

376. Victor Meyer und Otto Stadler: Zur Analyse flüchtiger organischer Schwefelverbindungen.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im Folgenden erlauben wir uns, eine auffallende Beobachtung zu besprechen, durch deren Publikation vielleicht hier und da einem Fachgenossen zeitraubende Irrthümer erspart werden können.

Vor Kurzem beschäftigten wir uns mit der Untersuchung eines flüchtigen Oeles, welches, nach seiner Abstammung, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel enthalten musste, vielleicht aber auch stickstoffhaltig sein konnte. Da die Stickstoffprobe durch Schmelzen mit Kalium, wegen des grossen Schwefelgehaltes der Substanz, kein sicheres Resultat erwarten liess, führten wir sogleich eine Stickstoffbestimmung nach Dumas aus und erhielten dabei ein bedeutendes Gasvolumen, welches einem Stickstoffgehalt von ca. 14 pCt. entsprach. Wir zweifelten daher anfangs kaum, es wirklich mit einer stickstoffreichen Substanz zu thun zu haben. Allein die nähere Untersuchung des Körpers nahm einen Verlauf, welcher uns die Auffassung mehr und mehr bezweifeln liess, und da die erwähnte Stickstoffbestimmung, obwohl sie im Allgemeinen normal verlaufen war, doch — wie es bei flüchtigen Oelen wohl vorkommt — einen etwas zu raschen Gang genommen hatte, so wiederholten wir die Bestimmung vorsichtig in der Art, dass die Operation ziemlich langsam von statten ging. Zu unserer Ueberraschung erhielten wir jetzt nur wenige Cubikcentimeter Gas, einem Stickstoffgehalt von 3.1 pCt. entsprechend. Als nun endlich eine dritte Bestimmung äusserst langsam und unter Vorlage einer bedeutenden Schicht von chromsaurem Blei ausgeführt wurde, bemerkten wir nur noch irrelevante Spuren von durch Alkali nicht absorbirbarem Gas; die Substanz erwies sich als stickstofffrei. Das in den früheren Bestimmungen von uns erhaltene, für Stickstoff angesehene Gas wurde nun genauer untersucht und als Kohlenoxyd erkannt. Es brannte mit blauer Flamme und wurde von salzsaurer Kupferchlorürlösung fast ohne Rückstand absorhirt.

Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung kann wohl nur in dem Schwefelreichthum der Substanz und ihrer gleichzeitigen leichten Flüchtigkeit liegen. Vermuthlich bildete sich bei der raschen Verbrennung unserer Substanz vorübergehend schweflige Säure, welche, unter den Bedingungen des Versuches — bei Anwesenheit glühender Kupferspiralen u. s. w. — die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirte. Wenigstens spricht hierfür der Umstand, dass, als wir eine flüchtige schwefelfreie Substanz nach der Dumas'schen Methode absichtlich zu rasch verbrannten, keine nennenswerthen Mengen von

Kohlenoxyd erhalten wurden. Wir haben ferner wirklich kleine Mengen Kohlenoxyd erzeugen können, indem wir Kohlensäure gemengt, mit schwefliger Säure — beziehungsweise den durch Erhitzen von wasserfreiem Eisenvitriol entwickelten Dämpfen — über glühende Kupferspiralen leiteten.

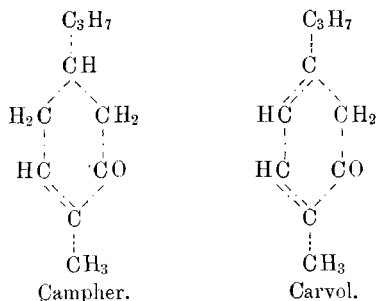
Für die analytische Praxis ergibt sich aus der mitgetheilten Beobachtung der Schluss, dass leicht flüchtige Oele, welche gleichzeitig Schwefel und Stickstoff enthalten, bei der Analyse nach dem Dumas'schen Verfahren sehr langsam und unter Vorlegung einer langen Schicht Bleichromat verbrannt werden müssen. Auch wird es sich empfehlen, bei solchen Körpern das erhaltene Stickgas auf einen etwaigen Gehalt an Kohlenoxyd zu prüfen.

Zürich, Juni 1884.

377. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss des Carvols.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Eine Untersuchung über das von E. Nägeli entdeckte Camphoroxim,¹⁾ die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wird, liess es wünschenswerth erscheinen, die Beziehungen des Camphers zu dem im Kümmelöl vorkommenden Carvol, $C_{10}H_{14}O$, festzustellen. Bekanntlich hat Kekulé schon vor längerer Zeit²⁾ für diese Substanz eine Constitutionsformel aufgestellt, welche seiner Campherformel vollkommen analog ist:



Kekulé hat aber diese Formel des Carvols für minder wahrscheinlich erklärt als eine andere, in der der Sauerstoff ähnlich ge-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 494.

²⁾ Diese Berichte VI, 933.