

sulfosäure, bezw. die Natriumsalze derselben, verdanke ich der Freundlichkeit der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M., von welcher diese Körper bekanntlich als Zwischenproducte zur Erzeugung einseitig äthoxylirter Benzidinbasen und weiter zur Fabrication substantiver Baumwollazofarbstoffe benutzt werden¹⁾. Da Analysen derselben bisher nicht mitgetheilt wurden, so benutzten wir die Gelegenheit, um diese Lücke auszufüllen.

Oxyazobenzolsulfosaures Natrium,
 $C_6H_5 \cdot N:N^1 \cdot C_6H_3(SO_3Na)^3(OH)^2$.

Das technische Product wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und so in hübschen, tief rothgelben Krystallnadeln erhalten.

0.1836 g Sbst.: 0.3226 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 0.3052 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

$C_{12}H_9O_4N_2SNa$. Ber. C 48.0, H 3.0.
 Gef. » 47.9, 48.2, » 3.7, 3.7.

Aethoxyazobenzolsulfosaures Natrium,
 $C_6H_5 \cdot N:N^1 \cdot C_6H_3(SO_3Na)^3(OC_2H_5)^2$.

Umkrystallisirt aus Alkohol, dem 10 pCt. Wasser zugesetzt waren. Gelbe Nadelchen.

0.1386 g Sbst.: 0.2594 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1612 g Sbst.: 0.2992 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

$C_{14}H_{13}O_4N_2SNa$. Ber. C 51.2, H 4.0.
 Gef. » 51.1, 50.6, » 4.5, 4.2.

Braunschweig. Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

504. Richard Meyer: Laboratoriums-Notizen.

(Eingegangen am 3. August 1903.)

1. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes.

Um das Massenwirkungsgesetz durch einen Versuch zu veranschaulichen, benutze ich in meiner Vorlesung den Zerfall der freien Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel, welche durch Zusatz von schwefliger Säure entsprechend dem Ausdrucke²⁾

$$\frac{[H_2S_2O_3]}{[H_2SO_3]} = K$$

¹⁾ A. Weinberg, diese Berichte 20, 3171 [1887]; D. R.-P. 44209. 27. Sept. 1887.

²⁾ Der Schwefel figurirt in diesem Ausdrucke nicht, da er ausfällt, und seine in der Lösung vorhandene Menge daher constant ist.

zurückgedrängt, bezw. ganz verhindert werden kann. Zwei 100 ccm Stöpselcylinder werden folgendermaassen beschickt:

- I. 30 ccm $\frac{1}{10}$ -Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung,
50 » Wasser,
20 » verd. Schwefelsäure.
- II. 30 ccm $\frac{1}{10}$ -Norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung,
50 » annähernd concentrirte H_2SO_3 -Lösung,
20 » verd. Schwefelsäure.

I trübt sich nach einigen Minuten; II bleibt, solange der Cylinder verschlossen ist, klar. Treibt man aber die schweflige Säure durch einen Luftstrom aus, oder giesst man den Inhalt von II in ein grösseres Gefäss und schüttelt ihn mit Luft, so erfolgt bald auch hier die Ausscheidung von Schwefel. Die wässrige schweflige Säure kann durch eine Bisulfidlösung ersetzt werden.

2. Darstellung des Tetramethyl-*p*-phenylendiamins.

Zur Darstellung von Tetramethyl-*p*-phenylendiamin geht man nach C. Wurster¹⁾ vom Nitrosodimethylanilin aus. Dieses wird durch Reduction in Dimethyl-*p*-phenylendiamin übergeführt, und Letzteres dann mit Salzsäure und Methylalkohol bei 170—200° weiter methylyrt. Nach Versuchen, welche Hr. Joh. Möller in meinem Laboratorium anstellte, kann man die permethylyrte Base leicht aus dem *p*-Phenylendiamin erhalten.

Zu diesem Zwecke werden je 20 g *p*-Phenylendiaminchlorhydrat und 20 g (oder 25 ccm) Methylalkohol im Einschlussrohre allmählich auf 170—180°, zuletzt auf 200° erhitzt. Um die Operation in einem Tage zu Ende zu führen, bringt man zweckmässig die Temperatur während der ersten zwei Stunden auf 170°, hält sie dann 6—7 Stunden lang zwischen 170—180° und steigert sie während der letzten Stunde allmählich auf 200°. Der Inhalt des Rohres wird nach dem Oeffnen, unter Nachspülen mit Methylalkohol, in eine Schale entleert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der dunkelgefärbte Rückstand wird mit concentrirter Natronlauge versetzt (wobei starker Methylamingeruch auftritt) und nach kurzem Stehen die ausgeschiedene Base über Glaswolle abgesaugt. Sie hinterbleibt dabei in dunkelgefärbten, glänzenden Krystallblättern, welche mit wenig kaltem Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und destillirt werden. (Sdp. ca. 260°). Hierdurch erhält man die Base als eine gelbliche Krystallmasse, welche noch durch ein- bis zwei-maliges Umkrystallisiren aus Ligroïn oder Petroleumäther vollends gereinigt werden kann. Sie bildet dann glänzend weisse Krystallblätter vom Schmp. 51°. — Die Mutterlauge, welche noch etwas Base, wahrscheinlich als Ammoniumverbindung, enthält, wird nach E. Fischer²⁾ angesäuert und mit Ferrocyankalium gefällt. Das saure Ferrocyanat wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit der doppelten Menge calcinirter Soda destillirt. Die Base wird darauf durch Umkrystallisiren aus Ligroïn rein erhalten. —

¹⁾ Diese Berichte 12, 526 [1879]. ²⁾ Ann. d. Chem. 190, 184 [1878].

Die Lösungen der Base in Ligroin oder Petroläther verursachen auf der Haut empfindliches Brennen, weshalb beim Arbeiten mit denselben Vorsicht zu empfehlen ist.

3. Darstellung von Chinonchlorimid.

Die von R. Schmitt und P. G. Bennewitz¹⁾ aufgefundene und von A. Hirsch²⁾ weiter ausgebildete Methode zur Darstellung von Chinonchlorimid führt zuweilen, besonders im Sommer, in Folge der Zersetzbarkeit dieses Körpers zu unbefriedigenden Ergebnissen. Nach Versuchen von Joh. Maier gelangt man besser zum Ziele, wenn man das gebildete Chlorimid durch Aufnahme in einem geeigneten Lösungsmittel augenblicklich der weiteren, nachtheiligen Einwirkung des Chlorkalks entzieht. Dies kann man leicht auf folgende Art erreichen.

100 ccm einer concentrirten Chlorkalklösung werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 20 ccm Aether überschichtet. Dazu lässt man die nicht zu concentrirte wässrige Lösung von *p*-Amidophenol-Chlorhydrat aus einer Bürette zutropfeln, während man das Kölbchen stets kräftig umschüttelt. Der entstehende Niederschlag löst sich dann sogleich im Aether auf, welcher sich dadurch rein goldgelb färbt. Das Ende der Reaction giebt sich durch eine schmutzig rothe Färbung der erschöpften Chlorkalklösung sehr scharf zu erkennen. Die ätherische Lösung wird abgehoben und die wässrige Lösung nochmals mit frischem Aether ausgeschüttelt. Nachdem der grösste Theil des Aethers im Wasserbade verjagt ist, wird der letzte Rest am besten durch einen Luftstrom ausgetrieben. Die Masse erstarrt dann zu schön goldgelben Krystallen von reinem Chlorimid, welche auf dem Thonteller getrocknet werden. Leider ist das Präparat auf die Dauer nicht haltbar: es verwandelt sich allmählich unter Entwicklung von unterchloriger Säure in eine dunkle, krystallinische, in Aether nicht mehr lösliche Substanz.

4. Künstliche Pseudomorphosen.

Bei Gelegenheit einer in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung eines Falles von Alkaptonurie³⁾ wurde das nach Baumann und Wolkow⁴⁾ dargestellte homogenisinsäure Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Suspension zerlegt. Dabei waren nach mehrstündigem Einleiten die ursprünglichen glänzenden Nadeln zwar geschwärzt, aber nicht verschwunden, sodass zunächst unvollständige Zersetzung angenommen wurde. Als aber bei der Fortsetzung des Versuches eine Aenderung nicht beobachtet wurde, zeigte die weitere Untersuchung, dass die schwarzen, unter dem Mikroskope vollkommen undurchsichtigen Nadeln aus Schwefelblei bestanden. Zwei ausgeführte Analysen ergaben 82.7 und 82.2 pCt. Blei,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 7, 1. ²⁾ Diese Berichte 13, 1903 [1880].

³⁾ Erich Meyer, Deutsch. Arch. f. Klin. Medicin, 70, 443 [1901].

⁴⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 15, 214.

während sich für Schwefelblei 86.6 pCt., für homogentisinsaures Blei 38.4 pCt. Blei berechnen. Das Deficit von einigen Procenten beruht offenbar darauf, dass bei dem lange anhaltenden Einleiten des Schwefelwasserstoffs eine Abscheidung von freiem Schwefel in Folge von Oxydation stattgefunden hat. Dass nicht etwa eine Beimengung von unzersetztem homogentisinsaurem Blei die Ursache ist, ergibt sich ziemlich sicher aus den gleich folgenden Versuchen.

Demnach lag hier eine Pseudomorphose von Schwefelblei nach homogentisinsaurem Blei vor, und es lag nahe, zu versuchen, ob diese Beobachtung sich verallgemeinern lässt. In der That ergaben Versuche, welche Hr. stud. P. Bock auf meinen Wunsch mit den Halogeniden des Bleies anstellte, vollkommen analoge Resultate: beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ihre wässrigen Suspensionen wurde schwarzes Schwefelblei erhalten, welches äusserlich die charakteristische Nadelform des Blei-Chlorides und -Bromides bezw. die sechseckige Tafelform des Jodbleies beibehalten hatte. Uebrigens war es schwer, eine vollkommene Umsetzung zu erreichen; schliesslich musste lange mit heissem Wasser ausgewaschen werden, um die unzersetzt gebliebenen Antheile der Halogenverbindungen zu entfernen. Trotzdem ergaben die Bleibestimmungen ähnliche Fehlbeträge wie bei dem Schwefelblei aus homogentisinsaurem Blei. Es wurde gefunden: bei dem Producte aus Chlorblei 82.1 pCt., bei dem aus Bromblei 84.5 pCt., aus Jodblei 72.1 pCt. Blei.

5. Analyse eines alten Mörtels.

Im verflossenen Winter wurde die Paulinerkirche in Braunschweig abgebrochen und bei dieser Gelegenheit auf Veranlassung der Herzogl. Baudirection eine Analyse des bei ihrem Bau verwendeten Mörtels ausgeführt. Die genannte Kirche wurde im 14. Jahrhundert von Dominikanern erbaut und im Jahre 1343 eingeweiht; sie hat also ein Alter von 500 Jahren erreicht. Da nicht häufig Gelegenheit zur Analyse so alter Mörtel geboten wird, so sei es gestattet, das Ergebnis hier kurz mitzutheilen.

Aus zwei von Hrn. O. Spengler ausgeführten Analysen berechnet sich die folgende Zusammensetzung:

Grober Sand (unlös. SiO_2)	54.77 pCt.
Lösliche Kieselsäure	3.80 »
CaCO_3	20.29 »
Ca(OH)_2	11.09 »
MgO	0.76 »
Fe_2O_3 . Al_2O_3	3.50 »
HFl-Rückstand des in Salzsäure Unlös.	1.75 »
Feuchtigkeit	3.20 »
	<hr/>
	99.16 pCt.

Der angefeuchtete Mörtel reagirte deutlich alkalisch. Es ist also nach einem so langen Zeitraume noch etwa ein Drittel des Kalkes ätzend geblieben; ob derselbe als Calciumhydroxyd vorhanden oder mit dem Carbonat zu basischem Salze verbunden ist, muss dahingestellt bleiben. — In der Literatur finden sich ähnliche Fälle dieser Art¹⁾, während in anderen Fällen vollständige Carbonisirung festgestellt wurde. Es müssen jedenfalls besondere Umstände obwalten, um das Eindringen der Kohlensäure während so langer Zeiträume in solchem Maasse zu erschweren.

6. Gypsgehalt von Asphaltstein.

Bei Gelegenheit eines technischen Gutachtens wurden eine Anzahl von Asphaltsteinen auf einen Gehalt an Gyps untersucht. In der Literatur scheint hierüber nichts bekannt zu sein. Berechnet man die von Hrn. O. Spengler ausgeführten Ca- und SO₃-Bestimmungen auf CaCO₃ und CaSO₄, so ergibt sich:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
CaCO ₃ . . .	86.8	84.3	88.0	70.2	80.8	55.5	54.7 pCt.
CaSO ₄ . . .	2.0	2.1	2.4	1.9	1.4	2.7	2.2 »

I Asphaltstein, gebrochen in der Nähe von Eschershausen i. Braunschweig; II desgl.; III Sicilianischer Asphaltfelsen; IV desgl.; V Asphaltfelsen von The Neuchatel Asphalt Co.; VI desgl. der Asphalt-Gesellschaft San Valentino; VII desgl. von The French Asphalte-Co., London.

Braunschweig. Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

505. Emil Fischer: Synthese von Polypeptiden.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Sieht man ab von den Dipeptiden wie Glycylglycin oder Leucylleucin, die durch Aufspaltung der Diacipiperazine mit Säuren erhalten werden, so liefern die bisher bekannten Synthesen nur Derivate der Polypeptide, von denen die Carbäthoxyl- und Carboxyl-Verbindungen am ausführlichsten untersucht sind. Da die Abspaltung von Kohlensäure aus ihnen ohne tiefer gehende Zersetzung nicht gelungen ist, so war zum Aufbau der höheren Polypeptide eine neue Methode erforderlich.

¹⁾ Vergl. z. B. A. Bauer, Dingler's polyt. Journ. 150, 62 [1858]; 162, 366 [1859].