

alkoholische Lösung von Dicyandiorthotolyguanidin eine solche der Chlorhydrate von Anilin, Toluidin, Bromanilin, Naphtylamin, Phenylendiamin oder Amidophenol einwirken, so entsteht sofort eine rothe Färbung der Lösung, während sich auf Zusatz von Wasser nach dem Erkalten ein braunrothes Harz abscheidet, das nicht zu krystallisiren vermag. Kocht man aber das erwähnte Cyanguanidin etwa eine halbe Stunde mit Anilin, wobei Ströme von Ammoniak entweichen, versetzt dann mit etwas Alkohol, so dass alles gelöst ist, und giesst das Reaktionsprodukt in ziemlich verdünnte Salzsäure, so scheiden sich gelb- bis braunroth gefärbte Flocken aus, die — gut beim Abfiltriren mit Wasser gewaschen, bis keine saure Reaktion mehr wahrnehmbar — sich äusserst schwierig mit dunkelrother Farbe in heissem, absoluten Alkohol lösen und beim Erkalten in prachtvollen, feinen Nadeln von braunrother Farbe mit violetter Schimmer auf den Krystallflächen ausfallen. Werden diese im Capillarrohre erhitzt, so zeigt sich nur, dass über  $100^{\circ}$  Krystallwasser entweicht. Sucht man nun dieses zu bestimmen, so bemerkt man auf alle Fälle, dass bei Temperaturen über  $100^{\circ}$  schon Zersetzung eintritt, indem Spuren von Salmiak sublimiren, was besonders über  $150^{\circ}$  sehr reichlich geschieht. Daher ist der Gehalt an Krystallwasser nicht zu bestimmen, sondern aus den Zahlen der Elementaranalyse berechnet sich ein Gehalt von einem Molekül desselben, obwohl O. Landgrebe<sup>1)</sup> in den von ihm untersuchten Verbindungen drei Moleküle gefunden hat.

	Theorie für		Versuch		
	$C_{23}H_{22}N_5Cl + 3aq$	$C_{23}H_{22}N_5Cl + aq$	I.	II.	III.
C	60.33	65.48	65.21	—	—
H	6.12	5.69	6.03	—	—
N	15.30	16.61	—	16.66	—
Cl	7.76	8.42	—	—	8.38.

Das entstandene Produkt ist demnach das Chlorhydrat des  $\beta$ -Dicyandiorthotolyguanidins. Für die Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, nachdem die Krystalle vorher fein zerrieben worden waren.

## 260. Walther Hempel: Zur Abwehr gegen die Herren H. Kolbe und E. v. Meyer.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Unter dem Titel: „Abfertigung des Hrn. W. Hempel“ findet sich in Nr. 9, Bd. 21 des Journals für praktische Chemie ein Aufsatz abgedruckt, in welchem die HH. H. Kolbe und E. v. Meyer es unternehmen, einen Theil der Resultate einer Arbeit zu widerlegen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1587; XI, 973.

welche ich im Jahre 1875 in diesen Berichten, Seite 1661 veröffentlicht hatte.

Wäre in dieser Aeusserung verletzter Eigenliebe nicht von den Versuchen des Hrn. A. Schultz die Rede, so würde ich zu irgend welcher Entgegnung keine Veranlassung finden, denn einerseits habe ich in sachlicher Hinsicht der von mir am angezogenen Orte gegebenen Darlegung, welche ich allenthalben aufrecht erhalte, nichts hinzuzufügen, andererseits ist der gesammten, chemischen Welt die Schreibweise des Hrn. Kolbe zu sehr bekannt, als dass der im einzelnen Falle von ihr Betroffene es noch nöthig hätte, den ihm angethanen Unglimpf besonderer Beachtung werth zu halten.

Da es aber nach der Darlegung der genannten Herren scheinen muss, als ob Hr. A. Schultz ebenfalls gefunden habe, dass die Resultate meiner Versuche falsch seien, so gebe ich im Nachfolgenden eine Widerlegung, die ich mit Rücksicht auf das geringe, sachliche Interesse der erörterten Fragen möglichst kurz fasse.

Ich habe vor  $4\frac{1}{2}$  Jahren <sup>1)</sup> die von Kolbe <sup>2)</sup> gegen H. Fleck ausgesprochenen Beleidigungen auf Grund des Nachweises eines analytischen Fehlers zurückgewiesen.

Kolbe und E. v. Meyer hatten gefunden, dass man Salicylsäure aus Bierwürze durch Schütteln mit Aether nur theilweise entfernen könne, dass eine sehr beträchtliche Quantität in der Bierwürze bleibt, welche der Aether der Würze nicht zu entziehen vermag. Sie haben ferner gezeigt, dass die Salicylsäure so von phosphorsaurem Natron gebunden wird, dass man sie nicht mit Aether aus einer wässerigen Lösung des phosphorsauren Natrons ausziehen kann. Beide Versuche haben sie bei ihren Schlussfolgerungen als analoge behandelt, obgleich das phosphorsaure Natron eine stark alkalisch reagirende Substanz ist, während alle Bierwürzen milchsäure Flüssigkeiten sind, so dass eine Säure, wie die Salicylsäure, sich in diesen beiden Medien offenbar ganz verschieden verhalten muss.

Ich habe gezeigt, dass man eine mit Salicylsäure versetzte Würze durch einfaches Schütteln mit Aether so gut wie vollständig davon befreien kann, wenn man nur zweckentsprechend operirt, dass ferner das phosphorsaure Natron die gebundene Salicylsäure ebenfalls an Aether abgibt, wenn man seine alkalische Reaktion durch Milchsäure aufhebt und die Lösungen desselben in Bezug auf seine Reaktion in den Zustand der Bierwürzen bringt. Am Schluss meiner Arbeit habe ich an einer Rechnung ausgeführt, wie wohl Kolbe und E. v. Meyer zu ihren falschen Zahlen gekommen sein mögen. — Was zunächst die Frage im Allgemeinen anbelangt, so findet sich in der sogenannten

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1657.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 12, 16.

„Abfertigung“ nirgends der experimentelle Gegenbeweis. Kolbe und E. v. Meyer begnügen sich vielmehr zu zeigen, wie man das Auftreten einer gelatinösen Schicht, von der ich wohl irrthümlicher Weise geglaubt habe, dass sie Eiweiss enthalte, durch entsprechendes Manipuliren, durch den Ausschluss von Luft, zu verringern vermöge; einen Versuch, der zeigte, dass man bei dieser neuen Art zu arbeiten, die sie sicher nicht vor  $4\frac{1}{2}$  Jahren anwendeten, denn sonst hätten sie dieselbe damals beschrieben, auch bei oft wiederholtem Ausschütteln mit ganz neutralem Aether, bei Ausschluss von Luft, die Salicylsäure nicht aus der Würze entfernen könne, wie das beim alkalisch reagirenden, phosphorsauren Natron der Fall ist, sucht man vergeblich. Ich habe diesen Versuch an Stelle der Herren gemacht und dieselben Resultate wie früher erhalten. 250 ccm. Würze wurden mit 0.5 g Salicylsäure versetzt und dreimal mit je 400 ccm Aether in einem Stöpselcylinder behandelt. Der Aether war durch längeres Kochen mit stehendem Kühler über Aetzkalk von jeder Spur Säure befreit. Die beiden Flüssigkeiten erfüllten den Cylinder fast vollständig und wurden nur durch längere Zeit dauerndes Umdrehen des Glases durcheinander bewegt, so dass nur wenig gelatinöse Schicht auftrat. Der Aether ward von der Würze getrennt, filtrirt, in einem Kolben zum grössten Theil abdestillirt, der Rest in ein tarirtes Glasschälchen gebracht und bei Zimmertemperatur verdunstet. Der aus gelblicher Salicylsäure bestehende Rückstand wurde über Schwefelsäure getrocknet. Der Versuch ergab 0.5963 g extractivstoffhaltige Salicylsäure. Diese Salicylsäure, zum Zweck der Reinigung wieder in absolutem Aether gelöst, der Aether abgedunstet, ergab:

0.4853 g gelbliche Salicylsäure.

Diese Zahlen sind in vollster Uebereinstimmung mit meinen früheren Versuchen, sie zeigen, dass man auch bei Ausschluss von Luft die Salicylsäure zum grössten Theil mit Aether aus Bierwürze ausziehen kann, vorausgesetzt, dass man nur genug Aether anwendet und die Operation oft genug wiederholt, dass ich also wohl berechtigt war, den Kolbe und E. v. Meyer'schen Versuch als fehlerhaft zu bezeichnen. In wie roher Weise der fragliche Versuch von den Herren ausgeführt worden sein muss, geht ferner daraus hervor, dass die Gesamtsummen der von ihnen nach Zusatz von Salzsäure wiedergewonnenen, extractivstoffhaltigen Salicylsäure um 90 mg kleiner ist, als die ursprünglich angewendete Quantität, was bei irgend exacter Arbeit unmöglich ist, da der Extractivgehalt immer eine Vermehrung des Gewichtes bedingen muss. — Soviel zur Klarlegung der Frage im Allgemeinen.

Was die Details der Untersuchungen anbelangt, so wenden sich Kolbe und E. v. Meyer in ihrem Angriffe zunächst gegen den Versuch, durch welchen ich gezeigt habe, dass man auf Zusatz von Milch-

säure zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron die Salicylsäure aus derselben mit Aether ausschütteln könne. Sie nennen diesen Versuch „unverständlich und unverständlich“ und versuchen die Exaktheit desselben zu verdächtigen, indem sie nachweisen, dass Milchsäure aus wässriger Lösung durch Aether ausgezogen werden kann, die von mir erhaltene Salicylsäure daher wohl sehr milchsäurehaltig gewesen sei. Hierauf habe ich zu entgegnen, dass es allerdings nicht unbestreitbar erwiesen ist, welche freie Säure die Bierwürze enthält, dass man aber allgemein annimmt, dass es Milchsäure sei. Was aber den Fehler anbelangt, der aus der Löslichkeit der Milchsäure in Aether entstehen könnte, so kommt der bei meinen Versuchen überhaupt nicht in Betracht, denn ich habe nicht freie Milchsäure, sondern Milchsäure und phosphorsaures Natron angewendet und zwar in einem solchen Verhältniss, dass bei der Annahme, es bilde sich saures, phosphorsaures Natron, alle Milchsäure an Natron gebunden ist. Der Theorie nach braucht man auf 8 g krystallisirtes, phosphorsaures Natron 2.011 g Milchsäure, damit milchsäures Natron und saures, phosphorsaures Natron entsteht, ich verwendete aber nur 2 g käufliche Milchsäure, welche bekanntlich Hydratwasser enthält, so dass also beträchtlich weniger Milchsäure vorhanden war, als unter der obigen Annahme gebunden werden konnte.

Wie wenig Milchsäure bei den gegebenen Verhältnissen durch Aether einer wässrigeren Lösung entzogen wird, zeigt folgender Versuch:

In 250 ccm Wasser wurden 8 g  $\text{NaHPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit 2 g bei Gehe & Co. käuflicher, syrupsdicker Milchsäure versetzt und mit 250 ccm Aether ausgeschüttelt. Der Aether abgehoben und verdunstet, der Rückstand, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen, ergab: 0.0105 g Milchsäure.

Dass Kolbe und E. v. Meyer nach dem Zusatz von Milchsäure nicht alle Salicylsäure mit Aether auszogen, liegt einfach daran, dass sie nicht oft genug und mit zu wenig Aether ausgeschüttelt haben. Sie nahmen auf 250 ccm einer Lösung von 8 g phosphorsauren Natron nur zweimal je 125 ccm Aether. Dass sie dann auf Zusatz von Salzsäure noch stark milchsäurehaltige Salicylsäure erhielten, ist natürlich, da die freie Milchsäure durch Aether ausschüttelbar ist. Die auf Seite 392 der Kolbe und Meyer'schen Abhandlung veröffentlichten Versuche beweisen daher durchaus nichts.

Auf diese Versuche folgt eine Polemik gegen meine Ausschüttelungsversuche von salicylirter Würze mit Aether, die ich, so weit sie sachlich ist, im Anfang dieses Aufsatzes durch Angabe der Resultate der Wiederholung meiner früheren Versuche widerlegt habe. Mit wie hinfälligen Argumenten die Herren ihre Behauptungen zu begründen suchen, zeigt sich am besten daran, dass sie, anstatt durch einen Versuch einfach zu zeigen, dass auch bei oft wiederholtem Schütteln mit

neutralem aether die Salicylsäure in der Würze gebunden bleibt, sich vor der ungeheuerlichen Hypothese nicht scheuen, die Kohlensäure der Zimmerluft könnte die Salicylsäure bei meinen früheren Versuchen freigemacht haben, die doch in den Quantitäten, wie sie selbst schlimmsten Falles in einem  $\frac{3}{4}$  l grossen Scheidetrichter mit Würze in Berührung kommen kann, höchstens einige Milligramme Salicylsäure freimachen dürfte, was bei solch' rohen Versuchen, wie diese Art Ausschüttelungsversuche der Natur der Sache nach sind, überhaupt nicht in Frage kommt.

Dass der von mir verwendete Aether aber nicht Essigsäure enthielt, ist von vornherein ausgeschlossen, da er, wie Seite 1661 meiner Abhandlung angegeben, mit Aetzkalk von jeder freien Säure befreit wurde.

Ich hebe ferner noch hervor, dass ich bei meinen früheren Versuchen nicht 10 Mal mit Aether schütteln musste, um die Salicylsäure aus der Würze zu entfernen, dass vielmehr schon nach 5 Malen mehr ätherischer Auszug erhalten wurde, als überhaupt Salicylsäure angewendet wurde, während Kolbe und E. v. Meyer 180 mg zu wenig fanden. Was die gelatinöse Schicht anbelangt, so habe ich wohl zuerst auf dieselbe aufmerksam gemacht und deren Einfluss auf die Endresultate in meinen früheren Versuchen durch Anwendung grosser Quantitäten von Aether vollständig vermieden, was von Kolbe und E. v. Meyer nicht geschehen war.

Was ferner die Einwendungen der Herren gegen den Versuch anbelangt, den ich anstellte, um einen ungefähren Anhalt zu bekommen, wie gross der beim Abdestilliren des Aethers durch die Flüchtigkeit der Salicylsäure entstehende Verlust sei, so ist es einfach eine Haarspalterei, jetzt über 4 und 11 Milligramm zu streiten, während die Herren früher (Journ. f. prakt. Chemie 1875, 182) einen Verlust von 90 mg als innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegend bezeichnet haben, der durch die Flüchtigkeit mit den Aetherdämpfen bedingt sei. Sie haben früher 90 mg vernachlässigt, obgleich das Gesamtquantum der als gebunden bezeichneten Salicylsäure nur 180 mg betrug. Durch Wiederholung meines Versuches habe ich gefunden, dass ich mich früher jedoch keineswegs um 7 mg geirrt habe, was sehr leicht möglich gewesen wäre, dass im Gegentheil der durch die Flüchtigkeit der Salicylsäure mit den Aetherdämpfen bedingte Verlust noch geringer ist, als ich angab, und Kolbe und E. v. Meyer andere Resultate erhalten mussten, weil sie nicht so wie ich arbeiteten.

Ich habe seiner Zeit, da es sich hier nur um die Beziehung zwischen Salicylsäure und Aetherdampf handelt, 0.2 g ganz trockne Salicylsäure in 500 ccm absoluten Aethers gelöst und stark kochend (natürlich in einem genügend weiten Apparat und nicht stürmisch, so dass jeder Spritzverlust ausgeschlossen war) den Aether zum Theil

abdestillirt, den Rest desselben verdunstet, die rückständige Salicylsäure über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht bei Zimmer-temperatur getrocknet. Kolbe und E. v. Meyer verwendeten wässerigen Aether und trockneten bei ungefähr  $40^{\circ}$ .

Die Wiederholung meines „früheren“ Versuchs ergab, dass von 0.2 g über Schwefelsäure vorher getrockneter Salicylsäure, die in 500 ccm absolutem Aether gelöst wurden, nach dem theilweisen Abdestilliren und Verdunsten des Aethers

0.1995 g Salicylsäure

wiedergewonnen wurden, die nach 48 Stunden lang dauerndem Stehen über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht geändert hatten, die jedoch beim nachherigen Trocknen im Luftbade bei ungefähr  $40^{\circ}$  continuirlich, der Zeit des Trocknens entsprechend, an Gewicht abnahmen.

Die in Intervallen von 12 Stunden ausgeführten Wägungen ergaben folgende Zahlen:

- 1) 0.1957 g, 2) 0.1905 g, 3) 0.1875 g, 4) 0.1849 g,  
5) 0.1788 g, 6) 0.1775 g, 7) 0.1746 g, 8) 0.1732 g.

Nach ferneren 96 Stunden 9) 0.1508 g,  
- - 12 - 10) 0.1493 g.

Die Temperatur des Trockenschrankes war während der ersten Versuchstage etwas höher und schwankte zwischen  $35$  und  $45^{\circ}$ . Dieser Versuch zeigt, dass die Salicylsäure mit den Aetherdämpfen nur wenig flüchtig ist, dass man aber durch Trocknen bei  $40^{\circ}$  eben wegen der Tension der Salicylsäure jeden Werth erhalten kann, den man nur zu erlangen wünscht. —

Was endlich den vermeintlichen Nachweis eines Rechenfehlers anlangt, so irren Kolbe und E. v. Meyer auch in diesem Punkte. Es ist nämlich früher von den Herren durchaus nicht angegeben worden, dass sie 250 ccm Würze mit 125 ccm Aether ausgeschüttelt haben. Sie sagen vielmehr in ihrer Abhandlung nur, dass sie die Würze mit ihrem halben Volum Aether in einem Cylinder ausgeschüttelt hätten. Von der gewiss sehr wahrscheinlichen Voraussetzung ausgehend, dass die Herren sich eines graduirten Cylinders bedient hätten, habe ich bei meiner Rechnung angenommen, um das durchaus unverständliche Resultat ihres Versuches erklärlich zu machen, dass sie bei ihren Ausschüttelungen die Würze bis zur Marke 250 einfüllten, den Aether dann bis zur Marke 375 aufschichteten und bei den folgenden Ausschüttelungen, nach dem Abheben des Aethers, einfach wieder frischen Aether bis zur Marke 375 eingossen. Diesem Ideengang zufolge ist aber, wie man leicht einsehen wird, meine Rechnung richtig. Da die Rechnung so, höchst merkwürdiger Weise, zu den falschen Zahlen führt, die Kolbe und E. v. Meyer früher erhielten, die man aber nicht erhält, wenn man in der Weise aus-

schüttelt, wie die Herren neuerdings vorgeschlagen haben, so sehe ich dies noch heute als eine Thatsache an, die es sehr wahrscheinlich macht, dass sie damals so arbeiteten, wie ich vermuthete.

Durch Vorstehendes sind die sämmtlichen auf Versuche sich stützenden Angriffe der Herren widerlegt.

Was ferner die Arbeit des Hrn. A. Schultz anbelangt, die im „Giornale vinicolo italiano“ veröffentlicht und von Kolbe in dem Journal für prakt. Chemie abgedruckt wurde, so hat der genannte Herr durchaus dasselbe gefunden, was ich früher zum Theil schon feststellte, und ist er wohl nur dadurch, dass er meine Arbeit aus einem mangelhaften Referat kennt, zu der Meinung gekommen, er befinde sich mit mir im Widerspruch. Ich habe nämlich in meinem früheren Aufsatz S. 1664 besonders hervorgehoben, dass die Salicylsäure in der Bierwürze theilweise wegen der Massenwirkung gebunden sei und nur zu beweisen versucht, dass es nicht die Proteïnsubstanzen sind, welche bindend auf die Salicylsäure wirken.

## 261. G. Krämer: Ueber die quantitative Bestimmung des Acetons im Methylalkohol.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei den immer mehr gewachsenen Ansprüchen, welche die Anilinfarbenfabriken an die Reinheit des in den Handel gelangenden Methylalkohols in ihrem eigenen Interesse zu machen gezwungen sind, hat sich die bekannte Prüfungsmethode, welche im Augenblick wohl allgemein in Anwendung ist — die sogenannte Jodmethylprobe — als nicht ausreichend erwiesen. Es hat dies wohl wesentlich darin seinen Grund, dass diese Methode zwar den Gehalt an Methylalkohol ziemlich genau anzeigt, über die in demselben noch enthaltenen Verunreinigungen aber keinen Aufschluss giebt. Wenn man also beispielsweise für irgend einen Methylalkohol des Handels 7.3 ccm Jodmethyl ermittelt hat, so drückt diese Zahl aus, dass in demselben  $\frac{7.3}{7.45} \cdot 100 = 98$  pCt. reiner Methylalkohol enthalten sind, man weiss aber nicht, wie sich die übrigen 2 pCt. zusammensetzen. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ändert daran nicht viel, da der Wassergehalt dieser Methylalkohole für Farbzwecke in den seltensten Fällen 1 pCt. erreicht.

Es kommt hinzu, dass die Jodmethylprobe nicht sehr expeditiv ist und einen Apparat erfordert, der in den Händen Unerfahrener nicht immer mit wünschenswerther Genauigkeit arbeitet. Lässt man den Alkohol nicht langsam genug eintropfen oder erwärmt man zu