

reducirte Kupferlösung auch beim Kochen nicht. Bei 20° C. löst sich 1 Theil in 8 Theilen Wasser, während heisses Wasser mit Leichtigkeit grosse Mengen löst; heisse verdünnte Schwefelsäure oder concentrirtes Kaliumhydroxyd, sowie kalte concentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung, während heisse Salpetersäure Oxalsäure giebt. Auch ist der Körper unter nur geringer Verkohlung zum grössten Theile unzersetzt flüchtig. Alles dieses lässt an der Identität mit Sacharin gar keinen Zweifel; das Drehungsvermögen wurde ebenfalls bestimmt, und mit Péligot's Zahl $\alpha_D = + 93.5$ übereinstimmend befunden.

Das Vorkommen von Sacharin in den Produkten der Zuckerfabrikation, speciell in Osmosezuckern, kann nicht Wunder nehmen, da ja dasselbe durch die Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker entsteht, und mit Leichtigkeit durch Membranen diffundirt; es ist also sowohl zu seiner Entstehung, als zu seiner Anhäufung im Laufe der Fabrikation reichlich Gelegenheit geboten.

446. W. Kelbe: Erwiderung.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 10. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folge meiner Abhandlung „über ein im leichten Harzöl vorkommendes, neues Cymol“ reklamiren (diese Berichte S. 1548) die Herren Henry E. Armstrong und William A. Tilden das alleinige Untersuchungsrecht des Harzöls, und nöthigen mich damit zu folgenden Gegenbemerkungen.

Die auf das Harzöl bezügliche Mittheilung des Herrn Tilden (W. A. Tilden, Journal of the Chemical Society, Transactions 1879, S. 275), und ebenso die „beiläufige Bemerkung“ des Hrn. Armstrong (diese Berichte XII, S. 176) habe ich allerdings übersehen. Beim Studium der übrigen Arbeiten der Herren Armstrong und Tilden hatte ich nur den Eindruck erhalten, als sei es denselben nur darum zu thun, die Constitution der Verbindungen der Terpentingruppe aufzuklären. Der Gedanke, dass dieselben auch das Harzöl einer eingehenden Erforschung unterziehen wollten, ist mir dabei nie gekommen. Und so wird es gewiss auch jedem Andern gegangen sein, der diese Arbeiten unbefangen durchgelesen hat.

Anserdem geschieht auch an den von mir übersehenen Stellen des Harzöls nur so flüchtig und nebensächlich Erwähnung, dass, auch wenn ich dieselben vor dem Erscheinen der „Bemerkungen“ der Herren Armstrong und Tilden gelesen hätte, ich die Untersuchung des Harzöls in dem Glauben fortgesetzt haben würde, dass denselben eigentlich an der Untersuchung des Harzöls wenig gelegen sei, um so mehr, als sie nirgends den Wunsch ausgesprochen haben, man möge ihnen diese Untersuchung allein lassen.

Aus den „Bemerkungen“ der Herren Armstrong und Tilden scheint mir hervorzugehen, dass dieselben sich nicht nur die eingehende Untersuchung des Harzöls, sondern auch, im Zusammenhange damit, die des Oels, welches bei der Destillation der Produkte der freiwilligen Oxydation des Terpentins gewonnen wird, und ferner, auch im Zusammenhange damit, die Untersuchung der verschiedenen Glieder der Terpentingruppe, zusammengenommen also einen nicht unbeträchtlichen Theil der organischen Chemie reserviren wollen.

Wenn das Jeder so machen wollte, so würde, glaube ich, bald für die meisten Chemiker, die sich mit wissenschaftlichen Untersuchungen beschäftigen, nicht mehr viel zu untersuchen übrig bleiben, und kann ich schon aus diesem Grunde ein Recht der Herren Armstrong und Tilden das Harzöl allein zu untersuchen, nicht anerkennen.

Dass die genannten Herren dann weiterhin mein Verdienst, „die Gegenwart einiger Säuren der $C_n H_{2n+1} \cdot COOH$ -Reihe, sowie eines vom gewöhnlichen Cymol verschiedenen Kohlenwasserstoffs“ im Harzöl nachgewiesen zu haben, anerkennen, freut mich sehr, wie es ja Jedem immer erfreulich sein muss, sich die Anerkennung seiner Fachgenossen erworben zu haben.

Allein trotzdem kann ich hier die Bemerkung nicht unterdrücken, dass dies doch nicht, wenigstens soweit es die Herren Armstrong und Tilden betrifft, der eigentliche Zweck meiner Arbeiten ist.

Ferner wird mir das Recht zugestanden, das von mir aufgefundene Säuregemenge und den von mir entdeckten Kohlenwasserstoff weiter zu untersuchen. In diesem Punkte bin ich völlig mit den beiden Herren einig. Auch ich hatte gemeint, dieses Recht zu haben, und freue mich, diese Meinung auch von anderer Seite ausgesprochen zu hören. Und ich werde auch, da die Herren Armstrong und Tilden Nichts dagegen zu haben scheinen, von diesem Rechte Gebrauch machen.

Wenn dann endlich dieselben Herren sagen: „aber sonst möchten wir uns die eingehende Erforschung des Harzöls vorbehalten wissen“, so haben sie vielleicht von ihrem Standpunkt recht. Dieselben Gründe aber, welche sie zur Begründung dieses Wunsches anführen, kann auch ich ihnen entgegen halten. Auch ich bin schon seit einigen Jahren mit der Untersuchung des Harzöls beschäftigt und habe ebenfalls viel Mühe und Arbeit gehabt, ehe die Untersuchung zu Resultaten führte.

Kurz, ich bedaure, nicht in der Lage zu sein, die angefangene Arbeit aufzugeben, sondern werde dieselbe fortsetzen.

Was nun schliesslich die Annahme der Herren Armstrong und Tilden betrifft, das von mir der Untersuchung unterzogene rohe

Harzöl sei mit Colophonium verfälscht, so erwidere ich darauf, dass ich mein Untersuchungsmaterial aus einer Fabrik beziehe, in deren Auftrage ich vor einigen Jahren eine Reinigungsmethode¹⁾ ausfindig machte, die den Zweck hat, das rohe Harzöl eben von seinem Harzgehalt zu befreien.

Nun kann man doch nicht wohl annehmen, dass eine Fabrik, die grosse Kosten und Mühen darauf verwendet, ihr Rohmaterial zu reinigen, dasselbe vorher gerade mit dem Stoff verfälscht, von dem es mühsam befreit werden soll!

Uebrigens habe ich auch die Beobachtung gemacht, dass, wenn man Colophonium aus einer kleinen Retorte mit starkem Feuer einer raschen Destillation unterwirft, dann das Destillationsprodukt nach dem Erkalten beinahe fest wird, und sich grössten Theils in Natronlauge löst, unter Bildung von Harzseife.

Früher schon ist angegeben worden (Dingl. pol. Journ. CLV. 1879, Jahresbericht 1860, S. 488), dass sich Colophonium mit überhitztem Wasserdampf bei ungefähr 400° C. destilliren lasse. Ich erkläre mir das Vorhandensein von Colophonium in seinen Destillationsprodukten, indem ich annehme, dass hier der Dampf der Zersetzungsprodukte denselben Dienst leistet, wie dort der Wasserdampf.

Im Uebrigen verweise ich auf meine Abhandlung (diese Berichte XIII, S. 888).

Zu meiner Mittheilung Seite 1157 möchte ich bei dieser Gelegenheit noch Folgendes nachtragen.

Um die rohe Harzessenz zur Untersuchung geeigneter zu machen, habe ich sie einer Reinigung unterworfen. Sie wurde zunächst mit Natronlauge gewaschen, um die in ihr enthaltenen Säuren und Phenole fortzuschaffen. Dann wurde sie einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Sie wurde nun mit grossen Mengen concentrirter Schwefelsäure unter starker Abkühlung geschüttelt, und das von der Schwefelsäure nicht Gelöste (etwa 77 pCt.) schliesslich nochmals mit Wasserdampf destillirt.

Die so gereinigte Harzessenz ist vollkommen farblos, bricht das Licht sehr stark, und riecht zugleich nach den aromatischen Kohlenwasserstoffen und nach Petroleum.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure würde sich die Harzessenz ausserordentlich stark erwärmen, wenn sie nicht sorgfältig abgekühlt wird. Es ist dabei auch nicht zu vermeiden, dass ein Theil der aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Sulfosäuren von

¹⁾ D. R.-P. No. 7565, vom 9. October 1878, und Engl. Pat. No. 886 vom 5. März 1878.

der Schwefelsäure aufgenommen wird. Aber derselbe ist ja dadurch für die Untersuchung nicht verloren.

Wenn man die zur Reinigung der Harzessenz verwendete Schwefelsäure mit wenig Wasser verdünnt, so entstehen dadurch in der Flüssigkeit zwei Schichten, deren untere wohl nur verdünnte Schwefelsäure sein wird. Die oben aufschwimmende ist ein fast schwarzes, dickes Oel, welches, in Wasser gebracht, sich zum Theil darin löst. Der in Wasser unlösliche Rest bildet ein dunkelbraunes, stark nach Pfefferminze riechendes Oel, welches, mit Wasserdampf destillirt, ein wie altes Pfefferminzöl riechendes Destillat gab. Beim Abdampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten, wässrigen Lösung, schieden sich aus dieser eine Menge glänzender Blättchen aus, welche später als α -metaisocymolsulfosaures Baryum erkannt wurden.

1.1075 g hinterliessen mit Schwefelsäure abgeraucht und geglüht 0.441 g $\text{BaSO}_4 = 23.36$ pCt. Baryum.

Beim Fraktioniren der Harzessenz habe ich die Erfahrung gemacht, dass es sehr schwer ist, aus derselben Fraktionen von constantem Siedepunkt zu erhalten. Ich habe deshalb diese zeitraubende Arbeit aufgegeben, und mich, da ich vorläufig mein Hauptaugenmerk auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe gerichtet habe, darauf beschränkt, Fraktionen herzustellen, welche innerhalb von etwa 10^0 sieden, diese mit Schwefelsäure in der Wärme zu behandeln und die erhaltenen Sulfosäuren zu untersuchen.

Fraktion 108—115° C.

Dieselbe gab an Schwefelsäure nicht sehr viel ab. Die vom nicht löslichen Theil getrennte Säure wurde mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Aus der filtrirten und ziemlich weit eingedampften Lösung schieden sich beim Erkalten schöne, glänzende Blättchen aus. Dieselben sind in Wasser sehr leicht, und in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

0.1984 g dieses Baryumsalzes lieferten 0.0972 g $\text{BaSO}_4 = 28.42$ Procent Baryum.

Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba}$	
28.60 pCt.	28.42 pCt.

Die von 108—115° C. siedende Fraktion der Harzessenz enthält also Toluol.

Fraktion 160—170° C.

Diese Fraktion lieferte wie oben behandelt ein Baryumsalz, welches sich als α -metaisocymolsulfosaures Baryum erwies.

1.4700 g davon lieferten 0.5785 g $\text{BaSO}_4 = 23.14$ pCt. Baryum. Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2 \text{Ba} = 23.58$ pCt. Ba.

Dieselbe Menge hatte bei 24stündigem Erhitzen auf 150° C. 0.0460 g = 3.01 pCt. Wasser abgegeben.

Der Schmelzpunkt des aus diesem Baryumsalz dargestellten Sulfamids lag genau bei 73° C.

Fraktion 180—190° C.

Auch diese Fraktion lieferte, wie oben behandelt, trotzdem sie höher als dieses siedet nur Cymol.

1.3986 g der erhaltenen Baryumverbindung gaben 0.5606 g BaSO₄ = 23.56 pCt. Ba.

Das aus diesem Baryumsalz dargestellte Sulfamid schmilzt bei 73° C.

Karlsruhe, Oktober 1880.

447. Lothar Meyer: Verdampfung ohne Schmelzung.

(Eingegangen am 11. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Im December 1875 habe ich in diesen Berichten¹⁾ einen Versuch beschrieben, mittelst dessen sich auf sehr einfache Weise zeigen lässt, dass es nur vom Drucke abhängt, ob ein starrer Körper beim Erwärmen unmittelbar in den gasförmigen oder durch den tropfbaren Zustand hindurch in jenen übergeht. Bei Wiederholung dieses Versuches unter etwas veränderten Umständen und mit verschiedenen Stoffen habe ich einige Wahrnehmungen gemacht, welche vielleicht der Mittheilung werth sind.

Zunächst versteht es sich von selbst, und wurde daher in meiner früheren Notiz nicht ausdrücklich hervorgehoben, dass man auch in dem luftleeren Rohre das Jod leicht zum Schmelzen bringen kann, indem man das ganze Rohr soweit erwärmt, dass die Spannung des Joddampfes überall dem der Temperatur des Schmelzpunktes entsprechenden Maximum gleich kommt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fließt das Jod in schwarzen Strömen an der Wand herab. Lässt man dann das Rohr erkalten, so beginnt das flüssige Jod zu sieden und erstarrt dabei sofort wieder, indem es sich lebhaft aufbläht. Will man es zu einem compacten Kuchen zusammenschmelzen, so muss man, bis und während es erstarrt, den oberen Theil des Rohres warm halten, so dass keine Verdunstung stattfindet. Erwärmt man später den erstarrten Klumpen wieder, so zeigt er die schon a. a. O. erwähnte Leidenfrost'sche Erscheinung sehr auffallend, indem er, von seinem eigenen Dampf getragen, laut klappernd tanzt und, wenn seine Form es gestattet, auch rotirt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1627.