

dann stark zu erhitzen; hierbei muss man indess häufig das Kupferoxyd mit Wasser anfeuchten und verschiedene Male hintereinander erhitzen, bevor man ein Oxyd erhält, welches selbst keinen Stickstoff bei dem Dumas'schen Process entwickelt und so lange ist es argwöhnisch zu betrachten, als es sich nicht durch eine Erhitzung für sich, oder auf andere Weise als brauchbar bewährt hat. Kupferoxyd aus gesponnenem Draht lässt sich hingegen leicht und völlig durch Erhitzen in einem Luftstrom auf sehr einfache Weise oxydiren.

Man führt eine Thonröhre, von der Beschaffenheit eines Mundstücks einer thönern Tabakspfeife, mit enger Durchbohrung bis auf den Boden eines Tiegels, der das Kupferoxyd enthält, und saugt mit Hilfe eines Aspirators Luft durch dieselbe, während zugleich der Tiegel zur Rothgluth erhitzt wird; so ist im Laufe von einer Stunde das reducirte Kupfer wieder vollständig oxydirt.

333. Albert Kehlstadt: Auftreten von freiem Schwefel bei der trocknen Destillation von Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Kürzlich habe ich Gelegenheit gehabt den Absatz zu untersuchen, der sich in dem Rohre vorfand, welches die unverdichteten Gase und Dämpfe von den Vorlagen, in denen sich die Produkte der Destillation von Theer ansammeln, dem Kamine zuführt. Der Inhalt des mit dem Kamin verbundenen, horizontalen Hauptrohres gerieth nämlich durch eine noch unbekannt Thatsache in's Glühen und wir waren genöthigt die verticalen Verbindungsrohren mit den Kühlrohren der einzelnen Destillationsapparate aufzuheben, respective loszuschrauben, da durch die betreffenden Röhren in Folge eines starken Rückwärtszuges stossweise weisse Rauchwolken entwichen. Wahrscheinlich war das auf dem Boden des betreffenden Kamins (das 210 englische Fuss hoch ist) befindliche Oel in's Brennen gerathen und die Produkte der Verbrennung entwichen dann theilweise durch die seitliche Oeffnung, durch das eben erwähnte Gasableitungsrohr.

In dem circa 4 englische Zoll weiten, horizontalen Hauptleitungsrohre, das 9 Destillirapparate (von je 4 — 5000 Gallonen Capacität) mit dem Kamine verbindet, fand sich ein reichlich ein englischer Zoll starker Absatz vor, der zum grösseren Theile aus einem braunen, festen Körper, zum kleineren Theile aus einem braunschwarzen, widerlich riechenden Oele bestand. Das Rohr befand sich seit circa 2 Jahren im continuirlichen Betriebe.

Der Absatz, von dem ich mir eine grössere Menge zur Untersuchung zurück behielt, war mit Theilchen von Rost gemischt. Beim Befeuchten mit Wasser zeigte der feste Theil auf Lakmuspapier keine basische Reaction. Ich presste die ölige Flüssigkeit vom festen Bestandtheile ab und erhielt so eine dunkelgraue, durchdringend nach Ammoniak riechende Masse, die theilweise aus kleinen, krystallinischen Schüppchen bestand. Eine vorläufige Prüfung auf Platinblech zeigte einen ausserordentlich hohen Gehalt an Schwefel. Die ganze Masse schmolz nämlich nach Entwicklung an Ammoniaksalzdämpfen und erstarrte dann beinahe ebenso, wie reiner Schwefel nach dem Schmelzen. Bei weiterem Erhitzen entflammte sich die Masse und verbrannte mit der charakteristischen, blauen Flamme zu schwefliger Säure, während als Glührückstand rothes Eisenoxyd zurückblieb.

Beim Erhitzen der grauen Substanz mit circa der doppelten Menge von gewöhnlichem, 90procentigem Benzol entstand eine tiefbraune Lösung, die nach dem Filtriren und Erkalten sofort in reichlicher Menge braungelbe Oktaederchen ausschied. Nach dem Abgiessen der braunen Lösung und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol erwiesen sich die zu spiess- und federförmigen Gruppen angehäuften Krystalle als vollkommen reiner Schwefel. — Der grösste Theil des Absatzes besteht aus freiem Schwefel; ein kleiner Theil scheint an Eisen und Ammoniak gebunden zu sein, da die salzsaure, filtrirte Lösung der Substanz bei Zusatz von Ammoniak unter Schwefelwasserstoffentwicklung sofort eine starke Trübung und Abscheidung von Schwefel gab. Selbst wiederholtes Auskochen mit Benzol und nachheriges Auspressen liessen so viel Schwefel im grauen Pressrückstande zurück, dass das Verhalten desselben noch beinahe dasselbe blieb, wie vor dem Auskochen. In keinem der mir zu Gebote stehenden Werke über Steinkohlentheerdestillation habe ich eine Notiz über das Auftreten von freiem Schwefel gefunden.

Das Vorfinden desselben im erwähnten Gasableitungsrohre ist jedenfalls merkwürdig, da ja sämtliche Produkte der Destillation zuerst die durch Wasser gekühlten Schlangentröbren zu passiren haben, wo also die Temperatur nie viel über 100° C. steigen kann.

Würde also der Schwefel schon als solcher im Innern der Retorte abgeschieden, so müsste er sich vollständig im Kühlrohre absetzen, was wir aber bis jetzt nicht beobachteten. Allerdings werden die schweren, zuletzt übergehenden Oele diesen Schwefel, falls er vorhanden, auflösen und mit sich führen. Aber ein bedeutender Theil des Schwefels, der ja als Schwefelkohlenstoff, Schwefelammon und Rhodanwasserstoff im Theere enthalten ist, wird wahrscheinlich als schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entweichen, welche dann im kühlen Gasleitungsrohre in Gegenwart von Wasserdampf aufeinander einwirken, wie Dumas zuerst beobachtet hat.

Der grösste Theil des Schwefels scheidet sich dabei aus und es liesse sich auf diese Weise das ausserordentlich reiche Vorhandensein von Schwefel in dem Absatze erklären.

Liverpool, Juni 1880.

Far and Ammonia-works Chas. Kurtz and Sons.

334. A. Hantzsch: Ueber die Umwandlung des α -Naphtylamins in α -Naphtyl-Methyläther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXII; vorget. v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Die leichte und direkte Umwandlung eines aromatischen Amins in Derivate des zugehörigen Phenols dürfte an sich schon einiges Interesse besitzen; sodann ist diese in der Naphtylreihe beobachtete Metamorphose, deren das Anilin unter gleichen Bedingungen nicht fähig ist, ein neuer Beweis dafür, dass die Analogie zwischen Benzol- und Naphtalinderivaten nicht so weit geht, als man für gewöhnlich annimmt.

Naphtylmethyläther entsteht ziemlich quantitativ durch Erhitzen von ungefähr 3 Th. Naphtylamin, ebensoviel Methylalkohol und 4. Th. Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200°. Nach 6—7stündiger Einwirkung zeigen die Röhren beim Oeffnen einen geringen durch Methyläther veranlassten Druck; ihr Inhalt wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Abscheidung des hierin nicht löslichen, gelbbraunen Oeles durch Ausschütteln mit einem Gemisch von Aether und Benzol befördert, und die von der wässrigen getrennte ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge behandelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und nach dem Abdestilliren des Aethers und des Benzols erhält man durch Destillation eine bei 262—267° übergehende Flüssigkeit, die nochmals fraktionirt bei 263—265° siedet und zufolge der Analysen und des chemischen Verhaltens Naphtylmethyläther ist:

	Theorie für $C_{10}H_7OCH_3$		Versuch	
C_{11}	132	83.54	83.70	83.21
H_{10}	10	6.33	6.75	6.81
O	16	10.13		
	<hr/>			
	158	100.00		

Das Naphtanisol ist frisch destillirt ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, welches allmählich erst gelb, dann bräunlich wird und namentlich in ätherischer Lösung eine schön blaue Fluorescenz zeigt. Mit Pikrinsäure bildet es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen beider Ingredienzien ausscheidet. In Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist es leicht, in Wasser nicht löslich, aber mit Wasserdämpfen