

Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid und der unverkennbare Cyanatgeruch die beginnende Reaction an.

Nach 8 stündigem Erhitzen wird die Flüssigkeit aus dem Reactionskolben abdestillirt und der Fractionirung unterworfen. Der bis 170° übergehende Theil ist reines Phenylcyanat und beträgt circa 10 g, also 20 pCt. der theoretischen Ausbeute; der übrige Theil des Destillates besteht aus unangegriffenem Phenylsenföf.

Die Möglichkeit der Erzielung einer besseren Ausbeute scheidert an der Eigenschaft des erhitzten Schwefelquecksilbers, zusammenzubacken und unverändertes Oxyd einzuschliessen, welches dadurch der Wirkung des Senföles entgeht.

Diesen Schwierigkeiten könnte vielleicht durch geeignete Vorrichtungen begegnet werden, welche eine fortwährende Bewegung des Reactionskolbens während des Erhitzens ermöglichen.

Bei Anwendung grösserer Mengen Quecksilberoxyd wird auffallender Weise die Ausbeute verringert, und bei höheren Temperaturen bildet sich gar kein Cyanat.

So erhielten wir bei 8stündigem Erhitzen von 25 g Phenylsenföf (1 Mol.) mit 80 g Quecksilberoxyd (2 Mol.) auf 220° unter guter Rückflusskühlung eine geruchlose, trockene, schwarze Masse, aus welcher sich durch Alkohol ein prachtvoll blauer, schwefelhaltiger Farbstoff ausziehen lässt, über den wir später berichten werden.

Versuche zur Darstellung anderer Cyanate aus Tolyf-, Naphtyl- und namentlich Allylsenföf sind bereits im Gange.

Berlin, im Mai 1890. Dr. Kühn's Laboratorium.

236. F. W. Clarke und E. A. Schneider: Ueber die chemische Constitution des Talks.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Laufe der letzten fünf Jahre ist eine Reihe von Untersuchungen über die chemische Structur verschiedener Silicate aus dem Laboratorium des United States Geological Survey in Washington hervorgegangen. Bis jetzt wurden Schlüsse auf die chemische Constitution der untersuchten Mineralien aus sorgfältigen vergleichenden Analysen, aus gemeinschaftlichen Vorkommnissen und endlich aus ihren Verwitterungsproducten gezogen.

Im Folgenden geben wir eine vorläufige Notiz über eine neue Richtung, die wir bei unseren Untersuchungen eingeschlagen haben,

und zwar mit gutem Erfolge. — Bis jetzt sind sechszehn Magnesia-silicate, bestehend aus Serpentin, Chloriten, Glimmern und Vermiculiten, ausserdem Talk und Olivin einem sorgfältigen Studium unterworfen worden.

Die Untersuchungsmethode bestand wesentlich in folgenden Operationen: Erstlich wurde jedes Mineral in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes auf ungefähr 400° erhitzt (Temperaturmessung mittelst Schmelzpunkt von Salzen, die in Capillarröhren eingeschlossen waren), bis sein Gewicht constant blieb; die Einwirkung, welche stattgefunden hatte, wurde quantitativ verfolgt. Sodann wurde die Einwirkung wässriger Chlorwasserstoffsäure sowohl auf die frischen als auch auf die stark geglühten Mineralien beobachtet. Endlich wurden die Temperaturen, bei welchen das Wasser entweicht, sorgfältig bestimmt und die Spaltung des Moleküls beim Erhitzen, so weit als thunlich, verfolgt.

Die Art und Weise unseres Verfahrens wird sich wohl am besten an einem concreten Beispiel erläutern lassen. Es sind als Ausdruck für die Constitution des Talks zwei Formeln vorgeschlagen worden. Gewöhnlich wird Talk als ein saures Metasilicat, $H_2Mg_3(SiO_3)_4$, angesehen. Neuerdings hat jedoch Groth vorgeschlagen, dieses Silicat als ein basisches Pyrosilicat, $Mg(Si_2O_5)_2(MgOH)_2$, welches von der Säure $H_2Si_2O_5$ abzuleiten ist, zu betrachten.

Der Talk, den wir speciell studirt haben, ist ein schön blätteriges, apfelgrünes Mineral, welches von Hunters Mill, Fairfax County, Virginia stammte. Die Analyse des lufttrockenen Materials gab folgende Resultate:

| | |
|-------------------------|-------------------|
| SiO_2 | 62.27 pCt. |
| Al_2O_3 | 0.15 » |
| Fe_2O_3 | 0.95 » |
| MgO | 30.95 » |
| FeO | 0.85 » |
| MnO | Spur |
| H_2O (105°) | 0.07 pCt. |
| Glühverlust | 4.84 » |
| | <hr/> 100.08 pCt. |

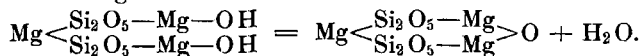
Diese analytischen Daten stimmen genau auf die normale Formel $H_2Mg_3Si_4O_{12}$. Bloss 0.06 pCt. Wasser entwichen bei 250—300°; der Rest des Wassers nur bei Rothgluth. — Eine abgewogene Menge des Minerals wurde im Platinschiffchen einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes bei 383—412° ausgesetzt; von Zeit zu Zeit wurde dieselbe gewogen, bis das Gewicht constant blieb; dieses trat nach 15stündigem Erhitzen ein. — Die Gewichtsänderung war kaum merklich. Nachdem der Inhalt des Platinschiffchens mit Wasser, welches

mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuert war (um etwa gebildetes Magnesiumoxychlorid zu zerstören) ausgelaugt worden war, wurde gefunden, dass nur 0.23 pCt. Magnesia in Chlorid übergeführt worden waren, während im Serpentin mehr als 16 pCt. und im Ripidolith fast 14 pCt. Magnesia bei derselben Behandlung in Chlorid übergegangen waren.

Olivin verhielt sich wie Talk gegenüber trockenem Chlorwasserstoff; er wurde nur ganz oberflächlich angegriffen. Andererseits wurden alle diese Mineralien mit Ausnahme des Talks leicht von wässriger Chlorwasserstoffsäure zersetzt; bloß Talk wurde so gut wie garnicht von wässriger Chlorwasserstoffsäure angegriffen. So wurde z. B. Talk 32 Tage auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.12 digerirt, wobei nur 4 pCt. Magnesia als Magnesiumchlorid in Lösung gingen; kürzere Digestion übte gar keine Einwirkung aus.

Diese Widerstandsfähigkeit des Talk's gegenüber Salzsäure ist ein gewichtiges Argument gegen die Annahme der basischen Pyrosilicatformel. Im Allgemeinen sind die Mineralien, welche die —Mg—OH— Gruppe enthalten, leicht durch Salzsäure zersetzbar; auch zeigen die von uns gefundenen Thatsachen, welche an andern Orte ausführlich dargelegt werden sollen, dass derjenige Theil der Magnesia, welcher durch trocknen Chlorwasserstoff bei ungefähr 400° in Magnesiumchlorid übergeführt wird, dieser Atomgruppe entspricht. Wenn also die Gruppe —Mg—OH— im Talk vorhanden wäre, so müsste sie vollkommen durch trocknen Chlorwasserstoff bei 400° in Magnesiumchlorid übergeführt worden sein. Dieses Argument spricht also gegen die Annahme der Groth'schen Formel, wenngleich die Beweisführung noch nicht als vollkommen abgeschlossen angesehen werden kann.

Versuche in anderer Richtung haben unserer Annahme eine neue Stütze verliehen. Wenn die Groth'sche Formel der richtige Ausdruck für die Constitution des Talks ist, so sollte das Talkmolekül keine Spaltung durch Wasserverlust erleiden, sondern sich gemäss den weiter unten folgenden Formelbildern verhalten:



Andererseits sollte sich ein saures Metasilicat $\text{H}_2 \text{Mg}_3 (\text{SiO}_3)_4$ beim Glühen in $\text{H}_2 \text{O} + \text{SiO}_2 + 3 \text{MgSiO}_3$ spalten; in anderen Worten, der vierte Theil der gesammten Kieselsäure sollte frei werden. Dieses ist auch in der That der Fall. Eine Quantität Talk wurde kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) über dem Gebläse erhitzt; das calcinirte Product wurde sodann mit Soda gekocht. 15.36 pCt. Kieselsäure gingen in Lösung, während die Theorie für den vierten Theil der gesammten Kieselsäure 15.57 pCt. verlangt. — Zur Controle wurde nicht ge-glüheter frischer Talk mit Sodalösung gekocht; so gut wie keine Kieselsäure ging in Lösung.

Wurde Talk eine längere Zeit, als die oben angegebene gegläht, so ging weniger Kieselsäure beim Auskochen mit Soda in Lösung; der Grund hierfür ist in dem Umstand zu suchen, dass die lösliche Modification der Kieselsäure durch längeres Glühen wieder unlöslich wird.

Zwei wesentliche Thatsachen sind mithin festgestellt worden: einerseits die Stabilität des Talks gegenüber Salzsäure, andererseits seine Spaltung beim Glühen unter Freiwerden von Kieselsäure.

Diese Thatsachen sind mithin mit der Metasilicatformel und keiner anderen vereinbar.

Die Untersuchung der anderen oben erwähnten Magnesiasilicate ist nach derselben Methode betrieben worden und im Wesentlichen vollendet. Die Resultate sollen demnächst veröffentlicht werden. Es ist unsere Absicht, dieselbe Methode der Untersuchung auf die Gruppe der Zeolithe auszudehnen, und wir hoffen, dass uns dieses Feld noch für einige Zeit überlassen bleibt.

Washington D. C., May 16. 1890.

Laboratory U. S. Geological Survey.

237. Otto Kym: Ueber das β -Dinaphtylharnstoffchlorid und den β -Tetranaphtylharnstoff.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Vor ein paar Monaten habe ich mitgetheilt, dass das β -Dinaphtylharnstoffchlorid aus dem β -Dinaphtylamin und Phosgen in Toluollösung am besten bei 150—160° dargestellt werde¹⁾.

Die HH. B. Kühn und N. Landau²⁾ gaben bald darauf an: eine Reaction habe schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Sie nehmen 20 g β -Dinaphtylamin, gelöst in 600 g Benzol, setzen dazu 40 g 20 proc. toluolische Phosgenlösung — und scheint die Reaction, soweit ihre Angaben schliessen lassen, nach 2 Stunden beendigt zu sein.

Die dem β -Dinaphtylamin für die gewöhnliche Temperatur zugeschriebene Löslichkeit in Benzol (1 Thl. in 30 Thl. Benzol) war für mich, nach dem Gesamteindruck mannigfacher Erfahrung, eine unerwartet hohe. Dies gab den Anlass zu ein paar quantitativen Ermittlungen.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 427.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 811.