

bringt, oder fällt das Blei mittelst Schwefelsäure, filtrirt und weisst in der Lösung das Silber durch Salzsäure nach.

Dieses Verfahren ist sehr leicht auszuführen und giebt befriedigende Resultate. Es ist mir jedesmal gelungen, in einem Bleiglanz von Bleyberg Spuren von Silber nachzuweisen: z. B. in Erzen, wovon 25 g Erz 18 g silberhaltiges Blei und durch Cupellation 0.002 g Silber (also: 0.02 pCt.) ergaben.

Nähere Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung des gelben Niederschlags, sowie über die quantitative Bestimmung des Silbers in Bleierzen werden augenblicklich ausgeführt.

### 63. Werner Kelbe und Constantin Warth: Ueber die im Harzöl vorkommende Capronsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 13. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns mitgetheilt, dass sich aus den niedriger siedenden Theilen des Harzöls, der Harzessenz, mittelst Natronlauge eine Anzahl von Säuren der Reihe  $C_n H_{2n-1} COOH$  auswaschen lässt.

Nachgewiesen wurde damals Isobuttersäure und eine Capronsäure. Ferner wurde zugleich die Vermuthung ausgesprochen, dass in dem Säuregemisch noch Oenanthylsäure und eine Anzahl anderer Säuren dieser Reihe vorhanden seien.

Um die Identität der erwähnten Capronsäure mit einer der bekannten festzustellen, haben wir uns bemüht, eine grössere Menge derselben zu gewinnen. Zu diesem Zweck haben wir das Säuregemisch in absolutem Alkohol gelöst, und durch Einleiten von Chlorwasserstoff die Aethylester dieser Säuren dargestellt. Das durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser erhaltene Estergemisch wurde, nachdem es durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von gleichzeitig vorhandenen Phenolen befreit war, fraktionirt.

Das Estergemisch begann schon beim Siedepunkt des Ameisensäureäthylesters zu sieden, während die höchst siedenden Theile einen Siedepunkt von  $250^{\circ}$  und darüber zeigten. Diese höchst siedenden Theile sind unzersetzt nur im Vacuum flüchtig.

Zur Darstellung der Capronsäure diente uns der Theil, welcher verhältnissmässig constant von  $150 - 155^{\circ}$  siedete.

Aus der durch Verseifen dieses Esters mit Kalihydrat erhaltenen Lösung von Kaliumcapronat wurde, nachdem sie mit Salzsäure abgeschieden war, die Capronsäure mit Wasserdampf abdestillirt.

Das Destillat, auf dem die Säure in Gestalt eines farblosen, stark lichtbrechenden Oels schwamm, wurde mit reinem Calciumcarbonat neutralisirt, um durch Umkrystallisiren des Calciumsalzes die Säure rein darstellen zu können.

Die aus dem mehrfach umkrystallisirten Calciumsalz mittelst Salzsäure abgeschiedene Capronsäure siedet bei 193 — 194°. Sie stellt eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser nicht mischt, jedoch sich in geringer Menge darin löst (0.5693 pCt. bei 17°).

0.415 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.9436 g Kohlensäure und 0.3895 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	62.0169	62.0108 pCt.
H	10.0345	10.4289 »

Der Capronsäureäthylester, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des Calciumcapronates und Verdünnen mit Wasser, ist eine farblose, bewegliche, angenehm nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit, die constant bei 153 — 154° siedet.

Das Calciumcapronat krystallisirt aus der bei gewöhnlicher Temperatur verdunstenden Lösung in langen, strahlenförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Molekülen Wasser.

0.7216 g lufttrockenes Salz verloren 0.1015 g Wasser und 0.8265 g desselben Salzes hinterliessen gegläht 0.1473 g Calciumoxyd.

	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	Gefunden
H <sub>2</sub> O	14.285	14.0607 pCt.
Ca	12.698	12.0729 »

Wenn die gesättigte Lösung dieses Salzes über 50° hinaus erhitzt wird, so scheidet es sich in Form einer zähen, klebrigen Haut aus. Wird jedoch die Lösung constant auf 50° oder besser einige Grade darunter erhalten, so scheiden sich kleine, warzenförmig angeordnete Nadeln ab, welche nur ein Molekül Krystallwasser enthalten.

1.5785 g lieferten 0.3072 g Calciumoxyd.

	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + H <sub>2</sub> O	Gefunden
Ca	13.986	13.809 pCt.

In Alkohol löst sich das Calciumcapronat leicht auf, und krystallisirt nach einigen Tagen aus der zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung wasserfrei in festen, warzenförmigen Krystallmassen.

0.566 g lieferten 0.1170 g Calciumoxyd.

	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca	Gefunden
Ca	14.814	14.767 pCt.

Wird die kalt gesättigte, wässrige Lösung des Calciumcapronates zum Sieden gebracht, so scheidet sich ein grosser Theil des Salzes als ein dicker, fadenziehender Syrup ab, der beim Erkalten fest und allmählich krystallinisch wird. Dieses Verhalten des Calciumsalzes ist für die Capronsäure des Harzöls sehr charakteristisch.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben Folgendes:

Von Calciumcapronat lösen sich in 100 Theilen Wasser

I. bei gewöhnlicher Temperatur (17°):	11.8102	Theile
II. bei 50° . . . . .	7.5000	»
III. bei 100° . . . . .	7.5642	»

Das Kaliumcapronat, erhalten durch Ausfällen der Lösung des Calciumsalzes mit Kaliumbicarbonat konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Wir erhielten es beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung schliesslich als durchsichtige, gummiartige Masse. Ebenso verhielt sich das auf dieselbe Art dargestellte Natriumsalz.

Silbercapronat entsteht beim Versetzen der Lösung des Calciumcapronates mit Silbernitrat als voluminöser, weisser Niederschlag, der sich beim Kochen löst und sich beim Erkalten in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln wieder abscheidet.

0.23 g hinterliessen beim Glühen 0.1099 g Silber.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$	Gefunden
Ag	48.43	48.448 pCt.

Zincapronat, erhalten durch Neutralisiren von in Wasser vertheilter Capronsäure mit frisch gefällttem Zinkcarbonat, ist in der Wärme schwerer löslich, als in der Kälte. Aus der bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure verdunstenden Lösung schieden sich keine Krystalle ab, beim Eindampfen durch Sieden bildete sich eine klebrige Haut. Dagegen schieden sich aus einer bei 30° verdampfenden Lösung zu Warzen vereinigte Nadeln ab, die beim Erhitzen im Trockenkasten ohne Zersetzung schmolzen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war constant 72°. Bei höherer Temperatur zersetzten sie sich.

0.3460 g lieferten 0.0948 g Zinkoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Zn$	Gefunden
Zn	22.034	21.986 pCt.

Kupfercapronat, erhalten als dunkelgrüner Niederschlag beim Versetzen einer Calciumcapronatlösung mit Kupferchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das trockne Salz verbrennt, im Tiegel erhitzt, explosionsartig.

0.1140 g lieferten 0.0315 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Cu$	Gefunden
Cu	21.976	22.097 pCt.

Durch Ausfällen der Calciumcapronatlösung mit Kupferchloridlösung in der Siedehitze wird ein

Basisches Kupfercapronat als schöner, hellgrüner Niederschlag erhalten.

0.4925 g lieferten 0.2595 g Kupferoxyd.

Berechnet für		Gefunden
$(C_6H_{11}O_2)_2Cu + 2CuO$		
Cu	42.099	42.091 pCt.

Beide Salze krystallisiren nicht.

Cadmiumcapronat wurde dargestellt durch Digeriren von Capronsäure mit in Wasser vertheiltem Cadmiumcarbonat. Beim Eindampfen sowohl, als auch beim freiwilligen Verdunsten hinterliess die abfiltrirte Lösung eine amorphe, klebrige Masse, in der aber nach mehrwöchentlichem Stehen kleine, gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle entstanden, die ohne Zersetzung schmelzen. Eine Messung derselben war wegen der hartnäckig anhaftenden klebrigen Mutterlange nicht ausführbar.

0.5296 g lieferten 0.148 g Cadmiumoxyd.

Berechnet für		Gefunden
$(C_6H_{11}O_2)_2Cd$		
Cd	24.242	24.487 pCt.

Capronsäureamid, erhalten durch Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak, löst sich leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, und krystallisirt daraus in farb- und geruchlosen, sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 95° schmelzen.

0.1615 g lieferten 0.0196 g Stickstoff.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_{11}O.NH_2$		
N	12.174	12.136 pCt.

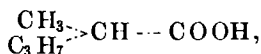
Die Quecksilberverbindung des Capronamids, erhalten durch Digeriren der Lösung mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, krystallisirt nicht gut in Form sternförmig gruppirter Nadeln, die bei etwa 158° schmelzen.

0.1802 g lieferten 0.0975 g Schwefelquecksilber.

Berechnet für		Gefunden
$(C_6H_{11}ONH)_2Hg$		
Hg	46.729	46.699 pCt.

Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung scheint die Capronsäure vollständig verbrannt zu werden, wenigstens erhielten wir sowohl ohne, als auch mit Anwendung eines grossen Ueberschusses von Kalihydrat, abgesehen von grossen Mengen von Kohlensäure, keine fassbaren Produkte.

Aus den angeführten Eigenschaften der Capronsäure des Harzöls geht hervor, dass dieselbe mit der Methylpropylessigsäure,



identisch ist.

Karlsruhe, Februar 1882.

#### 64. Ad. Claus und H. Oehler: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf $\alpha$ -Naphtholsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Unsere Versuche wurden planmässig mit verschiedenen Mengenverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, ganz in der Weise, wie es früher für die Reaktion von Phosphorpentachlorid auf die Sulfosäure des  $\beta$ -Naphthols (diese Berichte XIV, 1477) beschrieben ist. Dabei zeigte sich dann, dass die Umsetzungsfähigkeit der  $\alpha$ -Naphtholsulfonsäure<sup>1)</sup> in einer Richtung von der der  $\beta$ -Naphtholsulfosäure sehr wesentlich abweicht: dass nämlich — was übrigens nach schon längst bekannten Thatsachen kaum überraschen kann — die Bildung weder von ätherartigen Bindungen zwischen den  $\alpha$ -Naphtholhydroxyl- und Sulfongruppen, noch von Phosphorsäureäthern<sup>2)</sup> stattfindet.

<sup>1)</sup> Zur Darstellung der  $\alpha$ -Naphtholsulfonsäure empfiehlt es sich, 1 Theil  $\alpha$ -Naphthol mit 2 Theilen englischer Schwefelsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade zu erwärmen; wie wir durch besondere Versuche festgestellt haben, entsteht zwar beim Sulfoniren immer nur eine  $\alpha$ -Naphthol-Monosulfonsäure — wendet man aber rauchende Schwefelsäure an oder erhitzt längere Zeit resp. auf höhere Temperatur, dann bildet sich (eine oder mehrere?) Disulfonsäure. — Beim Absättigen der  $\alpha$ -Naphtholmonosulfonsäure mit Aetzbaryt entsteht gern ein basisches Salz, das beim Behandeln seiner kochenden Lösung mit Kohlensäure in das neutrale Salz übergeht. — Aus  $\alpha$ -Naphtholdisulfonsäure, mit deren Untersuchung Hr. Schulze beschäftigt ist, entsteht dagegen ein basisches Salz:  $\text{Ba}_{1\frac{1}{2}} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_5 \text{O} \cdot (\text{SO}_3)_2$ , das durch Kohlensäure nicht zersetzt wird.

<sup>2)</sup> Dieses muss der durch Schäffer (Ann. Chem. Pharm. 152, 298) gefundenen Thatsache gegenüber, dass  $\alpha$ -Naphthol durch Phosphorpentachlorid so leicht in den Phosphorsäureäther übergeführt wird — einigermaassen auffallen. Hr. Oehler hat daher das Verhalten von  $\alpha$ -Naphthol gegen Phosphorpentachlorid studirt und dabei gefunden: dass nur bei Temperaturen unter