nitrophenol.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Auf der 1879 in Baden stattgehabten Naturforscherversammlung³⁾ hielt Hr. Fittica einen Vortrag über ein neues (viertes) Mononitrophenol, welches im Gegensatz zu den drei bekannten flüssig sein und gegen 190° sieden soll.

Da daselbst die Darstellungsweise dieser Verbindung ziemlich genau angegeben ist, so habe ich einige Versuche angestellt, um die neue, der Kekulé'schen Theorie entgegenstehende Verbindung kennen zu lernen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1318.

²⁾ Diese Berichte XII, 457.

³⁾ Siehe Bernthsen: Die Chemie auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Baden; diese Berichte XII, 2183.