

einem beträchtlichen Ueberschuss von Essig acetylirt. Sobald die Acetylirung beendet ist, fügt man die theoretische Menge von Salpetersäure (1.5 spez. Gew.), mit Eisessig verdünnt, allmählich zu der warmen Lösung des Acetnaphtalids und erwärmt das Gemenge, bis die Nitrirung vollendet ist. Die noch warme Lösung wird dann auf einmal in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß unter beständigem Umrühren geschüttet, wodurch die Dinitroverbindung als gelber krystallisirter Brei gefällt wird, welcher auf ein Filter geworfen und gut mit kaltem Wasser gewaschen wird. Um die Acetgruppe aus der Dinitroverbindung zu entfernen, wird die noch feuchte und breiige Masse unter Anwendung von kleinen Mengen zu jeder Operation mit starker englischer Schwefelsäure gemischt. Die beim Mischen der feuchten Paste mit der Säure entstehende Hitze ist im Allgemeinen zur Verseifung genügend, es mag aber vorthelhaft sein, stets zur Vervollständigung der Reaction noch zu erwärmen. Das Dinitronaphtylamin löst sich in der warmen Säure auf und lässt sich beim Eingießen in kaltes Wasser als ein orangerother Brei fällen. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen bis zur völligen Entfernung der Säure und dann, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an rohem Dinitronaphtylamin ist beinahe die theoretische und die Substanz nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein.

m-Nitrophenylazodimethylamidobenzol
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Diese Verbindung, welche von den Hrn. Staedel und Bauer im letzten Hefte der Berichte (XIX, 1954) beschrieben ist, habe ich bereits dargestellt und völlig erforscht. Sie ist unter dem Namen *m*-Nitrobenzolazodimethylanilin in einer in dem Journ. Chem. Soc. Trans. 1884, S. 120 erschienenen Abhandlung vor zwei Jahren beschrieben.

Finsbury Technical College, 20. August 1886.

568. Carl Heyer: Ueber Strontianhydrat.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten, Bd. XIX S. 1973 ff., hat Hr. Prof. Scheibler »Ueber das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockene Kohlensäure« einen Artikel veröffentlicht, in welchem er, gestützt auf eigene Analysen und auf Versuche des Hrn. Prof. Finkener behauptet:

- a) »Ein bestimmt charakterisiertes Strontiumdihydrat ($\text{SrO}, 2\text{H}_2\text{O}$) existirt als solches nicht, eine Strontiumwasserbindung von der procentischen Zusammensetzung eines Dihydrates ist vielmehr ein Monohydrat ($\text{SrO}, \text{H}_2\text{O}$), welchem ein wasserreicheres Hydrat (vielleicht $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$) beigemischt ist.«
- b) »Die Benutzung eines trockenen Kohlensäurestroms, um mit demselben das von den alkalischen Erden gebundene Wasser in der Wärme auszutreiben und die Erden selbst vollkommen in Carbonate umzuwandeln, ist als analytische Methode nicht zulässig.«

Unerfindlich ist zunächst, wie das Finkener'sche Gutachten die Richtigkeit dieser beiden Thesen beweisen soll. Hr. Prof. Finkener behauptet ausdrücklich nur:

»Nach den vorliegenden Versuchen wird das Strontiummonoxydhydrat von trockener Kohlensäure bei $20-140^\circ$ nicht zersetzt.«

Das ist vollkommen richtig, hat aber mit den hier vorliegenden Fragen gar nichts zu thun.

Zum Beweise, dass Strontiidihydrat nicht existirt, können die Finkener'schen Versuche nicht dienen, denn der einzige Versuch, aus Strontiumoxyd Hydrat darzustellen, wurde in der Weise geleitet, dass kein Dihydrat entstehen konnte. Hr. Prof. Finkener sagt darüber: »Zum Löschen des Oxydes wurde durch die Kugelhöhre bei $100-110^\circ$ Luft geleitet, welche bei 60° mit Wasserdampf gesättigt war.«

Bei $100-110^\circ$ kann aber kein Dihydrat entstehen; das Strontiidihydrat giebt bei 100° genau 1 Molekül Wasser ab, so konnte Hr. Prof. Finkener natürlich nur Strontiummonohydrat erhalten.

Ebenso ist die Unzulässigkeit der fraglichen Wasserbestimmungsmethode von Hrn. Prof. Finkener einzig und allein für Monohydrat bewiesen und behauptet worden. Damit ist aber keineswegs bewiesen, dass auch für Strontiidihydrat — oder wenn man einer vorgefassten Meinung nach dies als nicht existirend betrachtet, für ein »Hydratgemisch von der procentischen Zusammensetzung eines Dihydrates« — diese Wasserbestimmungsmethode unzulässig ist. Das Finkener'sche Gutachten hat also nicht die mindeste Beweiskraft für die Nichtexistenz des Strontiidihydrates und für die Unzulässigkeit der von Hrn. Dr. Degener und mir befolgten Wasserbestimmungsmethode für dieses Dihydrat.

Die Existenz des Strontiidihydrates $\text{SrO}, 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{SrO}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ als chemische Verbindung ist bereits anerkannt in nachstehender — seiner Zeit auch dem Kaiserlichen Patentamte angeführten — Stelle in Gmelin-Kraut's Handb. d. Chemie II, 319. »Die Krystalle verwittern unter denselben Umständen (im Vacuum oder an trockener

Luft) wie Barytkrystalle durch Verlust von 47.77 pCt. (Rechn. 47.69) oder 7 Atomen Wasser und lassen $\text{SrO}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$, welches bei 100° im Vacuum ¹⁾ noch 1 Atom Wasser verliert und bei schwachem Rothglühen zu Strontian wird.«

In der sich vor dem Kaiserlichen Patentamte abspielenden Streitsache handelte es sich jedoch hauptsächlich um folgende Fragen:

- a) Entsteht Strontiidihydrat oder Strontianmonohydrat, wenn Strontiumoxyd mit fein vertheiltem Wasser oder Wasserdampf behandelt wird?
- b) Ist die bei den für Dihydratbildung beigebrachten Analysen angewandte Methode der Wasserbestimmung unzulässig und damit die Beweiskraft der Analysen nichtig?

Die erste Frage ist von Hrn. Prof. Scheibler selbst zu Gunsten des Dihydrates entschieden worden, wie der in seinem Artikel S. 1979 beschriebene Versuch C beweist:

»Versuch C. 1.8979 g Aetzstrontium blieben vier Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur feuchter, kohlenstofffreier Luft ausgesetzt. Nach dieser Zeit war das Gewicht 2.5882 g, mithin war eine Wasseraufnahme von 0.6903 g eingetreten. 1 Molekül Aetzstrontium hatte also 2.0913 Moleküle aufgenommen.

Hr. Prof. Scheibler hat damit selbst unzweifelhaft bewiesen, dass nach der von mir zuerst gefundenen Methode aus Strontiumoxyd wirklich Strontiidihydrat gebildet wird.

Die beiden andern Lösversuche A und B, welche Hr. Prof. Scheibler noch ausgeführt hat, und bei denen 1.692 Moleküle und 1.578 Moleküle Wasser von 1 Molekül Strontian aufgenommen wurden, sind nicht maassgebend, weil bei diesen Versuchen überhaupt nicht mehr Wasser vorhanden war (»Nach zwei Tagen war das Wasser verdunstet und von dem Aetzstrontium aufgenommen«). Jedenfalls kann man aber auch aus diesen unvollkommenen Versuchen eher die Bildung von Dihydrat als von Monohydrat folgern.

Obleich aus dem Scheibler'schen Versuch C die Bildung von Strontiidihydrat deutlich genug hervorgeht und auch die Richtigkeit der von mir empfohlenen Wasserbestimmungsmethode für Strontiidihydrat bereits von Hrn. Dr. Degener (Deutsche Zuckerindustrie vom 17. Sept. 1886, S. 1581) nachgewiesen worden ist, gebe ich nachstehend noch einige von mir ausgeführte Versuche zur Klarstellung der von Hrn. Prof. Scheibler angefochtenen Thatsachen.

¹⁾ Auch bei 100° im trockenen Luftstrome.

Darstellung von reinem Strontiumoxyd aus Strontian non hydrat.

Versuch A. 10.158 g feuchte, aber sonst völlig reine Strontiankrystalle wurden allmählich zur hellen Rothgluth erhitzt; der Rückstand war weiss mit einem Stich ins Graue und wog 3.784 g. Zur Analyse wurde der gesammte Glührückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung zu 200 ccm aufgefüllt.

a) 50 ccm (entsprechend 0.946 g Glührückstand) ergaben 1.934 g SrN_2O_6 entsprechend 0.94568 g SrO .

b) 50 ccm lieferten 1.680 g SrSO_4 entsprechend 0.94695 g SrO .

Der Versuch beweist also, was durch sich widersprechende Angaben in der chemischen Literatur fraglich erschien, dass Strontian nonhydrat bei heller Rothglut das Wasser vollständig verliert und zu Strontian wird.

Darstellung von Strontiidihydrat aus Strontiumoxyd.

Versuch B. Aus Strontiankrystallen gewonnenes reines Strontiumoxyd wurde in einer Röhre durch Ueberleiten von mit Wasserdämpfen erfüllter Luft gelöscht und dann trockene Luft von gewöhnlicher Temperatur durch die Röhre geleitet. In dem auf diese Weise erhaltenen völlig weissen, krystallinischen Pulver wurde der Strontiangehalt bestimmt:

a) 1.380 g Substanz ergaben 2.088 g SrN_2O_6 entspr. 73.99 pCt. SrO ,

b) 1.256 g Substanz lieferten 1.650 g SrSO_4 entspr. 74.05 pCt. SrO .

Die Formel $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 74.17 pCt SrO .

Thatsächlich war also Strontiidihydrat beim Löschen des Oxydes in der beschriebenen Weise entstanden.

Untersuchung von Strontiidihydrat.

Zu den nachstehenden Analysen wurde ein vor geraumer Zeit in grösseren Mengen aus reinem Strontiumoxyd dargestelltes Strontiidihydrat benutzt, welches bereits bei der Herstellung und während der längeren Aufbewahrung durch öfteres Oeffnen der Flasche Kohlensäure angezogen hatte.

Versuch C. 5 g dieses Pulvers wurden mit kochendem kohlenstoffsaurem Wasser ausgelaugt, der unlösliche Rückstand betrug 0.1847 g = 3.694 pCt. SrCO_3 . Die Lösung wurde titirt, sie verbrauchte 92.6 ccm $\frac{1}{4}$ Normal-Salpetersäure, dies entspricht 72.15 pCt. SrO . Die titirte Lösung wurde ausserdem mit ätzammoniakhaltigem Ammoncarbonat gefällt und lieferte 5.1257 g SrCO_3 = 102.71 pCt. SrCO_3 = 72.05 pCt. SrO .

Das Pulver hatte also folgende Zusammensetzung:

72.05	pCt.	SrO
3.69	»	SrCO ₃
24.26	»	Wasser (aus der Differenz berechnet)
100.00.		

Zur Bildung von SrO 2 H₂O erfordern 72.05 SrO theoretisch 25.08 Wasser, gefunden als Differenz 24.26 Wasser.

Denkt man sich dieses Dihydratpulver mit Kohlensäure gesättigt, so würde man aus 100 Dihydrat nach Austreibung des Wassers erhalten

102.71	SrCO ₃	von 72.05 SrO
3.69	SrCO ₃	ursprünglich vorhanden
also 106.40 Carbonat nach Sättigung mit Kohlensäure.		

Behandlung von Strontiidihydrat mit trockener Kohlensäure.

Versuch D. In einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben wurden 1.2232 g Dihydrat mit vollkommen trockenem Kohlensäuregase, welches durch einen einfach durchbohrten, festschliessenden Kautschukstopfen mittelst Glasrohr eingeführt wurde und unter dem schwachen Drucke eines Kipp'schen Apparates stand, behandelt. Die Kohlensäure wurde begierig absorbirt, das Dihydratpulver erhitzte sich dabei stark und schwitzte Wassertropfen aus. Nach 1¹/₂ Stunden wurde Luft durch den Kolben geleitet und das Wasser durch Erhitzen des Kolbens ausgetrieben. Der trockene Rückstand wog 1.304 = 106.60 pCt. Carbonat, während er nach obiger Rechnung 106.40 pCt. hätte betragen müssen. Der Rückstand, mit Wasser gekocht, gab diesem keine mit Curcumapapier nachweisbare alkalische Reaction.

Aus diesem Versuch erhellt also unzweifelhaft, dass man Strontiidihydrat mittelst trockener Kohlensäure vollkommen in Strontiumcarbonat überführen kann.

Vergleichende Versuche mit Strontianmonohydrat (dargestellt durch Ueberleiten von trockener, Kohlensäurefreier Luft über auf 100° erhitztes Dihydrat) ergaben, dass Monohydrat nur Spuren von Kohlensäure absorbirt.

In dem Verhalten der beiden Hydrate gegen trockene Kohlensäure liegt also ein scharfer Unterschied zwischen Strontiidihydrat und Strontianmonohydrat.

Wasserbestimmung im Strontiidihydrat.

Mit dem Nachweis, dass Strontiidihydrat durch trockene Kohlensäure vollkommen in Carbonat übergeführt werden kann, ist die Richtigkeit der Wasserbestimmungsmethode bereits erwiesen, denn

Niemand wird bezweifeln, dass man aus dem dabei entstehenden feuchten Strontiumcarbonat bei 100—120° das Wasser vollkommen austreiben kann. Doch gebe ich, um die Richtigkeit der Methode auch ziffernmässig zu beweisen, noch einige Analysen, welche mit demselben Präparat, dessen Zusammensetzung aus Versuch C bekannt ist, ausgeführt wurden.

Die Wasserbestimmung wurde in der Weise bewirkt, dass die das Dihydratpulver enthaltende Kugelhöhre in einen Trockenschrank eingelegt wurde, wobei von der einen Seite das durch Schwefelsäure und mehrere Chlorcalciumcylinder geleitete Kohlensäuregas zugeführt wurde, während auf der anderen Seite ein Liebig'scher Kugelapparat mit concentrirter Schwefelsäure zur Aufnahme des aus dem Dihydrat ausgetriebenen Wassers angehängt war.

Versuch E. Angewandt 0.6460 g Dihydrat.

Das Kohlensäuregas wurde 5 Stunden lang in sehr langsamem Strome bei 26.5° C. über das Dihydrat geleitet, dann wurde rasch erhitzt bis auf 121.5° C., welche Temperatur 40 Minuten inne gehalten wurde. Dann wurde trockene Luft durchgeleitet, während der Schwefelsäureapparat durch ein Sandbad erwärmt wurde.

Der Inhalt der Kugelhöhre wog 0.688 g = 106.50 pCt. des angewandten Dihydrates, während dasselbe der Rechnung nach (siehe Versuch C) 106.40 pCt. Carbonat hätte ergeben sollen. Das Pulver erwies sich als reines Strontiumcarbonat; reagirte, mit heissem Wasser angerührt, gegen Curcumapapier nicht alkalisch.

Der Schwefelsäureapparat zeigte eine Gewichtszunahme von 0.158 g = 24.46 pCt. Wasser.

Versuch F. Angewandt 0.9795 g Dihydrat.

Die Kohlensäure wurde 50 Minuten bei 26.5° C. über das Dihydrat geleitet, dann wurde langsam innerhalb einer Stunde auf 119° C. erwärmt, welche Temperatur noch 30 Minuten constant erhalten wurde, während die Kohlensäure durch trockene Luft ersetzt wurde, welche diesmal ohne Erwärmen des Schwefelsäureapparates durchgeleitet wurde. Es ergab sich, dass 15 Minuten langes Durchleiten von Luft vollkommen genügt, um das Kohlensäuregas aus dem Schwefelsäureapparat vollständig auszutreiben.

Das Kugelrohr enthielt 1.0430 g = 106.48 pCt. vollkommen neutrales Strontiumcarbonat. (Rechn. 106.40.)

Der Schwefelsäureapparat ergab eine Gewichtszunahme von 0.239 g = 24.40 pCt. Wasser.

Für das etwas carbonathaltige Strontiidihydrat war soweit als Wassergehalt ermittelt worden:

Nach Versuch C, aus der Differenz berechnet . . .	24.26 pCt. Wasser.
Nach Versuch E, durch directe Bestimmung . . .	24.46 pCt. Wasser.
Nach Versuch F, > > > . . .	24.40 pCt. Wasser.

Die vorhandenen Versuche beweisen, dass man durch Ueberleiten von trockener Kohlensäure über Strontian-dihydrat und Erhitzen des dadurch gebildeten Strontium-carbonates auf 120° C. den Wassergehalt des Strontian-dihydrates äusserst genau und zuverlässig bestimmen kann.

Auch dürfte durch Obiges zur Genüge bewiesen sein, dass auf dem beschriebenen Wege wirklich Strontian-dihydrat aus Strontiumoxyd entsteht und dass dieses Dihydrat kein zufälliges Hydratgemisch von wechselnder Zusammen-setzung, sondern eine wohl charakterisirte chemische Ver-bindung ist.

569. A. Bernthsen: Zur Constitution der Safranine*).

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zum Schluss der vorigen Mittheilung¹⁾ ist darauf hingewiesen worden, dass die Safranine mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit — wie die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe — Derivate des Phenazins,

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$, sind. Es spricht hierfür die sehr grosse Aehnlich-

keit der beiden Farbstoffklassen mit einander, sowohl in den chemischen wie physikalischen Erscheinungen (Fluorescenz, Farbe), als auch in der gleichartigen technischen Verwendbarkeit.

Die Constitution der Safranine wird daher bald mit voller Klarheit erschlossen sein. Bereits jetzt erscheint eine Formel für das Phenosafranin besonders beachtenswerth, nach welcher seine Leuko-verbinding ein Diamidoderivat des in einer Imidgruppe phenylirten

Hydrophenazins, $C_6H_4 \begin{array}{c} NH \\ | \\ N(C_6H_5) \end{array} C_6H_4$, ist.

Ich habe meine diesbezüglichen Anschauungen am 20. April d. J. in einem Aufsätze: »Zur Frage nach der Constitution der Safranine und verwandter Farbstoffe« in den Verhandlungen des Naturhist.-Med.

* Die Redaction hat zur Veröffentlichung dieser theilweise bereits in einer andern Zeitschrift erschienenen Mittheilung die Genehmigung der Publications-Commission eingeholt; der Abdruck des Aufsatzes ist dadurch verzögert worden.
Die Redaction.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2607.