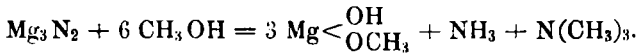
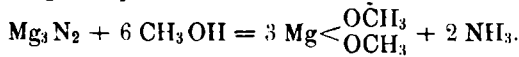


Die beschriebenen Versuche ermöglichen die Formulirung des zwischen Magnesiumnitrid und Methylalkohol stattfindenden Reactions-ganges in folgender Weise:



Doch verläuft die Reaction nicht stricte nach diesem Schema, denn das Verhältniss von Ammoniak und Triamin kommt nie obiger Anforderung gleich; es bildet sich nämlich immer mehr Ammoniak, als dem Verhältnisse  $\text{NH}_3 : \text{N}(\text{CH}_3)_3$  entspricht; andererseits sind in den festen Reactionsproducte mehr Kohlenstoff und Wasserstoff und weniger Magnesiumoxyd enthalten, als die Theorie verlangt. Wahrscheinlich spielt sich noch eine Nebenreaction ab, bei welcher ein kohlen- und wasserstoffreicheres Product zurückbleibt, während sich weniger oder gar kein Triamin bildet. Diese Nebenreaction ist vielleicht durch folgende Gleichung interpretirbar:



Ob diese Nebenreaction in den Vordergrund tritt oder nicht, hängt von den Temperaturverhältnissen ab.

Mit dem Studium der Einwirkung von Methyljodid auf Magnesiumnitrid, beziehungsweise von Methylalkohol auf metallisches Magnesium bin ich gegenwärtig beschäftigt.

## 56. A. Lipp: Analyse einer neu aufgefundenen Jodquelle.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im Jahre 1891 wurde in der Nähe des Pfarrdorfes Seeg bei Füssen im bayer. Algäu eine Jodquelle aufgefunden, welche den Namen Marienquelle erhielt, und deren Wasser seitdem mit grossen Erfolgen zu Heilzwecken verwendet wird. Dieselbe befindet sich am Fusse des Nordabhanges eines von Osten nach Westen sich ausdehnenden Höhenzuges, der als Sulzberg bezeichnet wird. Bei der Fassung der Quelle stiess man unter einer etwa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  m tiefen Humusschicht auf eine noch gut erhaltene Holzeinfassung, woraus hervorgeht, dass diese Quelle schon in früheren Zeiten, vielleicht schon vor Hunderten von Jahren, benutzt wurde. Der Grund des Quellenschachtes besteht aus mergeligem Molassesandstein. Nach Hinwegsprengung von mehreren Felsstücken entspringt jetzt das Wasser aus drei Spalten in einer Tiefe von  $3\frac{1}{2}$  m. Die Fassung wurde unten in Beton, weiter oben aus Holz mit grosser Sorgfalt hergestellt.

Das Wasser der Marienquelle ist völlig klar und farblos. Seine Temperatur, die sowohl in kalter wie in heisser Jahreszeit bestimmt

wurde, beträgt  $7^{\circ}$  bis  $8^{\circ}$  C. Das specifische Gewicht ist bei  $17^{\circ}$  gleich 1.00216. Das Wasser hat einen eigenthümlichen Geruch, der von den aufgelösten Kohlenwasserstoffen herrührt. Sein Geschmack ist schwach salzig, bitter bis laugenhaft. Die Reaction ist schwach alkalisch. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen bleibt es unverändert. Selbst nach zwei Jahren konnte keine Veränderung beobachtet werden; lässt man es dagegen längere Zeit offen an der Luft stehen oder öffnet man das Gefäss häufiger, so scheidet sich nach und nach etwas Jod im freien Zustande aus, wodurch das Wasser etwas gelblich wird und der eigenthümliche Geruch des Jodes hervortritt. An der Quelle steigen aus dem Wasser beständig kleinere oder grössere Gasblasen auf, die einen charakteristischen Geruch besitzen und entzündet mit blauer Flamme verbrennen. Es ist daher dieses Gas der Hauptsache nach Sumpfgas. Eine genauere Untersuchung desselben wurde nicht vorgenommen.

Ausser der eigentlichen Analyse wurden zu verschiedenen Zeiten auch Rückstandsbestimmungen von dem Wasser ausgeführt, um einen etwaigen grösseren Wechsel in dem Gehalt der Quelle anzufinden. Das Wasser hierzu wurde entweder von mir selbst oder nach meiner Anleitung von Herrn Lehrer Musch in Seeg, dem Entdecker der Quelle, geschöpft.

1891 im October	betrug der Rückstand pro Liter	2.786 g	} bei 180° ge- trocknet.
1893 Juli	» » » » »	2.880 »	
1894 April	» » » » »	2.652 »	

Es findet also nur ein Wechsel innerhalb enger Grenzen statt, kein grösserer als bei anderen derartigen Quellen.

Die Analyse des Wassers wurde nach den bewährten Methoden, wie sie in Fresenius qualit. Analyse 15. Aufl. S. 422 und quant. Analyse 6. Aufl. II. S. 184 angegeben sind, ausgeführt. Nur bei der Brombestimmung erlaubte ich mir eine kleine Abweichung wegen der verhältnissmässig beträchtlichen Menge von Chlor. Nach der Abscheidung des Jods fällte ich nicht gleich die gesammte Menge von Chlor und Brom mit Silbernitrat, sondern nur einen geringen Theil, so dass alles Brom mit etwas Chlor ausfiel<sup>1)</sup>. Das Gemenge von Brom- und Chlorsilber wurde dann im Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt. Auf diese Weise konnte eine grössere Genauigkeit erzielt werden. Aus dem Filtrat wurde hierauf der Rest des Chlors gefällt.

Auf die gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen vorkommenden Bestandtheile, wie Baryum, Strontium etc. etc. wurde keine Rücksicht genommen.

Das Wasser enthält von Metallen in grösseren Mengen: Natrium, Calcium und Magnesium; in äusserst kleinen Quantitäten: Eisen,

<sup>1)</sup> Vergl. Fehling, Journ. f. prakt. Chemie 45, 269.

Lithium, Aluminium und Kalium. Dieselben sind der Hauptsache nach verbunden mit: Chlor, Jod, Brom und Kohlensäure; in sehr geringen Mengen bis Spuren mit: Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Schwefelsäure. Ausserdem enthält das Wasser freie Kohlensäure, Sumpfgas und etwas feste organische Substanzen aufgelöst. Die folgenden Zahlen sind das Mittel aus je zwei Bestimmungen. Im Liter des Wassers sind enthalten:

J	= 0.01487 g
Br	= 0.01178 »
Cl	= 1.45660 »
SiO <sub>2</sub>	= 0.00650 »
Na	= 0.91400 »
CaO	= 0.16050 »
MgO	= 0.06150 »
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 0.00250 »
An Na <sub>2</sub> O gebunden . . . . .	CO <sub>2</sub> = 0.01414 »
An die andern Metall- oxyde gebunden . . . . .	CO <sub>2</sub> = 0.14280 » (ber. 0.14434)
Freie und sog. halb- gebundene . . . . .	CO <sub>2</sub> = 0.18500 »

Zur Vergleichung mit der Zusammensetzung des Wassers anderer, ähnlicher Quellen wurden die einzelnen Bestandtheile, in nachstehender Weise mit einander verbunden, berechnet, obwohl aus theoretischen Gründen eine andere Verbindungsweise derselben richtiger erschiene.

Im Liter sind enthalten:

	Carbonate als neutrale Salze berechnet	Carbonate als saure Salze berechnet
	g	g
Jodnatrium . . . . .	0.01757	0.01757
Bromnatrium . . . . .	0.01516	0.01516
Chlornatrium . . . . .	2.26777	2.26777
Chlormagnesium . . . . .	0.10969	0.10969
Kohlensaures Calcium . . . . .	0.28660	0.46429
» Magnesium . . . . .	0.03222	0.05600
» Natrium . . . . .	0.03406	0.05398
» Eisen . . . . .	0.00362	0.00556
Kieselsäureanhydrid . . . . .	0.00650	0.00650
Summe der Bestandtheile . . . . .	2.77319	2.99652
Kohlendioxyd } halbgebunden . . . . .	0.15849	
} frei . . . . .	0.02651	
	oder	
	13.4 cem (bei 0° und 760 mm Barometer)	

Als Summe der festen Bestandtheile wurden direct durch Abdampfen und Trocknen bei 180° pro Liter = 2.786 g gefunden. Dabei befindet sich neben den obigen Verbindungen auch noch eine geringe Menge organischer Substanz.

In Spuren kommen in dem Wasser schwefelsaure, borsäure und phosphorsaure Salze des Natriums, Lithiums, Aluminiums und Kaliums vor.

Es ist das Wasser der Marienquelle ein bromhaltiges Jodwasser, das besonders durch seinen reichlichen Gehalt an Jodverbindungen gegenüber den Chlormetallen ausgezeichnet ist.

München, den 6. Februar 1897.

### 57. A. Hantzsch und Martin Singer: Ueber die Producte aus Diazokörpern und Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

[Eingegangen am 9. Februar.]

Durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Diazoniumsalze hat bekanntlich Koenigs<sup>1)</sup> den ersten Repräsentanten der Diazosulfone, das sogen. benzolsulfinsaure Diazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , dargestellt; viel später hat v. Pechmann<sup>2)</sup>, angeregt durch die Isomerie der Diazosulfonate, das *p*-Nitroderivat  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  untersucht.

Auch wir haben alsbald nach Entdeckung der stereoisomeren Diazosulfonate innerhalb der Diazosulfone nach Stereoisomerien gesucht, und ein ziemlich reichhaltiges Versuchsmaterial gewonnen, jedoch ohne irgend welche Anzeichen für das Vorhandensein isomerer Formen beobachten zu können.

Diazosulfone wurden nicht nur aus Benzolsulfinsäure und Diazoniumsalzen, sondern auch durch deren Combination mit Diazoäthern und Diazocyaniden gewonnen. Im letzteren Falle reagiren sogar die beiden Stereoisomeren nach der Gleichung:

$R \cdot N : N \cdot CN + H \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 = R \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + HCN$ ,  
 nur »kuppelt« das Syndiazocyanid auch hier fast augenblicklich, das Antidiazocyanid langsamer — aber die resultirenden Diazosulfone erwiesen sich stets als identisch.

Die verschiedenen substituirten Benzoldiazosulfone, die der Naphthalinreihe u. s. w. sind gleich ihrem einfachsten Repräsentanten durch relative Beständigkeit, Indifferenz gegen Säuren und Alkalien, geringe Neigungen zur Abspaltung des Diazostickstoffs und nicht directe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1232.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 861.