

210. M. Nencki: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem letztausgegebenen Hefte dieser Berichte finde ich eine Mittheilung von Hrn. Albert R. Leeds „Ueber die Einwirkung von Ozon, nascirendem Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd auf Benzol“ die ich in zwei Punkten berichtigen will.

Hr. Leeds findet, dass durch Einwirkung von Ozon auf Benzol kein Phenol entsteht. Offenbar waren ihm meine hierüber gemeinschaftlich mit Giacosa publicirten Untersuchungen¹⁾ unbekannt. Wenn Hr. Leeds unsere Versuche wiederholt, so wird er sich überzeugen, dass bei der von uns getroffenen Versuchsanordnung durch Einwirkung von Ozon auf Benzol in geringen Mengen Phenol entsteht.

Sodann sagt Hr. Leeds, dass ausser der von Hoppe-Seyler beschriebenen Bildung durch Palladiumwasserstoff und der von ihm beobachteten durch Wasserstoffsperoxyd, bisher, so weit es ihm bekannt, Phenol nur auf indirektem Wege aus Benzol erhalten wurde. Demgegenüber will ich bemerken, dass ich in meiner Abhandlung „Zur Geschichte der Oxydation im Thierkörper“²⁾ die Beobachtungen Radziszewski's mittheilte, dass Benzol, mit Natriumhydroxyd und Luft geschüttelt, zu Phenol oxydirt wird und unter den gleichen Bedingungen Toluol und Aethylbenzol Benzoesäure, Mesitylen Mesitylensäure und Cymol Cuminsäure geben.

Bern, im April 1881.

211. Oscar Löw: Freies Fluor im Flussspath von Wölsendorf.

(Eingegangen am 6. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl die Natur der stark riechenden Substanz im violett-schwarzen Flussspath von Wölsendorf schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, hat die Frage doch bis heute noch nicht eine befriedigende Lösung gefunden. Schafhäutl nahm einen Gehalt von unterchlorigsaurem Kalk, Schrötter³⁾ Ozon, Schönbein⁴⁾ Antozon an. Letzterer suchte die Anwesenheit des Antozons dadurch zu erklären, dass eine Oxydation organischer Materie in den den

¹⁾ Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiol. Chemie 4, 339 und referirt in diesen Berichten Jahrgang 1880, S. 2001.

²⁾ Journal für prakt. Chemie, N. F., 28, 96.

³⁾ Chem. Centralbl. 1860.

⁴⁾ Jahresb. 1868.

Flussspath absetzenden Wässern stattgefunden habe und dass das bei Oxydationen stets gebildete Wasserstoffsperoxyd in Antozon verwandelt und im Flussspath eingeschlossen worden sei. Allein abgesehen davon, dass die Existenz des Antozons heutzutage von Niemandem mehr aufrecht erhalten wird, liesse sich hiergegen vor Allem geltend machen, dass dann der Geruch unmöglich nur auf ein einziges Mineral beschränkt sein könne.

Als ich kürzlich die Flussspathgänge bei Wölsendorf besuchte und den aufs evidenteste an Chlorgas erinnernden Geruch beim Zerschlagen des Minerals wahrnahm, gelangte ich zur Ueberzeugung, dass hier freies Fluor vorliege, welches seine Entstehung der Dissociation einer geringen Menge eines beigemengten fremden Fluorids verdanke.

Wenn wir die von Schrötter (l. c.) gemachten Beobachtungen in Erwägung ziehen, so muss es auffallen, dass dieser Forscher noch auf seiner Hypothese, dass hier Ozon vorliege, beharren konnte, nachdem er selbst gefunden, dass eine Temperatur von 310° den Geruch nicht zerstörte. Schrötter zeigte weiter, dass der Geruch beim Zusammenreiben des Minerals mit Kalilösung sich bedeutend verändere, dass, mit Schwefel verrieben, ein Geruch nach Chlorschwefel entstehe, dass ferner jener riechende Stoff Chlor aus Chlornatrium, Jod aus Jodkalium ausscheide¹⁾. — Alle diese Beobachtungen kann ich bestätigen und hinzufügen, dass beim Verreiben des Minerals mit verdünntem Kali eine Lösung erhalten wird, welche wie Hypochlorit Indigolösung fast momentan entfärbt.

Um die oben angedeutete Hypothese zu prüfen, zerrieb ich circa 1 kg des Minerals in kleineren Portionen unter Befeuchtung mit ammoniakhaltigem Wasser und benutzte Filtrat und Waschwasser so lange, als es alkalisch reagirte, stets wieder beim Verreiben der folgenden Portion. Das letzte Filtrat wurde mit etwas Natriumcarbonat versetzt, eingedampft, der Rückstand in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und, mit einer Glasschale bedeckt, längere Zeit einer Temperatur von $40-50^{\circ}$ ausgesetzt. Das Resultat war eine sehr bedeutende Corrosion des Glases und damit war meine Ansicht bewiesen.

Ueberdies wurden noch mehrere Controlversuche in der eben beschriebenen Weise sowohl mit nicht riechendem Flussspath als solchem riechenden, der bereits einmal mit Ammoniak behandelt war, angestellt, da der Flussspath in Wasser nicht ganz unlöslich ist und in der That wurde auch hier eine Reaktion erhalten. Dieselbe war aber so ausser-

¹⁾ Wie Wyrouboff (Jahresb. 1866) den Geruch des Flussspathes einem Kohlenwasserstoff zuschreiben konnte, bleibt, besonders angesichts dieser Reactionen ganz unbegreiflich.

ordentlich schwach, dass hieraus kein ernstlicher Einwurf abgeleitet werden kann.

Die nächste Frage war nach der Natur des Fluorids, aus welchem das freie Fluor stammte. Da die dunkle Flussspathvarietät von strahlig-krystallinischer Beschaffenheit, wie sie bei Wölsendorf vorkommt, Cer enthält, so dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das Cerfluorid die gesuchte Substanz ist. In Verbindung mit Fluorcalcium mag es bei niederer Temperatur abgeschieden worden sein und später mit der allmählichen Erhöhung der Temperatur der Umgebung eine Dissociation in Fluorür und Fluor erfahren haben, ähnlich wie das Mangantetrachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur dissociirt.

München, den 4. Mai 1881.

212. P. Jannasch und C. Stünkel: Mittheilung über das Zusammenkrystallisiren von α - und β -Dinitroparaxylole.

(Eingegangen am 7. Mai; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Reihe von Krystallisationsversuchen mit einem Gemisch von α - und β -Dinitroparaxylole in verschiedenen Lösungsmitteln, die den Zweck hatten, zu einer rasch zum Ziele führenden Trennungsmethode der bei der Behandlung von Paraxylole mit kalter rauchender Salpetersäure entstehenden zwei Isomeren zu gelangen, machten wir die auffallende Beobachtung, dass die Mutterlaugen von Eisessiglösungen neben grossen monoklinen Tafeln der bei 93 C. schmelzenden Verbindung prachtvolle, völlig klare, lebhaft glänzende und eigenartig dachförmig zugespitzte Prismen von bernsteingelber Farbe absetzten; dieselben konnten bequem durch mechanisches Auslesen von den Tafelkrystallen getrennt werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 98° bis 99° C. und stieg nach einmaliger Umkrystallisation aus Eisessig auf 99° bis 99.5° C.; letzteren Schmelzpunkt behielt die Substanz selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren, und bei derselben Temperatur schmolzen die sämtlichen aus den Mutterlaugen gewonnenen, gleich gut ausgebildeten Krystalle.

Da also durch die Operation des Umkrystallisirens die vorliegende Verbindung weder in ihren physikalischen Eigenschaften, noch in ihrem chemischen Verhalten irgendwelche Veränderungen erlitt, waren wir vollkommen zu dem Schluss berechtigt, hier ein neues Nitroderivat des Paraxylole, entweder die dritte noch fehlende Dinitroverbindung, oder in letzter Möglichkeit ein trinitrirtes Produkt unter Händen zu haben. Die von den Krystallen ausgeführte Analyse, eine volumetrische