

**472. N. Menschutkin: Ueber die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser.**

(Eingegangen am 16. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem soeben mir zugekommenen Heft No. 13 der Berichte finde ich eine »kleine Bemerkung« von Hrn. Lothar Meyer, meine Abhandlung über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids betreffend. Aus dieser Bemerkung ersehe ich, dass meine, auf zahlreichen, quantitativen Bestimmungen gefusste Untersuchung der Bildung des Acetanilids »übereinstimmte« mit den Versuchen, die im Laboratorium des Hrn. L. Meyer ausgeführt waren, obgleich dieselben, wie es scheinen will, bloss qualitativer Natur waren. In »einem, nicht unwesentlichen Punkte« weichen die Wahrnehmungen des Hrn. L. Meyer von den meinigen ab: »Hr. Dr. Steudel fand, dass reines Acetanilid mit Wasser längere Zeit auf 130° erhitzt keine Spur saurer Reaktion liefert, also gar nicht zersetzt wird.« Zu dieser Aeusserung kann ich bemerken, dass Dr. Steudel richtig beobachtet hat, dass mir ein solches Ergebniss der Reaktion des Wassers auf Acetanilid nicht nur bekannt ist, sondern schon in meiner ausführlichen, russischen Abhandlung (Juniheft des Journals der russischen, physicochemischen Gesellschaft, S. 273) abgedruckt ist. Ob man aber den Schluss machen kann, dass überhaupt Acetanilid durch Wasser nicht zersetzt wird, werden folgende Zeilen zeigen.

Zunächst erlaube ich mir die Uebersetzung der die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser betreffenden Stelle meiner russischen Abhandlung zu geben<sup>1)</sup>:

»Die Einwirkung des Wassers auf Acetanilid erwies sich sehr unbequem zu untersuchen in Folge der Einwirkung des Wassers auf Glas bei der hohen Versuchstemperatur. Die Versuche werden ungenau, da die Bestandtheile des Glases daran Theil nehmen und bei längerer Erwärmung während etwa 150 Stunden die Röhrchen ausnahmslos in Stücke zerfallen. Dieses hat mich bewogen, statt reinen Wassers ein solches zu gebrauchen, zu welchem  $\frac{1}{1000}$  Essigsäure zugegeben wurde. Bei kleinen Quantitäten Wassers (28—30 mg), die man für jeden Versuch der Acetanilidzersetzung in Arbeit nimmt, kann die beigegebene Essigsäuremenge nicht durch Titriren bestimmt werden. Diese Aenderung hat im Ganzen wenig geholfen und aus einigen Dutzenden der Versuche konnten nur zwei nach geraumer Zeit untersucht werden.«

<sup>1)</sup> Anfang Juli ist die deutsche ausführliche Abhandlung der Redaktion des Journals für praktische Chemie zugegangen, ist aber, soviel mir bekannt, noch nicht veröffentlicht.

»Die Mischungen von Acetanilid (Schmp. 113<sup>o</sup>) und Wasser waren bereitet, wie ich es bei der Untersuchung der Aether starrer Säuren gemacht habe (J. d. russ.-chem. Gesellschaft 12, 82). Die Mischungen waren im molekularen Verhältniss; die Temperatur 155<sup>o</sup>. Beim Oeffnen der Röhren, die Acetanilid und Wasser (ohne 1/1000 Essigsäure) enthielten, wurde während zwei sogar drei Tagen keine Einwirkung bemerkt, oder war vielleicht die gebildete Essigsäure durch die Basen des Glases neutralisirt. Die beiden, nach längerem Erwärmen untersuchten Röhren, die mit Wasser und 1/1000 Essigsäure beschickt waren, ergaben folgendes Resultat:

1. Mischung: 1 Molekül Acetanilid und 1.03 Moleküle Wasser 72 Stunden bei 155<sup>o</sup>. Zersetzt 19.75 pCt. Acetanilid; unzersetzt geblieben oder die Grenze = 80.25 pCt.<sup>1)</sup>

2. Mischung: 1 Molekül Acetanilid und 1 Molekül Wasser. 192 Stunden bei 155<sup>o</sup>. Zersetzt 19.57 pCt. Acetanilid; Grenze = 80.43 pCt.

»Eine kleine Abweichung dieser Zahlen, von der Grenze 79.60 gefunden bei der umgekehrten Reaktion (Anilin und Essigsäure) erklärt sich durch die kleine Zahl der Versuche, sowie durch deren geringere Genauigkeit.«

»Man könnte die Einwirkung des Wassers auf das Glas auch derart bei diesen Versuchen zu vermeiden suchen, dass man molekulare Quantitäten Acetanilids, der Essigsäure und des Wassers erwärmte, was dem System  $C_6H_7N + 2C_2H_4O_2$  entsprechen würde. Solche Versuche habe ich nicht ausgeführt, weil die Grenze eines solchen Systems sehr hoch ist und die Zersetzung des Acetanilids sehr gering, etwa 3.12 pCt. sein würde.«

Soweit aus dem Journal der russischen, physicochemischen Gesellschaft. Den angeführten zwei Bestimmungen der Zersetzung des Acetanilids durch Wasser kann ich noch folgende drei hinzufügen, aus der Serie entnommen, bei welcher man den Einfluss der Menge des Wassers auf die Zersetzung des Acetanilids zu studiren die Absicht hatte. Aus der Serie sind wiederum nur 3 Versuche gerettet. Sie sind mit 1/1000 Essigsäure bei 155<sup>o</sup> ausgeführt.

Stunden	Verhältniss des Acetanilids zum Wasser	Acetanilid zersetzt	Grenze
144	1 Mol. : 0.87 Mol.	13.50 pCt.	86.50 pCt.
240	1 » : 0.88 »	15.59 »	84.41 »
312	1 » : 0.90 »	18.69 »	81.31 »

<sup>1)</sup> Bei diesem Versuch, zur Neutralisirung der gebildeten Essigsäure, hat man nicht weniger als 4.05 cem titrirten Barytwassers verbraucht.

Die kleinere Wassermenge hatte auch eine kleinere Zersetzung des Acetanilids zur Folge.

Alle angeführten Versuche lehren, dass Acetanilid bei 155° durch Wasser zersetzt wird und geben das möglichst unter Umständen genaue Maas, in welchem diese Einwirkung erfolgt. Entgegen dem, was Hr. L. Meyer meint, ist die Anilidbildung eine umkehrbare Reaktion, was durch die Gleichheit der Grenzen der beiden Systeme: Anilin und Essigsäure, Acetanilid und Wasser, bewiesen wird.

Bei 130° habe ich die Einwirkung des Wassers auf Acetanilid nicht studirt. Diese Versuche, wie aus obigem ersichtlich, sind nicht leicht auszuführen und vermuthlich wird man bei dieser Temperatur nicht nur mehrere Stunden, sondern mehrere Tage, ein paar Wochen brauchen, um die Zersetzung zu vollziehen. Hat nun Hr. Dr. Steudel genügend lange den Versuch fortgesetzt?

Nicht nur in den Versuchen von Hrn. Dr. Steudel, sondern sogar in den meinigen erblickt Hr. L. Meyer, dass die Anilidbildung keine umkehrbare Reaktion ist, das sie nicht unter das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung fällt. Nach diesem Gesetz soll »der Ueberschuss des einen Stoffes genau so wie ein gleich grosser des anderen wirken.« Bei meinen Versuchen ist das nicht Fall — ein Ueberschuss der Essigsäure wirkt sehr viel günstiger als ein äquivalenter von Anilin.

2 Mol. Anilin + 1 Mol. Essigsäure; Grenze = 91.65 pCt. }
1 Mol. » + 2 Mol. » ; Grenze = 96.88 » }
4 Mol. Anilin + 1 Mol. Essigsäure; Grenze = 96.17 pCt. }
1 Mol. » + 4 Mol. » ; Grenze = 99.80 » }

Ohne auf die Besprechung der Guldberg-Waage'schen Theorie eingehen zu wollen, möchte ich die Bemerkung machen, dass der von Hrn. L. Meyer angeführte Satz der gleichen Wirkung des Ueberschusses der Componenten nur für solche Reaktionen gilt, bei denen die secundären Wirkungen ausser Betracht gelassen werden können. Eine solche ist aber die Anilidbildung, so wie übrigens die Aetherbildung, nicht. Ganz meinen Versuchen entsprechend, haben auch die Hrn. Berthelot und Péan de St. Gilles gefunden, dass ein Ueberschuss der Essigsäure günstiger für die Aetherificirung, als ein entsprechender an Alkohol sich erweist. Aus ihrer berühmten Arbeit entnehme ich folgende Zahlen (Ann. chim. et phys. 3. Serie, 68, p. 285):

1 Mol. Alkohol + 2 Mol. Essigsäure; Grenze = 85.8 pCt. }
2 Mol. » + 1 Mol. » ; Grenze = 82.8 » }
1 Mol. Alkohol + 5 Mol. Essigsäure; Grenze = 96.6 pCt. }
5 Mol. » + 1 Mol. » ; Grenze = 91.5 » }

Wie man sieht, sind die Grenzen nicht gleich, auch stimmen sie nicht mit den theoretischen Grenzen, die nach Guldberg-Waage'scher Theorie sich berechnen, überein. War der Schluss, dass die Aetherbildung keine umkehrbare Reaktion, richtig?

Nach dem Gesagten glaube ich die Bestimmungen und Behauptungen, die ich in meiner Abhandlung über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids niedergeschrieben habe, aufrecht erhalten zu sollen.

Am Schlusse seiner Bemerkung sagt Hr. L. Meyer, dass er die Bildung der Amide, da ich daran arbeite, zunächst nicht weiter bearbeiten lassen wird. Ich möchte meinen geehrten Opponenten bitten, dies nicht zu thun. Wird die Frage über die Amidbildung von verschiedenen Seiten durch selbstständige, quantitative Methoden in Angriff genommen, so kann es nur fördernd für die Wissenschaft sein.

Petersburg, den 13. Oktober 1882.

---

#### 473. H. Schwarz: Vorlesungsexperimente mit Zinkstaub und Schwefel.

(Eingegangen am 18. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man pflegt in den Vorlesungen als Erläuterung der direkten Vereinigung von Elementen oder der Eigenschaften des Schwefels gewöhnlich die Verbindung desselben mit Kupferfolie oder feinen Eisenfeilspähnen vorzuführen. Viel brillanter und wahrhaft überraschend ist der Erfolg, wenn man ein inniges Gemisch von Zinkstaub und Schwefel anwendet. Wird das bekannte Nebenprodukt der Zinkdarstellung, der Zinkstaub, nach dem Durchsieben innig mit gepulvertem Schwefel oder gewaschenen Schwefelblumen im Atomgewichtsverhältnisse, 65 Gewichtstheile Zink, 32 Gewichtstheile Schwefel (etwa 2 Theile Zinkstaub auf 1 Theil Schwefel) in einer Reibschale innig aber vorsichtig (s. u.) gemischt, so lässt sich das Gemenge durch ein Zündhölzchen leicht entzünden und brennt schiesspulverartig mit einer mächtigen, helleuchtenden, etwas grünlichen Flamme ab. Es bleibt nur ein geringer hellgelblichweisser Rückstand von Schwefelzink; das meiste davon verbreitet sich als Wolke in der Luft und überzieht die nahe liegenden Gegenstände mit einem weissen Beschlag. Ich kam zu dem Versuche, als ich das neuerdings von England als gut deckend erkannte Gemisch von schwefelsaurem Baryum (Blanc fixe) und Schwefelzink nachbilden wollte, und war sehr überrascht, als beim Erhitzen des Porcellantiegels mit der Zinkschwefelmischung eine nicht unbedeutende Explosion eintrat. Die Zündung kann übrigens auch durch