

Beweise hierfür möchte ich nur erwähnen, dass die dunkel braungelbe Farbenbrühe, die entsteht, wenn 100 ccm alkalisch gemachter Pferdeharn mit etwa 1 g Diazobenzolschwefelsäure vermischt werden, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Stande ist, 2 g Wolle seifenecht braungelb zu färben, ohne dass sie dadurch auch nur annähernd erschöpft würde.

Ich bemerke noch, dass zuckerhaltige Substanzen, selbst wenn sie in einem Wasser in verhältnissmässig grosser Quantität vorhanden sind, nicht, oder nur sehr unbestimmt durch obige Prüfung nachgewiesen werden können. So erlitt z. B. destillirtes Wasser, das in 1 Liter 0.5 g Traubenzucker enthielt, durch Zusatz der Diazobenzolschwefelsäurelösung anfänglich durchaus keine Veränderung, und erst nach etwa 15 Minuten konnte eine schwache Gelbfärbung bemerkt werden. Ferner zeigte es sich auch, dass 6 pCt. Traubenzucker enthaltender diabetischer Harn, nach genügender Verdünnung mit Wasser, viel weniger intensiv gelb gefärbt wurde, als die gleiche Menge normaler Menschenharn. Es könnte scheinen, als wenn diese That-sachen im Widerspruche ständen mit den Beobachtungen von F. Penzoldt und E. Fischer, welche die Diazobenzolschwefelsäure sogar als ein sehr empfindliches Mittel zur Erkennung von Traubenzucker empfohlen haben ¹⁾, was jedoch nicht der Fall ist, indem aus den Angaben dieser Chemiker selbst klar hervorgeht, dass ihre Zuckerprobe nur dann zu guten Resultaten zu führen vermag, wenn bei ihr die Diazobenzolschwefelsäure gleichzeitig in Gemeinschaft mit einem Reductionsmittel, wie Natriumamalgam, zur Verwendung kommt. In der That beruht dieselbe auf ganz verschiedenen chemischen Prozessen.

335. Christian Göttig: Ueber ein Aetzkali-Methylalkoholat, welches sich auf der Wasseroberfläche bewegt.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Durch Eindampfen einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol auf gewisse Concentration, oder durch freiwilliges Verdampfenlassen einer solchen unter dem Recipienten der Luftpumpe resp. im Exsiccator über Schwefelsäure erhält man einen dickflüssigen Brei aus meist grossen, elastischen Tafeln bestehend, deren Zusammensetzung der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 657.

Formel $3\text{KHO} + 5\text{CH}_4\text{O}$ entspricht und die, auf Wasser geworfen, sich bis zur Auflösung und Zersetzung in Folge einer Aenderung der Capillaritätsconstante sehr schnell auf dessen Oberfläche bewegen.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine möglichst kohlen-säure- und wasserfreie methylalkoholische Kalilösung in der Weise hergestellt, dass zerkleinerte Aetzkalistücke mit reinem Methylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt wurden unter Benutzung eines Rückfluss-kühlers, dessen Rohr mit einem Aetzkali und Chlorcalcium enthaltenden Absorptionsapparat in Verbindung stand. Nach längerem Erhitzen und nach dem Absetzenlassen wurde die klare überstehende Lauge ohne Filtration abgossen und daraus nach zwei Methoden folgender-maassen das Alkoholat dargestellt:

a) Die Lösung, deren specifisches Gewicht etwas variierte, wurde im Luftbade langsam eingedampft in einem mit Thermometer versehenen Gefäss, dessen Abzugsrohr durch geeignete Vorrichtungen gegen äussere Einflüsse geschützt war. Nachdem der Siedepunkt der eindampfenden Lösung auf etwa $100\text{--}105^\circ\text{C}$. gestiegen war, liess ich das Luftbad und damit auch die Lösung langsam erkalten. Bei ca. 40°C . begann meistens die Krystallisation, worauf die ganze Lösung allmählich zu einem mehr oder weniger steifen Brei von krystallinischer Structur erstarrte. Die Krystalle bestanden aus sehr dünnen Blättchen, die auch durch ihre bedeutende Grösse und Elasticität sehr charakteristisch hervortraten. — Diese Gebilde wurden zwischen Fliesspapier schnell getrocknet und dann analysirt. — Die Untersuchung wurde in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie ich dies früher¹⁾ bei der analog entstehenden Natriumverbindung beschrieben habe, nur mit dem Unterschiede, dass ich mich bei den Verbrennungen zum Theil des chromsauren Bleis anstatt des Kupferoxyds bediente. — Die angeführten Resultate der Kalibestimmungen sind immer arithmetische Mittel der Ergebnisse zweier gleichzeitig ausgeführten Analysen.

Es ergaben sich hierbei folgende Zahlen:

Berechnet nach der Formel	
$3\text{KHO} + 5\text{CH}_4\text{O}$	
K	35.68 pCt.
C	18.29 »
H ²⁾	7.01 »
CH ₄ O	48.78 »
C O ₂	0.00 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 561.

²⁾ Bei der Berechnung ist der gesammte Wasserstoff berücksichtigt, weil auch das an Kalium gebundene Hydroxyl bei der theilweisen Carbonatbildung zum Theil in Wasser übergeht.

	Gefunden					
	I. ¹⁾	II.	III.	IV.	V.	VI.
K	35.92	35.58	34.91	35.58	35.88	34.86 pCt.
C	—	17.36	—	17.32	—	»
H	—	7.22	—	7.21	—	»
CH ₄ O	—	—	—	—	—	»
CO ₂	—	0.19	—	0.08	—	»

Aus diesen Resultaten wird ersichtlich, dass der Kohlenstoffgehalt im Vergleich zur Theorie durchweg zu niedrig, der Wasserstoffgehalt aber zu hoch gefunden wurde, namentlich wenn in Betracht gezogen wird, dass nicht aller an Kalium als Hydroxyl gebundene Wasserstoff bei der Verbrennung in Wasser übergeführt wird, sondern dass dies nur insoweit stattfindet, als das bei der Erhitzung zunächst zurückbleibende Aetzkali in kohlenensaures Kali verwandelt wird.

Eine Erklärung für die zuerst erwähnte Differenz dürfte u. a. darin zu suchen sein, dass sich ein Theil der bei der Elementaranalyse in einer Silberöhre erhitzten Substanz, nach Abgabe des Krystallalkohols, aus derselben verflüchtigte und innerhalb der Zwischenräume des Kupferoxyds resp. Bleichromats mit eventuell noch in der Röhre vorhandener Kohlensäure verbinden kann. Es liegt auf der Hand, dass, in der Voraussetzung solcher Eventualität, bei der Kohlensäurenachbestimmung aus der Silberöhre mittelst Schwefelsäure ein etwas zu geringer Kohlenstoffgehalt gefunden werden muss. Was die Resultate bezüglich des Wasserstoffs betrifft, so erklärt sich der Zuvielgehalt daraus, dass die Substanz geneigt ist, Wasser festzuhalten, welches trotz aller Vorsicht nicht ganz fern gehalten werden kann und welches, wie es scheint, in geringen Mengen eventuell auch als Constitutionswasser neben dem Methylalkohol in der Verbindung enthalten ist.

Die Bestätigung dieser Annahme ergibt sich aus folgendem Versuch:

Der von der Substanz unter Feuchtigkeitsabschluss destillirte Methylalkohol wurde unter Anwendung eines Normalthermometers der fractionirten Destillation unterworfen, wobei er zwischen 65 und 67° C. überging, während der genau in derselben Weise destillirte Methylalkohol schon bei 64,5° C. zu sieden begann.

b) Die methylalkoholische Kalilösung wurde im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure, auch unter dem Recipienten einer Luftpumpe, der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich in 5 bis 8 Tagen feste Substanz absetzte, die aus kleinen Krystallen bestand, welche getrocknet und analysirt wurden. Die Resultate der Analysen decken sich ziemlich mit denjenigen, welche für die durch Eindampfen gewonnene Substanz oben angegeben worden sind.

¹⁾ Die Lauge war bis zum Siedepunkt 123° C. eingedampft.

Berechnet nach der Formel $3\text{KHO} + 5\text{CH}_4\text{O}$					
K			35.68	pCt.	
C			18.29	»	
H			7.01	»	
CH_4O			48.78	»	
CO_2			0.00	»	
		Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.	V.
K	34.88	35.35	35.52	34.82	35.12 pCt.
C	17.33	—	17.19	—	— »
H	6.99	—	7.26	—	— »
CH_4O	—	—	—	—	— »
CO_2	0.11	—	—	—	— »

Ueber die Ausführung dieser Bestimmungen und die Resultate der Analysen ist dasselbe wie oben zu bemerken.

Das Aetzkali-Methylalkoholat ist in frischem Zustande eine durchsichtige, in mehr oder weniger grossen elastischen Tafeln krystallisirende, bei etwa 110°C . schmelzende Substanz, deren Dichtigkeit wenig grösser ist, als diejenige des Wassers, und die sich auf der Oberfläche desselben unter Zersetzung und Auflösung heftig bewegt. Im Exsiccator über Schwefelsäure giebt das Alkoholat allmählich einen grösseren Theil des gebundenen Methylalkohols ab, wobei der Habitus sich ändert, indem die Substanz sich aufbläht und undurchsichtig wird, ohne jedoch die oben erwähnte Eigenschaft bei Berührung mit Wasser ganz zu verlieren.

Berlin, den 28. Mai 1888.

336. Nicolaus Zelinsky: Ueber $\beta\beta$ -Thioxen und Tetramethylthiophen.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Mit dem Studium der Isomerieverhältnisse der Thiophendicarbonsäuren beschäftigt, war es mir sehr wünschenswerth, ein $\beta\beta$ -Thioxen darzustellen, durch dessen Oxydation ich zu einer neuen, d. h. zweiten Orthothiophendicarbonsäure zu gelangen hoffte. Die werthvollen Untersuchungen Volhard's und Erdmann's¹⁾ haben gezeigt, dass

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 454.