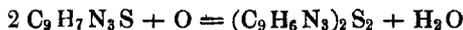


Disulfid, $(C_9H_5N_3)_2S_2$.

Das Phenylhydrotriazinsulfid wird durch kochende 20-procentige Salpetersäure sehr leicht nach der Gleichung:



zu dem Disulfid oxydirt, das beim Erkalten der Lösung ausfällt. Aus heissem Benzol umkrystallisirt, bildet es gelblich gefärbte Prismen, welche bei 183° schmelzen.

0.1358 g Sbst.: 0.2845 g CO_2 , 0.0378 g H_2O . — 0.1400 g Sbst.: 27.0 com N (16° , 747 mm).

$C_{18}H_{12}N_6S_2$. Ber. C 57.46, H 3.20, N 22.34.

Gef. » 57.14, » 3.09, » 22.09.

Das Disulfid löst sich schwer in Aether, warmem Alkohol und Wasser, leicht in siedendem Benzol; nicht löslich in Natronlauge. Durch Zink und Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffbildung zersetzt.

Jena, November 1903.

693. Julius Wagner und Felix Hildebrandt: Ueber die Abspaltung von Wasserstoffion aus Methylengruppen.

(Eingegangen am 26. November 1903.)

In der Zeitschrift für Elektrochemie¹⁾ hat Richard Ehrenfeld im Anschluss an die Untersuchungen von D. Vorländer²⁾ versucht, die thatsächliche Abspaltung von Wasserstoffion aus Methylengruppen durch maassanalytische und elektrische Messungen darzuthun.

Soweit der Beweis maassanalytisch geführt ist, müssen wir ihm widersprechen, wir kommen aus unseren zum Theil viel älteren, in anderer Absicht gewonnenen Versuchsreihen zu abweichendem Ergebniss.

Hr. Ehrenfelds hat Bernsteinsäure und Malonsäure mit Oxalsäure maassanalytisch verglichen und findet bei Anwendung äquivalenter Mengen Letzterer gegenüber die beiden ersten Säuren stärker und zwar soll die Abweichung 5 pCt., bezw. 7.5 und 4 pCt. betragen.

Eine derartige Untersuchung fordert eine ganz einwandfreie Titerstellung, und dass diese mit Oxalsäure, auch wenn sie von Merck als garantirt rein bezogen wird, nicht erreicht wird, darüber herrscht heute wohl kaum noch eine Meinungsverschiedenheit.

Wir haben in ausführlicher Untersuchung, die an anderer Stelle veröffentlicht wird, gezeigt, dass bei genügender Reinheit, die durch

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 335 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 269 [1903].

Umkrystallisiren u. s. w. leicht zu erreichen ist, eine ganze Reihe von Säuren und sauren Salzen innerhalb eines Tausendstels des Werthes denselben Titer für dasselbe Alkali giebt. Natürlich ist es nothwendig, entweder denselben Indicator zu gebrauchen oder verschiedene Indicatoren unter vergleichbaren Verhältnissen.

Die von uns geprüften Säuren sind Bernsteinsäure, Benzoësäure, Weinsäure, Zimmtsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Kaliumbitartrat, Kaliumbiodat und Kaliumtetraoxalat, alle unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indicator. Titritt wurde mit Baryt, zumeist bei Siedehitze, zuweilen auch kalt. Hier stellt sich natürlich wegen des Kohlensäuregehaltes der Luft ein geringer Mehrverbrauch von Alkali ein, der in unseren Versuchen ziemlich constant war und dem Gehalt an Kohlensäure entsprach, der sich aus dem Kohlensäuregehalt der Zimmerluft von 0.04 pCt. berechnet.

Wir theilen folgende Versuchsergebnisse mit, die unter üblichen Vorsichtsmaassregeln heiss gewonnen sind; jede Zahl ist das Mittel aus 4 Versuchen, deren jeder mit Ausnahme eines, der um zwei, nur um eine Einheit der zweiten Decimale vom Mittelwerth abweicht¹⁾.

Je 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Tetraoxalat, Bernsteinsäure und Citronensäure verbrauchten 19.23, 19.24, 19.24 ccm Barytwasser.

Je 50 ccm $\frac{1}{50}$ -Tetraoxalat, Weinsäure, Salicylsäure, Benzoësäure verbrauchten 24.26, 24.26, 24.25 und 24.25 ccm eines anderen Barytwassers.

Wenn durch die maassanalytische Bestimmung Wasserstoffion aus der Methylengruppe nachweisbar wäre, so müsste die gleiche oder, soweit sie ausgeschlossen, eine andere Ursache auch bei den anderen Säuren in gleichem Sinne und im gleichen Betrage wirken, der sich angeblich auf 0.5 pCt., mithin auf das 10-Fache des wahrscheinlichen Fehlers, beläuft.

Das ist ganz unwahrscheinlich.

Bei der Malonsäure hat sich bei unseren Versuchen keine Uebereinstimmung mit den anderen Säuren gezeigt, aber der Unterschied liegt nach der anderen Seite, die Malonsäure erweist sich als schwächer. In der Kälte titritt, giebt sie freilich denselben Werth wie Tetraoxalat, in der Wärme um so niedrigere, je länger man vor dem Titriren kocht.

Statt 22.80 ccm Barytwasser beim Tetraoxalat wurden verbraucht:

nach 10'	22.75 ccm	30'	22.55 ccm	50'	22.27 ccm
» 20'	22.67 »	40'	22.27 »	120'	21.48 »

Es findet offenbar, was unseres Wissens noch nicht bekannt ist, schon in siedender wässriger Lösung eine langsame Spaltung der Malonsäure in Essigsäure und Kohlensäure statt.

¹⁾ Einzelne der gewählten Präparate waren zum Theil mehrfach mit solchen anderer Darstellung verglichen.

Die fehlerhaften Ergebnisse des Hrn. Ehrenfeld sind wie erwähnt zum Theil auf die fehlerhafte Wahl eines Vergleichsstoffes zurückführbar, zum Theil hängen sie vielleicht mit zu scharfem Trocknen der Bernsteinsäure zusammen¹⁾ Eine andere Fehlerquelle liegt aber in der unzulässigen und bei derartigen Versuchen geradezu unbegreiflichen Verwendung von Kalilauge, die stets kohlenensäurehaltig ist. Deshalb wird in Siedehitze weniger Kalilauge verbraucht, weil auch das Carbonat sich an der Neutralisation der Säure betheiligt; die Versuchsergebnisse des Hrn. Ehrenfeld werden also dadurch noch unverständlicher.

Hr. Ehrenfeld beruft sich auch auf Versuche von Degener, die aber gerade bei Bernsteinsäure von den seinigen abweichen. Im übrigen stehen die Versuche Degener's²⁾ mit Citronensäure und Weinsäure im Widerspruche mit den hier gemachten Erfahrungen, und für die Aepfelsäure wird wohl keine Ausnahme gelten.

Degener hat übrigens auch mit Kalilauge titirt, und eine Angabe über die als Vergleichsstoff dienende Titersubstanz fehlt, sodass eine Würdigung der Versuche nicht möglich ist.

Hrn. Ehrenfeld's Versuche über das Leitvermögen malonsaurer und bernsteinsaurer Salze wollen wir nicht kritisiren, an ihre Beweiskraft aber glauben wir nicht.

Dies — abgesehen von allem anderen — schon deshalb, weil die Genauigkeit der maassanalytischen Messung in diesem Falle wohl mindestens eben so gross ist wie die Messung der Leitfähigkeit.

Leipzig, am 23. November 1903. Phys.-chem. Inst. der Univ.

694. H. Bechhold: Ein Condensationsproduct von Indoxylsäure und Nitrosoantipyrin.

[Aus dem Kgl. Institut für experimentelle Therapie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. November 1903.)

In einer früheren Untersuchung haben P. Ehrlich und F. Sachs³⁾ die leichte Condensirbarkeit von aromatischen Nitrosobasen mit Methylenverbindungen nachgewiesen, und Fr. Pröscher⁴⁾, sowie F. Sachs und H. Barschall⁵⁾ haben die Anwendbarkeit der Methode in verschiedener Hinsicht dargethan. Einen neuen Beitrag hierzu, der

¹⁾ Die Säure wird hier seit über 12 Jahren mit zur Titerstellung verwendet, aber nur bei 60° getrocknet (Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 107).

²⁾ Festschrift d. Herzogl. Techn. Hochsch. Braunschweig 1897, 453.

³⁾ Diese Berichte 32, 2341 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 1436 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 35, 1437 [1902].