

gründen, wenn letztere wirklich substituirte Hexamethylenderivate vorstellen und mit hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen identisch sein sollten. Diese Meinung ist bekanntlich zuerst von Beilstein und Kurbatow ausgesprochen worden und später von Markownikow getheilt.

Die Untersuchung der substituirten Adipinsäuren und Pimelinsäuren auf ihren Uebergang in cyclische Grenzkohlenwasserstoffe (Naphtene) wird von mir fortgesetzt.

Chemisches Universitätslaboratorium Moskau, März 1895.

161. F. W. Küster: Ueber die blaue Jodstärke und die blaue Jodcholalsäure.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Fr. Mylius.)

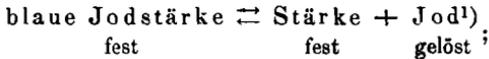
Vor Kurzem habe ich nachgewiesen¹⁾, dass in der Jodstärke das titrirbare Jod zu der Stärke in keinem constanten Verhältniss steht, sondern dass sich der Jodgehalt der blauen Substanz ganz stetig mit der Concentration des Jods in der zur Darstellung benutzten Jodlösung ändert. Diese Thatsache, besonders aber eine über das ganze gewaltige, zur Untersuchung gelangte Concentrationsgebiet bestehende Gesetzmässigkeit bezüglich der Vertheilung des Jods in der Jodstärke selbst und in der Flüssigkeit, mit welcher die Jodstärke im Gleichgewicht steht, zwangen mich, der Jodstärke das Recht, als chemische Verbindung zu gelten, abzuspochen und sie für eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke zu erklären.

Wenn nun auch Mylius in einer im letzten Heft dieser Berichte (S. 386—390) erschienenen Publication das Ueberzeugende meiner Versuchsreihen ausdrücklich anerkennt, so hält er die Anschauung doch auch für berechtigt, dass die von mir untersuchte »Jodstärke« nicht einheitlich war, sondern dass sie aus der eigentlichen, blauen Jodstärke bestand, welcher wechselnde Mengen reiner Stärke resp. einer jodreichen, braunen Jodstärke beigemischt waren.

Dieser Ausweg, den ja auch Rouvier durch Annahme von vier verschiedenen Jodstärken betreten hat, würde nun allerdings die Schwankungen im Jodgehalt erklären; aber ich kann mich dieser Anschauung doch nicht anschliessen, denn sie geräth in Widerstreit mit dem Guldberg-Waage'schen Satz, dass die wirksame Menge fester Stoffe constant ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 366—379.

Wie auch Mylius annimmt, sind die beiden Jodstärken feste, sich dissociirende Substanzen, die bei der Dissociation ein festes und ein gelöstes Product ausgeben, z. B.



es müsste deshalb für jedes dieser Dissociationsgebiete nach dem Guldberg-Waage'schen Satz die Concentration des gelösten Dissociationsproductes, des Jodes resp. Jodjodkaliums, constant sein. Das ist aber nicht der Fall, denn der Gehalt des titrirbaren Jodes ändert sich in der festen Substanz und in der Lösung gleichzeitig und ganz stetig.

Die Thatsachen zwingen demnach unbedingt zu der Auffassung: Die Jodstärke ist keine chemische Verbindung, aber auch kein Gemenge verschiedener Verbindungen, sondern eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke.

Anders bei der Jodcholalsäure. Hier bin ich mit Mylius einig in der Ansicht, dass die Jodcholalsäure eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_{24}H_{40}O_5J)_4KJ + nH_2O$ ist. Diese Substanz ist ebenfalls dissociirbar, gerade wie die blaue Jodstärke, und sie giebt auch, gerade wie diese, ein festes und ein gelöstes Dissociationsproduct, und die Concentration dieses letzteren ist während des ganzen Dissociationsverlaufes constant²⁾, wie es das Guldberg-Waage'sche Gesetz verlangt. Ich habe aber auch nachgewiesen, dass sich in dieser Verbindung das Jodjodkalium gerade so verhält, wie Krystallwasser, Krystallalkohol oder dergleichen: der krystallisirte Zustand ist Vorbedingung für die Existenz dieser Verbindung, sie ist eine Krystallstrukturverbindung. Wird die Krystallstruktur zerstört, z. B. durch Auflösen, so bestehen die Componenten neben einander in der Lösung.

Mylius hat nun auch noch die Existenz einer braunen, jodreicheren Jodcholalsäure nachgewiesen. Ich habe gar keinen Grund, an der Existenz dieser Verbindung zu zweifeln. Aber eine Annahme, die Mylius macht, scheint mir nicht zulässig zu sein, dass nämlich in Lösungen mit wechselndem Gehalt an Jodjodkalium die blaue und die braune Jodcholalsäure sollten neben einander vorkommen können. Das ist aus den oben bei der Jodstärke entwickelten Gründen unmöglich. So lange die blaue und braune Jodcholalsäure neben einander bestehen, gleichgiltig in welchen Mengenverhältnissen, muss die Concentration der überstehenden Flüssigkeit in Bezug auf freies Jod ungeändert bleiben (Jodkalium war stets in gewissem Ueberschuss

¹⁾ resp. Jodjodkalium; Jodkalium ist stets in grossem Ueberschuss vorhanden.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 156—163 (1895).

vorhanden). Ich muss deshalb bei meiner Ansicht stehen bleiben, dass die geringe Gelbfärbung, welche Cholalsäure schon durch sehr verdünnte Jodlösungen erfährt, nicht auf die Entstehung geringer Mengen der braunen Jodcholalsäure zurückzuführen ist, sondern dass hier eine Adsorptionserscheinung vorliegt, die ja gerade bei Jod ganz und gar nichts Auffälliges ist, wie noch vor Kurzem die Untersuchungen von G. C. Schmidt¹⁾ gezeigt haben.

Gelegentlich der Besprechung meiner Untersuchung über die Jodcholalsäure machte der Referent der »Chem. Centr.« (1895 I. 656) die Bemerkung, es bliebe die noch sehr wahrscheinliche Möglichkeit, dass die Jodcholalsäure in theilweise dissociirtem Zustande in der alkoholischen Lösung bestehe und dass das Jod, welches an dem Gleichgewicht zwischen Alkohol und Schwefelkohlenstoff nicht theilnimmt, als undissociirte Jodcholalsäure in der Lösung existire. Der Herr Referent hat wohl die Spalte 9 der Versuchsreihe 2 übersehen, welche dieser Möglichkeit wegen in die Tabelle aufgenommen wurde; die Constanz der Werthe dieser Spalte spricht gegen das Vorkommen nachweisbarer Mengen Jodcholalsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung.

162. Alexander Meyenberg: Ueber die Condensation von Malonester mit Aceton.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Kommenos²⁾ giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, Aceton und Malonsäure mit einander zu condensiren, während das Condensationsmittel, Eisessig, bei Anwendung von Aldehyden gute Dienste leistet. Michael³⁾ versuchte, Ketone auf Natriummalonester einwirken zu lassen, und erhielt krystallisirte Körper, über deren Natur bisher sich keine näheren Angaben finden.

Ich habe versucht, die Methode, welche Claisen⁴⁾ bei der Herstellung von Alkylidenmalonestern mit Erfolg anwandte, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge eines Aldehyds und Malonester, auch mit einem Keton zu erproben, und erhielt bei der Condensation von Aceton und Malonester einen Ester, welcher aus gleichen Molekülen des Ausgangsmaterials unter Austritt von Wasser entsteht.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 56—64 (1894).

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 168.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 56.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 218, 121.