

eine klare, geschmolzene Masse, die zur vollständigen Entfernung der Chlorsulfonsäure so lange erhitzt werden muss, bis Schwefelsäureanhydrid zu entweichen beginnt. Das zurückbleibende Ammoniumpyrosulfat erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse, die indess nie ganz chlorfrei erhalten werden konnte. Einige Schwefelsäurebestimmungen ergaben 74.93 bis 75.91 pCt. SO_3 (statt 75.47 pCt.). Dass das mittelst Chlorsulfonsäure erhaltene Natrium- und Barytsalz wirklich Pyrosulfat ist, wurde durch Ermittlung der Gewichtszunahme gewogener Mengen der trockenen Sulfate festgestellt. Denn es nahmen zu

20.4 g NaSO_4 um 11.7 g (statt 11.5 g)

26.0 g BaSO_4 um 9.5 g (statt 9.0 g).

580. Paul Jannasch: Ueber Monobromparaxylole.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu meinem nicht geringen Erstaunen las ich in dem letzten, 15. Hefte dieser Berichte p. 2379 die von Oscar Jacobsen gemachte Entdeckung, dass die aus Brom und Paraxylole gebildete Monobromverbindung nicht, wie ich früher feststellte¹⁾, eine in der Kälte zu grossen, bei 10^0 schmelzenden Blättern vollständig erstarrende, constant bei $199.5-200.5^0$ siedende Flüssigkeit sei, sondern in Eiswasser, oder Kältemischungen flüssig bleibe und um etwa 5^0 höher siede. überhaupt die alten physikalischen Eigenschaften des zuerst von Fittig und mir²⁾ von dem gewöhnlichen Bromtoluolgemisch³⁾ aus synthetisch aufgebauten Derivates zeige. Da ich das schön krystallisirende Monobromparaxylole wiederholt darzustellen Veranlassung hatte, und zwar nicht bloss in kleinen Mengen⁴⁾, hierbei aber niemals bei demselben andere Eigenschaften, als die von mir a. a. O. genau beschriebenen beobachtete, so war damit schon jedes in das Bereich der Möglichkeit gehörende zufällige Versehen meinerseits thatsächlich ausgeschlossen. Einer Neudarstellung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 79.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 283.

³⁾ cf. meine Abhandlung: »Die Bildung von isomeren Toluolabkömmlingen« in den Nachr. der königl. Ges. der Wissensch. an der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen, December 1883, 381.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 284.

des Monobromparaxylois unterzog ich mich nur deshalb sofort, um mich sobald als möglich von dem drückenden Vorwurfe, isomere Gemische für einen chemisch reinen Körper ausgegeben zu haben, zu befreien; obgleich es wohl jedem in der fraglichen Angelegenheit streng logisch Prüfenden im höchsten Grade auffällig erscheinen wird, dass ein ausgezeichnet krystallisirendes, constant schmelzendes und siedendes und ohne alle Schwierigkeiten reine *p*-Bromtoluylsäure gebendes Bromdimethylbenzol plötzlich unreiner sein soll, als eine schlecht charakterisirte, sehr zweifelhafte Derivate liefernde Flüssigkeit¹⁾. — Glücklicherweise befand ich mich im Besitz einer für den Versuch ausreichenden, synthetisch aus *p*-Dibrombenzol gewonnenen Menge von krystallisirtem Xylol, welches von 136—137° siedete und in Eiswasser vollkommen erstarrte. Auf das letztere Verhalten lege ich zur Beurtheilung der Reinheit des Kohlenwasserstoffes ein besonderes Gewicht, indem ich bei meinen früheren Untersuchungen über *p*-Xylol häufig genug die Erfahrung machte, dass Präparate, welche in Kältemischungen zu vollständig harten Krystallmassen ausfroren, in schmelzendes Eis gebracht sich theilweise flüssig erhielten; man muss sogar unter Umständen mehrere Male diese flüssigen Antheile abgiessen, ehe man eine tadellose Krystallisation erreicht. Ich habe auch gar nicht selten Gemische von Toluol und *p*-Xylol unter Händen gehabt, welche in Eiswasser absolut flüssig blieben, während sie in der Kältemischung recht gut krystallisirten. 8 g meines oben erwähnten reinen *p*-Xylols wurden nun genau mit der berechneten Menge Brom²⁾ bei guter Abkühlung behandelt und die Reaktionsprodukte in bekannter Weise gereinigt und fraktionirt. Es waren nur ganz geringe Antheile des Kohlenwasserstoffes unbromirt geblieben, so dass bis 195° nur einige Tropfen überdestillirten, das Hauptprodukt aber sogleich in den Fraktionen 197—203° und 203—209° aufgefangen werden konnte; diese letzten beiden Rohdestillate erstarrten bereits vollständig in einer Kältemischung zu einer festen Blättermasse; durch dreimaliges Fraktioniren erhielt ich daraus fast 4 g reines farbloses, constant bei 199—201° siedendes³⁾ Monobromparaxyloil, dessen Krystallisation in Kältemischungen nichts zu wünschen übrig liess. Der Schmelzpunkt einer Probe der vollkommen harten, für einen Glasstab undurchdringlichen Krystallmasse, welche ich im kalten Zimmer einige Zeit zwischen Fliesspapier

¹⁾ cf. meine ganz bestimmt lautenden Angaben über die von mir aus dem ersten synthetischen Bromdimethylbenzol dargestellte Bromtoluylsäure und deren Salze in meiner Inaugural-Dissertation, Göttingen bei E. A. Huth.

²⁾ Bei gleichzeitiger Gegenwart einer sehr kleinen Menge Jod.

³⁾ Etwa ein Drittel des Quecksilberfadens im Dampf.

presste, lag genau bei 9—10°. Die Ausführung dieser Bestimmung erfolgte im gewöhnlichen Schmelzröhrchen.

Ich will schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass das Brom-*p*-xylyl sich längere Zeit in einer Kältemischung befinden kann, ohne fest zu werden, ein Reiben der Gefässwände mittelst eines Glasstabes, eines Platindrahtes u. s. w. aber die Krystallisation momentan einleitet. — Aus einem solchen chemisch reinen Monobromparaxylyl habe ich vor nun mehr als 10 Jahren die reine Brom-*p*-Toluylsäure ohne jede Beimischung von Isomeren erhalten.

Dieses ist mein erstes und mein letztes Wort in der in Rede stehenden Angelegenheit. Jeder sich für den Gegenstand interessirende Chemiker kann sich ja leicht und rasch von der Richtigkeit des hier Gesagten durch eigene Anschauung überzeugen.

Göttingen, im November 1884.

581. G. Lunge: Ueber das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrat.

(Eingegangen am 23. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

So ungern ich auch einem so eminenten Fachgenossen, wie Hrn. Mendelejew, entgentrete, so kann ich doch unmöglich dessen Angriff auf meine Beobachtungsmethoden und Berechnungen (diese Berichte XVII, 2536) mit Stillschweigen übergehen, muss vielmehr im Folgenden die völlige Grundlosigkeit seiner Ausstellungen darlegen. Ich bedaure dies um so mehr, als es sich um eine im Grunde höchst geringfügige Sache handelt, nämlich um eine Differenz von 0.001 im Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats, H_2SO_4 . Diese Differenz hat durchaus kein theoretisches Interesse, denn ein solches kann sich nur an die von F. Kohlrausch und von Schertel festgestellte, von mir bestätigte Thatsache heften, dass das reine Hydrat eine geringere Dichte als das etwas wasserhaltige oder Schwefelsäureanhydrid-haltige besitzt, eine Thatsache, welche auch Mendelejew nur von neuem bestätigen konnte. Ebenso wenig ist es von praktischer Wichtigkeit, ob das fragliche Volumgewicht 1.837 oder 1.838 ist (die vierte Stelle ist ja so wie so unsicher), denn an eine Benutzung der Dichte zur Gehaltsbestimmung solcher höchstconcentrirter Säuren kann man aus handgreiflichen Gründen nicht denken. Ich verstehe es mithin gar nicht, welchen Werth Hr. Mendelejew darauf legen kann,