

**293. Fr. Rüdorff: Ueber einige Verbindungen des Arsen-
trioxydes.**

(Eingegangen am 22. Mai.)

In dem jüngst erschienenen Hefte von Liebigs Annalen 228. Band, S. 72 theilen die Herren Schiff und Sestini¹⁾ mit, dass sie die früher von Emmet und Harms dargestellten Verbindungen von Arsen-
trioxyd mit Jodkalium einer neuen Untersuchung unterworfen haben. Sie erhielten ein Pulver von der Zusammensetzung $(4 \text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{KJ}) + (4 \text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{KJ} + \text{H}_2\text{O})$ und ebenso die Verbindung $4 \text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{K Br}$. Eine analoge Verbindung von Chlorkalium zu erhalten, gelang ihnen nicht.

Da ich mich seit einiger Zeit mit dem Studium dieser und ähnlicher Verbindungen beschäftige, so bemerke ich vorläufig, dass die Chlorverbindung sich bei langsamem Abkühlen einer Auflösung von 10 g Chlorkalium und 50 g käuflichen Kaliumarsenit in 200 ccm warmem Wasser als krystallinisches Pulver ausscheidet, welches unter dem Mikroskop die Form sehr zierlicher, sechsseitiger Blättchen zeigt, und dessen Zusammensetzung durch die Formel $2 \text{KCl} + 2 \text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden kann. Beim Vermischen einer 10 procentigen Lösung von Chlorkalium mit einer 50 proc. Lösung von Kaliumarsenit zu gleichen Volumen scheidet sich nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur dieselbe Verbindung in hexagonalen Blättchen aus. Auch die auf ähnliche Weise erhaltenen Verbindungen mit Brom- und Jodkalium zeigen die Form von hexagonalen Blättchen, resp. hexagonalen Säulen mit Endfläche. Nach Abschluss meiner Versuche werde ich zeigen, dass die bisher beobachteten hierhergehörigen Körper Gemenge gewesen sind.

294. F. Hufschmidt: Zur volumetrischen Stickstoffbestimmung.

[Aus dem unorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. Mai.)

In letzterer Zeit habe ich viele Bestimmungen von Stickstoff nach der Dumas'schen Methode ausgeführt; und in Folge der dabei von Substanzen bekannter Zusammensetzung erhaltenen zu hohen Resultate habe ich mich bemüht, die Fehlerquelle zu beseitigen, welche durch die dem Inhalte der Verbrennungsröhren nach scheinbarer Verdrängung noch adhärirende Luft bedingt ist.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 262, Ref.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die ausschliesslich mit Natriumhydrocarbonat oder Mangancarbonat beschickten Röhren bei dem Erhitzen bis zum Schlusse der Kohlensäureentwicklung stets Luft in erheblicher Menge abgaben, und auch ein Evacuiren bis auf 2 mm Quecksilber ein besseres Resultat nicht bewirkte, so habe ich zunächst von der Anwendung Kohlensäure entwickelnder Substanzen im Brennrohre abgesehen und mit Kohlensäure aus einem besonderen Entwicklungsapparate gearbeitet.

Da von verschiedenen Autoren die Vermuthung ausgesprochen ist, dass der Luftgehalt der aus Marmor entwickelten Kohlensäure von der in den Poren des Marmors eingeschlossen gewesenen Luft herrühre, so habe ich zunächst die Kohlensäure aus einer Natriumcarbonatlösung und Schwefelsäure bei Siedetemperatur dargestellt; aber selbst nach tagelangem Einleiten in Kalilauge blieb im Minimum ein Gehalt von 0.4 bis 0.5 ccm nicht absorbirbaren Gases von drei Litern Kohlensäure zurück.¹⁾

Nachdem so constatirt war, dass ein geringer Luftgehalt nicht zu vermeiden ist, selbst wenn feste, poröse Substanzen nicht in Betracht kommen, so habe ich nunmehr die Kohlensäure aus Marmor und Salzsäure, die stets dem Siedepunkte nahe erhalten wurde, entwickelt und dabei wider Erwarten eine luftfreiere Kohlensäure erzielt, als aus Soda und Schwefelsäure. Drei Liter Kohlensäure ergaben durchschnittlich 0.2 ccm in Kalilauge nicht absorbirbares Gas.

Von Thudichum²⁾ ist nachgewiesen worden, dass Kupfer nach der Reduction mit Wasserstoff keine Spur dieses Gases zurückhält, wenn es bei voller Gluth durch Kohlensäure verdrängt wird; und bei der beabsichtigten Anwendung des Kohlensäurestromes — zur Entfernung der adhärenenden Luft — bin ich von dem Gedanken ausgegangen, dass Kupferoxyd in einer solchen Atmosphäre geglüht und abgekühlt in gleicher Weise von Luft zu befreien sein werde.

Der Versuch bestätigte diese Annahme durchaus; im Kohlensäurestrom heftig geglühtes und darin erkaltetes Kupferoxyd gab, nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft in Berührung gebracht und wieder mit Kohlensäure behandelt worden war, bei späterem Glühen gar keine Luft mehr ab.

Die von mir mit so behandeltem Kupferoxyd nur im Kohlensäurestrom ausgeführten Verbrennungen ergaben gute, nicht mehr zu hoch ausfallende Resultate. Eine solche Verbrennung erforderte durch-

¹⁾ Der zur Kohlensäureentwicklung dienende Apparat war zuverlässig dicht und ein Eindringen der äusseren Luft in denselben ausser der durch die Entwicklungsfüssigkeiten hineindiffundirenden ausgeschlossen.

²⁾ Jahresberichte der Chemie 1876, 966.

schnittlich einen Kohlensäurestrom von einer Stunde oder circa drei Liter Kohlensäure; und man hatte deshalb bei dem constatirten Luftgehalte der letzteren von dem gemessenen Gasvolum 0.2 ccm abzuziehen, um zu dem Volum des aus der verbrannten Substanz entwickelten Stickstoffs zu gelangen.

Zum Messen der Gase habe ich einen Apparat benutzt, der eine abgeänderte Form des Zulkowsky'schen Azotometers darstellt. Die Abänderung besteht darin, dass das Absperrventil nicht mehr besonders eingeschaltet zu werden braucht und dass der Wechsel der einströmenden Gase bequemer entweder nach der geschlossenen oder der offenen Röhre bewirkt werden kann.

Die Messröhre und die Regulirungsröhre sind mit einer 90 bis 92 mm langen und 10 mm im Lichten weiten Glasröhre vermittelst dickwandigen Gummischlauches communicirend verbunden. An die Verbindungsröhre ist unten eine plattgedrückte Kugel angeblasen, welche ihrerseits, ebenfalls unten, die nach aufwärts gebogene Einströmungsröhre für die in den Apparat gelangenden Gase trägt. Es ist wesentlich, dass die Mündung der Einströmungsröhre nicht diametral der Oeffnung gegenüberliegt, durch welche die Gase aus der Kugel austreten; in Beziehung auf den letzteren Punkt muss die Einströmung um circa 4 mm nach der Seite hin entfernt sein, an welcher sich die Messröhre befindet. Die Kugel ist soweit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe bis zur Mündung in die Verbindungsröhre reicht, wenn die Messröhre senkrecht unter der eingeschraubten offenen Röhre hängt.

Es ist leicht zu erkennen, dass das so geschaffene Ventil stets functioniren muss, in welche Lage zu einander die Messröhre und Regulirungsröhre bei dem Gebrauche auch kommen mögen. Durch einfaches Heben oder Senken in verticaler Richtung von einer der beiden eingeschraubten Röhren kann man dann leicht den Eintritt der Gase entweder nach der Messröhre oder der offenen Röhre hin bewirken. Zur Entfernung der Luftblasen lässt man die Messröhre senkrecht herunter hängen.

Zur bequemeren Ablesung ist an der Messröhre und an der Regulirungsröhre oben vermittelst gut schliessender Gummiringe je ein in der Mitte um 45° gebogenes, circa 10 cm langes und 5 mm weites, an beiden Enden offenes Glasröhrchen befestigt, welche an den unten abstehenden Enden durch einen Kautschukschlauch verbunden werden können. Auf der Messröhre und auf der offenen Röhre sind genau dieselben Längsabtheilungen, entstanden durch Eintheilung der Messröhre in Cubikcentimeter, aufgetragen. Bei der Ablesung werden nun die beiden gebogenen Glasröhrchen verbunden, und mit Hilfe der

Menisken einer in diese Röhre gegebenen Flüssigkeit kann man leicht und sicher gleichbezeichnete Theilstriche der beiden Röhren in die Horizontale bringen und durch Ablassen der Kalilauge aus dem Hahn der Regulirungsröhre bis zu gleichen Theilstrichen der Röhren eine sichere Ablesung des Gasvolums vornehmen.

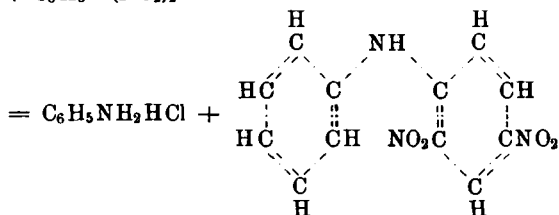
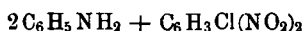
Aachen, den 22. Mai 1885.

295. Friedrich Jourdan: Neue Synthesen von Derivaten des Hydroacridins und Acridins.

[Mittheilung aus dem Privatlaboratorium des Verfassers in Mainz.]

(Eingegangen am 23. Mai.)

Bekanntlich kommt gewissen, im Kerne substituirten Nitro- und Halogennitroverbindungen der aromatischen Reihe die Fähigkeit zu, das Halogen oder die Nitrogruppe mit ausnehmender Leichtigkeit gegen andere Elemente oder Gruppen auszutauschen. Eingehender studirt wurde dieses Verhalten bereits bei den entsprechenden Benzolderivaten, und zwar hat es sich gezeigt, dass die Beweglichkeit des Halogens oder der Nitrogruppe im innigen Zusammenhange steht zu dem Vorhandensein einer weiteren, in der Orthostellung befindlichen Nitrogruppe. So reagirt z. B. das Chlordinitrobenzol der Stellung 1:2:4 leicht mit Aminen, z. B. Anilin nach folgender Gleichung:



unter Bildung eines nitrirten Diphenylamins. Ich habe nun diese Reaction auf Amidocarbonsäuren ausgedehnt, zunächst auf diejenigen der aromatischen Reihe, in welchen das Carboxyl zur Amidogruppe in der Orthostellung steht, wie Anthranilsäure und die Hübner'sche Metachlororthoamidobenzoësäure. Bringt man diese beiden Säuren unter geeigneten Bedingungen mit Chlordinitrobenzol zusammen, so gelangt man zu Körpern, welche sich auffassen lassen als Diphenyl-