



sich mit dem noch vorhandenen Diamidostilbenmonochlorhydrat in Anilin und Bichlorhydrat umsetzt, so bleibt die ursprünglich angewandte Menge Bichlorhydrat in der Retorte zurück und zwar vollkommen rein, ohne jede Spur eines Nebenproductes, während der als freie Base angewandte Antheil sich ganz glatt in Indol und Anilin zerlegt. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und die mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Dampf destillirt, wobei das Indol rasch in grossen Blättern vom Schmelzpunkt 52° übergeht, welche alle charakteristischen Indolreactionen zeigen. Ausbeute 96 pCt. der Theorie, ungerechnet den Antheil, welcher sich dem überdestillirten Wasser mit Aether entziehen lässt. Im Destillationsrückstand ist das Anilin leicht nachweisbar.

Die Mischung von Diamidostilben und salzsaurem Salz braucht nicht molecular zu sein. Da ja sämtliches Chlorhydrat zurückbleibt, genügt eine geringe Quantität desselben zur Ueberführung grösserer Mengen Base in die Reactionsproducte. Die praktische Ausführung jedoch leidet an dem Uebelstand, dass die Masse dann schmilzt und das Indol durch die innigere Berührung mit dem Salz zum Theil verharzt wird.

Das cis-Diamidostilben liefert ebenfalls reichlich Indol, doch konnte wegen Materialmangel die Reaction nicht quantitativ verfolgt werden.

Wir beabsichtigen, die eben beschriebene Reaction auch auf analoge Verbindungen auszudehnen.

288. Carl Friedheim und Paul Michaelis: Ueber die Trennung des Arsens von anderen Elementen mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure¹⁾.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die von Schneider²⁾ und fast gleichzeitig von Fyfe³⁾ vorgeschlagene, vielfach geprüfte und abgeänderte⁴⁾ Methode, das Arsen von anderen Körpern mittels Chlorwasserstoffsäure oder Natriumchlorid und Schwefelsäure als flüchtiges Trichlorid zu scheiden, ist

¹⁾ Vergl. Paul Michaelis, Dissertation, Berlin 1894.

²⁾ Pogg. Ann. 85, 433. ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 55, 103.

⁴⁾ z. B. van Kerkhoff, Journ. f. prakt. Chem. 56, 395; Penny und Wallace, Journ. f. prakt. Chem. 58, 498.

von E. Fischer¹⁾ dadurch zu einer viel brauchbareren und allgemeiner anwendbaren umgestaltet worden, dass die Destillation unter gewissen Bedingungen nach Zusatz von Ferrochlorid und Chlorwasserstoffsäure bewirkt wird. Hufschmidt²⁾, sowie Classen und Ludwig³⁾ beschleunigten dann durch Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ausserordentlich das Austreiben des Arsens.

Wird diese Methode zur Trennung des Arsens von anderen, aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen angewendet, so bietet die Gegenwart des Ferrichlorids höchstens den Nachtheil dar, dass sich der Fällung der Sulfide Schwefel beimengt, sind dagegen Nickel, Kobalt und andere Elemente der Ammoniumsulfidgruppe zugegen, so wird deren Bestimmung in derselben Probe sehr erschwert, die des Eisens sogar unmöglich.

Auch bei der Trennung des Arsens von Wolfram, Vanadin und Molybdän, mit denen zusammen es sich in zahlreichen sog. complexen Verbindungen findet, würde die besprochene Methode so gut wie unanwendbar sein: Wolframsäure würde sich zum Theil schon bei der Destillation abscheiden und dadurch störend wirken, andererseits aber infolge der Gegenwart der grossen Menge von Ferrochlorid kaum durch Eindampfen auszufällen sein, die Bestimmung des Vanadins durch Fällern mit Mercuronitrat würde durch das mitfallende Mercurchlorid erschwert werden, und Molybdän wäre erst vom Eisen durch Ammoniumsulfid zu trennen, was weder genau noch bequem ist.

In fast allen diesen und zahlreichen anderen Fällen empfiehlt es sich, wie wir gefunden haben, das Ferrochlorid durch Methylalkohol zu ersetzen, weil derselbe nach der Destillation keine feuerbeständigen Körper sondern höchstens etwas leicht abzufiltrierende oder fortzuflühende Kohle zurücklässt.

1. Verhalten der Arsensäure gegen Methylalkohol und gasförmige Chlorwasserstoffsäure. Arbeitsmethode.

Die Arsensäure wird bei der Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure nicht als solche esterificirt, sondern zu Arsen-trioxyd reducirt, welches sich dann in Form seines Esters zu verflüchtigen scheint, wofür der Umstand spricht, dass ein wasserfreies Destillat durch Schwefelwasserstoff nicht, wohl aber dann gefällt wird, wenn vorher durch Wasserzusatz eine Zersetzung eingeleitet wird.

Erwärmt man die methylalkoholische mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung von Arsensäure (0.2—0.3 g As_2O_5 in 40—50 ccm $CH_3.OH$) im Destillationskolben auf dem Wasserbade, so gehen schon bei 40—50° (Thermometer im Kolben) arsenhaltige Dämpfe

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 186.

²⁾ Diese Berichte 17, 2245.

³⁾ Diese Berichte 18, 1112.

über, worauf bei 65—90° die Hauptmenge folgt. Eine Wiederholung der Operation ergibt noch kleine Mengen von Arsen, bei einer dritten Destillation erweist sich meistens Kolbeninhalt und Destillat arsenfrei.

Als Destillationsgefäss gilt zweckmässig ein 250 ccm fassender Rundkolben, welcher mittels übergeschliffener, direct am Kühler angeschmolzener Kappe verschliessbar ist. Durch dieselbe geht, gleichfalls eingeschliffen, ein Tropftrichter bis fast auf den Boden des Kolbens. Die überdestillirende Flüssigkeit fliesst in einen Kolben von ca. $\frac{3}{4}$ l Inhalt durch eine gleichzeitig als Verschluss eingeschliffene, bis in die Mitte desselben reichende Röhre, die mit dem Kühlerausfluss gleichfalls durch Schliff verbunden ist. Seitlich am Kolbenhals befindet sich noch eine Scliffverbindung für eine Dreikugelvorlage.

Bei der Ausführung der Destillation wird folgendermaassen verfahren:

Die Lösung der zu analysirenden Substanz wird in dem Destillationskolben mit 50 ccm Methylalkohol¹⁾ versetzt und, nachdem der vorgelegte Kolben mit 20 ccm conc. Salpetersäure, die Kugelvorlage mit destillirtem Wasser beschickt ist, die Chlorwasserstoffentwicklung eingeleitet, welche anfänglich recht stark sein muss, um das Zurücksteigen des Methylalkohols zu verhindern. (Zur Aufnahme des zurücksteigenden Methylalkohols dient zwar das Tropftrichtergefäss, doch kann unter Umständen ein Ueberspritzen der Flüssigkeit in die zwischen Entwicklungskolben und Destillationsgefäss befindliche Trockenflasche stattfinden, wenn der Trichterhahn nicht frühzeitig geschlossen wird.) Der Destillationskolben wird durch kaltes Wasser kühl gehalten, weil der Methylalkohol bei der Absorption des Chlorwasserstoffs sonst ins Sieden geräth. Nach vollständiger Sättigung wird aus einem Wasserbade abdestillirt und dabei ein ganz schwacher Chlorwasserstoffstrom unterhalten.

Je nach der Menge der Arsensäure muss die Destillation ein- oder zweimal, wenn der Methylalkohol durch viel Wasser verdünnt war, auch wohl noch ein drittes Mal wiederholt werden. Zu diesem Zwecke schliesst man den Trichterhahn, kühlt den Destillationskolben ab, füllt den Tropftrichter mit der entsprechenden Menge Alkohol und lässt denselben in den Destillationskolben einfliessen.

¹⁾ Es empfiehlt sich hierbei, den Methylalkohol möglichst wasserfrei anzuwenden, da andernfalls eine grosse Quantität Chlorwasserstoff unnütz absorbirt und ausserdem die Schnelligkeit der Destillation verringert wird. Bringt man die zu analysirende Substanz mit Wasser in den Destillationskolben, so ist also — abgesehen von einigen später aufzuführenden Fällen — vor dem Zusatz von Methylalkohol das Wasser so weit wie möglich mit freier Flamme zu vertreiben.

Ist alles Arsen übergetrieben, so wird der Inhalt beider Vorlagen in eine 1 L fassende Porzellanschale gebracht und mit Wasser nachgespült, wobei wegen ziemlich heftiger Gasentwicklung die Schale mit einem Uhrglase zu bedecken ist. Nach Zusatz von 20—30 ccm conc. Salpetersäure wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Schale so lange mit einem Uhrglase bedeckt gehalten wird, bis die bald eintretende heftige Chlorentwicklung aufgehört hat, und dann die Flüssigkeit bis auf 100 ccm eingeengt. Nach dem nochmaligen Zusatz einer gleichen Quantität Salpetersäure und völligem Eindampfen wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Magnesia-mischung gefällt.

II. Destillation von reiner Arsensäure.

Abgewogene Mengen reinen Arsentrioxys¹⁾ wurden mittels conc. Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt, die Lösung vollständig abgedampft, der Rückstand mit Wasser in den Destillationskolben gespült, das Wasser bis auf 5—10 ccm verdampft und gewöhnlich eine dreimalige Destillation mit 50, 40, 30 ccm Methylalkohol vorgenommen. Immer wurde das 4. Destillat und der Rückstand geprüft und arsenfrei befunden.

	An- gewendet As ₂ O ₃	Gefunden		Differenz	
		Mg ₂ As ₂ O ₇ = As ₂ O ₃			pCt.
1.	0.2597	0.4065	0.2596	— 0.0001	— 0.04
2.	0.2430	0.3815	0.2436	+ 0.0006	+ 0.25
3.	0.2320	0.3634	0.2321	+ 0.0001	+ 0.04
4.	0.2536	0.3976	0.2539	+ 0.0003	+ 0.12

III. Trennung von Vanadinsäure und Arsensäure.

Eine directe Trennung des Arsens von der Vanadinsäure war bisher nur dadurch möglich, dass man letztere durch Kochen mit

¹⁾ Zur Gewinnung reinen Arsentrioxys erwies sich das folgende Verfahren als äusserst brauchbar:

Etwa 40 g käufliches Arsentrioxyd werden in einem 250 ccm fassenden Destillationskolben mit 100 ccm Methylalkohol übergossen, und dann wird Salzsäure eingeleitet, wobei die sich sehr stark erwärmende Flüssigkeit abzukühlen ist, um so ein vorzeitiges Fortgehen des Alkohols zu vermeiden.

Nach erfolgter Sättigung wird aus dem Wasserbade in eine gut schliessende Vorlage destillirt, die Destillation, um Antimon möglichst zurückzuhalten, unterbrochen, wenn noch einige Cubikcentimeter Flüssigkeit in dem Kolben vorhanden sind, und das Destillat mit so viel Wasser verdünnt, dass As₂O₃ sich gerade ausscheidet. Etwa mit übergegangenes Antimon bleibt dabei in der sehr stark sauren Flüssigkeit gelöst.

Das Trioxyd wird nach dem Absaugen und vollständigen Verdrängen der Salzsäure durch Wasser bei 110° getrocknet. Es hat eine schön krystallinische Beschaffenheit und ist nicht hygroskopisch.

SO_2 zu V_2O_4 reducirte, sodann das Arsen unter Druck durch Schwefelwasserstoff ausfällte, im Filtrate das Vanadin wieder oxydirte und, je nach der Natur der vorhandenen Basis, mit HgNO_3 oder anderen Mitteln zur Abscheidung brachte oder mit KMnO_4 in der reducirten Lösung titrirte¹⁾.

Zu den Versuchen wurde mehrfach umkrystallisirtes reinstes Ammoniumvanadat, AmVO_3 (enthaltend 77.82 pCt. V_2O_5), und wie oben beschrieben dargestellte Arsensäure verwendet.

Beim Destilliren von AmVO_3 allein mit Methylalkohol und Salzsäure geht zuerst eine tiefdunkel gefärbte, Vanadinsäure enthaltende Flüssigkeit über²⁾. Allmählich wird das Destillat heller und schliesslich wasserklar, während sich die Farbe der Flüssigkeit im Destillationskolben von Dunkelbraun in Blaugrün verändert hat.

Werden dem Methylalkohol 20 ccm Wasser zugefügt, so sind nur die ersten Tropfen des Destillates violett gefärbt. Um auch dies zu vermeiden, wird die Vanadinsäure vor dem Zusatz von Methylalkohol mit wenig schwefliger Säure unter Erwärmen reducirt, worauf das Destillat von Anfang an wasserklar ist und keine Vanadinsäure enthält.

Vor der zweiten Arsendestillation dampft man das im Kolben zurückbleibende Wasser soweit wie möglich fort, da jetzt eine Verflüchtigung des Vanadins nicht mehr zu befürchten ist.

Bei den nachstehenden Analysen wurde die Destillation 4 bis 5 Mal wiederholt; zuerst wurden 50 ccm, die folgenden Male je 30 bis 40 ccm Methylalkohol angewendet.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure im Rückstande wurde der Kolbeninhalt mittels Salpetersäure in eine Porzellanschale gespült, zur Trockne verdampft, mit Ammoniak in eine gewogene Platinschale gebracht und nach dem Eindampfen und darauf folgenden Glühen das Gewicht der Vanadinsäure ermittelt.

	Angewendet		Gefunden		Differenz		Gefunden V_2O_5	pCt. vom angewendeten Salz		Differenz pCt.
	As_2O_3	AmVO_3	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = \text{As}_2\text{O}_3$		pCt.	gefunden		be-rechnet		
1.	0.2451	0.4572	0.3827	0.2444	- 0.0007	0.28	0.3575	78.20	77.82	+ 0.38
2.	0.2668	0.5468	0.4169	0.2663	- 0.0005	0.19	0.4283	78.33	77.82	+ 0.51
3.	0.2724	0.4323	0.4263	0.2723	- 0.0001	0.04	0.3381	78.21	77.82	+ 0.39

¹⁾ Vergl. Schmitz-Dumont, Dissertation, Berlin 1891.

²⁾ Dieselbe enthält wahrscheinlich einen Vanadinsäureäther. Vergl. J. Hall, Journ. chem. Soc. 1887, 1, 781.

III. Trennung der Arsensäure und Molybdänsäure.

Arsensäure und Molybdänsäure werden bei der Analyse ihrer Alkaliverbindungen¹⁾ meistens in der Weise getrennt, dass die Lösung derselben mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiummischung versetzt, der entstehende molybdänsäurehaltige Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat nach 48stündigem Stehen filtrirt, in Salpetersäure gelöst, wieder durch Ammoniak gefällt und in Magnesiumpyroarsenat übergeführt wird.

Den gesammelten Filtraten wird Ammoniumsulfid und Schwefel hinzugefügt und das sodann durch Säure ausgefällte Schwefelmolybdän durch Reduction im Wasserstoffstrom in Disulfid oder Metall verwandelt.

Obwohl diese Methode wegen des leichten Eingehens von Molybdänsäure in das Magnesiumdoppelsalz nicht die genauesten Resultate giebt, ist sie doch noch einer indirecten Methode vorzuziehen, bei welcher beide Säuren zusammen als Quecksilbersalze gefällt und im Wasserstoffstrom geglüht werden. Dabei entweicht das Arsen und die Molybdänsäure wird zu Metall reducirt; jedoch verflüchtigt sich einerseits leicht auch etwas Molybdän, während andererseits eine vollständige Reduction derselben schwer zu erreichen ist.

Die nachstehenden Versuche wurden mit dreimal umkrystallisirtem Ammoniumparamolybdat $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (enthaltend 81.55 pCt. MoO_3) angestellt.

Mit wasserfreiem Methylalkohol und Salzsäure destillirt verhält sich dieses Salz dem Ammoniumvanadat ähnlich, jedoch genügt hier ein Zusatz von Wasser, um jedes Uebergehen von Molybdän zu vermeiden.

Für die Ausführung der Destillation gilt das bei der Vanadinsäure Gesagte. Auch die Bestimmung der Molybdänsäure im Rückstande erfolgt in der für die Vanadinsäure beschriebenen Weise; nur darf wegen der Flüchtigkeit der ersteren hier nicht zur Rothgluth erhitzt werden. Deshalb filtrirt man den in die Platinschaale zu bringenden, in Ammoniak gelösten Eindampfrückstand, um aus dem Alkohol stammende Kohle zu entfernen.

	Angewendet		Gefunden		Differenz		Ge- funden MoO ₃	pCt. vom ange- wendeten Salz		Differenz pCt.
	As ₂ O ₃	3(NH ₄) ₂ O · 7MoO ₃ · 4H ₂ O	Mg ₂ As ₂ O ₇ = As ₂ O ₃		pCt.			ge- funden	be- rechnet	
1.	0.2248	0.4538	0.3513	0.2244	— 0.0004	0.18	0.3681	81.12	81.55	— 0.43
2.	0.1674	0.5453	0.2603	0.1663	— 0.0011	0.65	0.4440	81.42	81.55	— 0.13
3.	0.2394	0.3062	0.3728	0.2381	— 0.0013	0.54	0.2489	81.29	81.55	— 0.26
4.	0.2550	0.5	0.3980	0.2542	— 0.0008	0.31		nicht bestimmt		

¹⁾ Vergl. F. Mach, Inaug.-Dissert. Berlin 1892.

V. Bestimmung von Arsensäure und Wolframsäure.

Die Trennung der Arsensäure von der Wolframsäure ist eine mit den grössten Schwierigkeiten verknüpfte Operation, da die erstere durch die gewöhnlichen Fällungsmittel, auch durch Schwefelwasserstoff unter Druck nicht vollständig abzuscheiden ist¹⁾.

Am Besten verfährt man nach Kehrman²⁾ so, dass man das zu analysirende Salz mit der doppelten Menge der berechneten Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stunde lang kocht, um eine Spaltung in die beiden Componenten zu bewirken, dann mit doppelt so viel NH_4Cl als zur Bindung des vorhandenen Alkalis nöthig ist, versetzt, $\frac{1}{4}$ Vol. Ammoniak und Magnesiummischung hinzugefügt, nach 2 Stunden filtrirt, mit einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumnitrat auswäscht und die Fällung mehrere Male wiederholt. Allerdings lässt sich kaum die Gesamtmenge der Wolframsäure aus dem Ammoniummagnesiumarsenat entfernen.

Die gesammelten Filtrate werden mit Salzsäure eingedampft, um die Wolframsäure abzuscheiden, wobei die vielen Magnesiumsalze sehr störend wirken. —

Die mit reinem Natriumparawolframat, $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$, (enthaltend 77.38 pCt. WO_3) und Arsensäure angestellten Destillationsversuche hatten kein günstiges Ergebniss.

Zwar destillirte die Hauptmenge des Arsens rasch über, und schon im vierten Destillat fand sich keine Spur desselben, aber trotzdem blieben immer 2—3 pCt. der angewendeten Menge im Rückstand.

Man musste deshalb von diesen Versuchen abstehen; doch gelang es in folgender Weise, beide Säuren mit grösster Genauigkeit zu bestimmen, wobei ein von Gibbs³⁾ für die Bestimmung der Wolframsäure allein gemachter Vorschlag Verwerthung fand.

Das Princip der Methode besteht darin, dass man in einer Portion der Substanz das Gesamtgewicht von Wolframsäure und Arsensäure, in einer zweiten das Gewicht der Wolframsäure allein ermittelt und die Arsensäure aus der Differenz berechnet.

Die Bestimmung des Gesamtgewichtes kann, wie wir gefunden haben, genau in folgender Weise erfolgen: Die wässrige Lösung des Arsenwolframatens wird auf dem Wasserbade erhitzt und unter gutem Umrühren soviel Mercuronitratlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, worauf die dabei entstehende freie Salpetersäure durch in Wasser suspendirtes reines Quecksilberoxyd neutralisirt wird⁴⁾. Nach-

1) Vergl. Max Fremery, Inaugural-Dissertation. Freiburg 1884.

2) Ann. d. Chem. 245, 51.

3) Proceedings of the Americ. Academy 16, 134.

4) Vergl. Friedheim, Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Molybdänsäure; diese Berichte 23, 353.

dem man bei aufgelegtem Uhrglase noch 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt hat, lässt man erkalten, filtrirt den Niederschlag, wäscht mit HgNO_3 haltigem Wasser, trocknet, entfernt den Niederschlag dann möglichst vom Filter und löst den dem Filter anhängenden Rest mit warmer verdünnter Salpetersäure in einen Platintiegel. Nach dem Verdampfen der Säure bringt man die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel, überschichtet mit einer grossen Menge (15–20 g) gewogenen, wasserfreien normalen Natriumwolframats, füllt den Tiegel mit Wasser und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wodurch eine innige Durchdringung des Niederschlages mit dem Natriumwolframat erreicht wird.

Man erhitzt nun den bedeckten Tiegel im Luftbade allmählich bis auf 200° , wobei der Rest des Wassers entweicht, und glüht erst vorsichtig auf dem Einbrenner, dann auf dem Sechsbrenner (unter dem Abzuge!). Gewichtsconstanz wird schon nach einmaligem halbstündigen Glühen erreicht.

Das Filter, an dem bei der Behandlung mit Salpetersäure noch eine kleine Menge Wolframsäure haften bleibt, ist für sich zu verbrennen.

	Angewendet	Gesamtwegicht		Differenz	
		berechn. g	gefund. g	g	pCt.
1.	0.2981 g $\text{As}_2\text{O}_3 = 0.3463$ g As_2O_5 0.294 g wolfr. Na. = 0.2275 g WO_3	0.5738	0.5761	+ 0.0023	+ 0.4
2.	0.3143 g $\text{As}_2\text{O}_3 = 0.3651$ g As_2O_5 0.2856 g wolfr. Na. = 0.2210 g WO_3	0.5861	0.5859	— 0.0002	— 0.03
3.	0.2460 g $\text{As}_2\text{O}_3 = 0.2858$ g As_2O_5 0.2982 g wolfr. Na. = 0.2307 g WO_3	0.5165	0.5165	—	—

Zur Bestimmung der Wolframsäure allein erfolgt das Fällen und Trocknen des Niederschlages in genau gleicher Weise, aber nach dem Entfernen desselben vom Filter verbrennt man dieses direct, ohne es vorher mit Salpetersäure zu behandeln, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und glüht direct ohne Zusatz des normalen Natriumwolframats.

	Angewendet	Gefunden WO_3	in pCt. vom angewendeten Salz		
			gefunden	berechnet	Differenz
1.	0.24 As_2O_5 0.2898 wolfr. Na.	0.2237	77.19	77.38	— 0.19
2.	0.26 As_2O_5 0.3931 wolfr. Na.	0.3039	77.31	77.38	— 0.07

Die erhaltenen Resultate zeigen eine Genauigkeit, welche auch nicht im Entferntesten von einer der anderen Bestimmungsmethoden erreicht wird. Ueberdies sind die Analysen bequem und schnell auszuführen und gewinnen noch an Einfachheit, wenn man sich bei der Bestimmung der Wolframsäure des Gooch'schen Tiegels bedient und dadurch das Einäschern des Filters erspart. —

Die vorgeschlagene Methode der Destillation des Arsens mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure ist auch zur Trennung desselben von vielen anderen Elementen, so besonders von Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer mit denen es sich zusammen in zahlreichen Mineralien findet, zu benutzen. Hierüber soll später berichtet werden.

Wissenschaftl. Chem.-Laboratorium, Berlin N.

Juni 1895.

289. K. Lagodzinski: Ueber die Constitution des β -Anthrachinons.

(III. Mittheilung über Anthrachinone).

(Eingegangen am 10. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass sich aus dem 2-Oxyanthracen ein neues Anthrachinon gewinnen lässt, und dass in demselben die beiden Chinon-Sauerstoffatome die Orthostellung zu einander einnehmen. Da in diesem Falle zwei isomere Orthochinone sich voraussehen lassen, so blieb die Frage unentschieden, ob dem neuen Körper die Constitution des 1.2-Anthrachinons oder des 2.3-Anthrachinons zukommt. Angesichts gewisser Analogie in der Bildungsweise und Eigenschaften des β -Anthrachinons mit dem 1.2-Naphtochinon schien die erstere Formel die wahrscheinlichere zu sein. Diese Vermuthung hat sich nunmehr durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Behandelt man das vom 2-Oxyanthracen sich ableitende Nitrosooxyanthracen in alkalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht das freie Amidooxyanthracen. Aus Aether krystallisirt dasselbe in grünlich gelben Blättchen, die in ganz reinem Zustande an der Luft keine Veränderung erleiden. Im Schmelzröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 140°; bei 150° tritt eine Zersetzung unter Schwarzwerden ein. Diese neue Phenolbase des Anthracens zeigt der Einwirkung des Essigsäureanhydrids gegenüber ein sehr merkwürdiges Verhalten. Beim kurzen Erwärmen des Amidooxyanthracens mit Essigsäureanhydrid wird dasselbe sehr energisch acetylirt und es entsteht ein

¹⁾ Diese Berichte 27, 1438.