

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**



GEGRÜNDET

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**

---

HUNDERT UND EILFTER BAND.

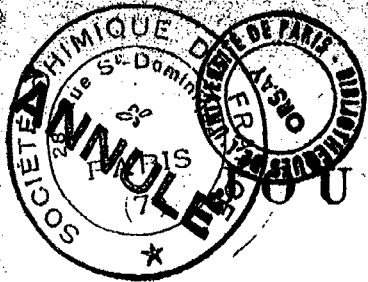
---

MIT EINER FIGURENTAFEL.

---

LEIPZIG, 1871.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



CPm 127

ANNUAL JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 3.



LEIPZIG, 1871.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# INHALT

## des dritten Bandes.

(Neue Folge.)



### Erstes Heft.

(20. Januar.)

	Seite
Dr. G. Hüfner: Ueber die Anwendung des unterbromigsauren Natrons als Reagens.....	1
H. Kolbe: Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen .....	28
W. Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins .....	38

(Schluss im nächsten Hefte).

### Zweites Heft.

(15. Februar.)

W. Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins (Schluss.)	49
E. Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge des Thymols .....	50
W. Heintz: Zur Geschichte der Erkenntniss der Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure .....	69
H. Kolbe: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung ....	73
Alexander Saytzeff: Ein neues Verfahren, die Fettsäuren in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln.	76
Alexander u. Michael Saytzeff: Ueber das Verhalten des normalen Jodbutyls gegen alkoholische Kalilauge	88

(Schluss im nächsten Hefte).

### Drittes Heft.

(1. April.)

Alexander u. Michael Saytzeff: Ueber das Verhalten des normalen Jodbutyls gegen alkoholische Kalilauge (Schluss) .....	97
--	----

	Seite
R. Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.....	108
W. Heintz: Noch ein Wort über die Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure .....	120
A. d. Claus: Ueber die chemische Constitution der Diglycol- säure und der Glycolamidsäuren .....	128
H. Kolbe: Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome .....	127
W. Stein: Ueber die vermeintliche Unfähigkeit des Kali zur Ultramarinbildung.....	187
A. Schwarzer: Ueber die maassanalytische Bestimmung des Eisenoxyds mittelst Jodkalium.....	189
Peter Griess: Ueber ein neues Phenylendiamin .....	143

### Viertes Heft.

(11. April.)

Dr. S. M. Jörgensen: Ueber die Superjodide der Alkaloide (Fortsetzung) .....	154
v. Kobell: Ueber das Verhalten der lithionhaltigen Mine- ralien vor dem Spectroskop und über Auffinden des Thalliums im Sphalerit von Geroldseck im Breisgau ...	176
O. Loew: Einige neue Derivate des Albumins .....	180
C. W. Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten Ver- bindungen des fünfatomigen Stickstoffs.....	186
(Schluss im nächsten Hefte).	

### Fünftes Heft.

(30. April.)

C. W. Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten Ver- bindungen des fünfatomigen Stickstoffs. (Schluss) ...	198
August Freund: Ueber die Produkte der sauren Gährung von Weizenkleie .....	224
A. d. Claus u. W. Krall: Ueber die Einwirkung von Chlor- schwefel auf Anilin bei Gegenwart von Schwefelkohlen- stoff. (Schluss im nächsten Hefte.).....	240

## Sechstes Heft.

(20. Mai.)

	Seite
Ad. Claus und W. Krall: Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff. (Schluss.).....	241
Ad. Claus: Nachschrift über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin .....	256
L. A. Buchner: Ueber die Bildung durchsichtiger, dem Steinsalze ähnlicher Salzwürfel .....	259
Ad. Claus: Ueber die Structurformeln .....	266
Emil Brescius: Untersuchungen über Eisenoxydhydrat...	272
Dr. F. W. Krecke: Die Dissociationserscheinungen wässriger Lösungen von Eisenchlorid.....	286

(Schluss im nächsten Heft.)

## Siebentes Heft.

(31. Mai.)

Dr. F. W. Krecke: Die Dissociationserscheinungen wässriger Lösungen von Eisenchlorid. (Schluss.).....	289
H. Ritthausen und Dr. U. Kreusler: Leucin aus Pflanzenproteinstoffen .....	307
Dieselben: Ueber die Verbreitung der Asparaginsäure und Glutaminsäure unter den Zersetzungsproducten der Proteinstoffe .....	314
A. Schertel: Chemische Veränderungen am Hildesheimer Silberfunde .....	317
W. H. Perkin: Ueber einige Abkömmlinge des Anthracens	320
Dr. S. M. Jörgensen: Ueber die Superjodide der Alkaloide	328

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

## Achtes und neuntes Heft.

(5. Juli.)

Dr. S. M. Jörgensen: Ueber die Superjodide der Alkaloide (Fortsetzung.) .....	337
Prof. Dr. H. Fleck: Ueber einen einfachen Gasabsorptions- und Gaswasch-Apparat .....	349
Derselbe: Ueber die Anwendung eines Reflectors bei Spectraluntersuchungen .....	352

M. Mercadante: Notiz über die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Citronensäure .....	356
A. Lieben und A. Rossi: Ueber die normale Valeriansäure .....	358
Rudolph Weber: Ueber eine Verbindung von Schwefelsäure mit Salpetersäure .....	366
R. Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen von Imsenium und Niobium, sowie über die Zusammensetzung der Niobmineralien. (Fortsetzung folgt) .....	373
Dr. Alexander Saytzeff: Umwandlung der Bernsteinsäure in den entsprechenden zweiatomigen Alkohol. (Vorläufige Mittheilung) .....	427
W. Stein: Der Kobaltultramarin, ein weiterer Beitrag zur Kenntniß von der Entstehung der Körperfarbe .....	428
A. Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure und einige Abkömmlinge derselben .....	481
(Fortsetzung im nächsten Hefte.)	

## Zehntes Heft.

(18. Juli.)

A. Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure und einige Abkömmlige derselben. (Schluss) .....	488
A. Rossi: Ueber die Synthese des normalen Propylalkohols, ausgehend vom Aethylalkohol .....	455
A. Lieben und A. Rossi: Ueber den normalen Amylalkohol und die normale Capronsäure .....	459
v. Kobell: Mineralogisch-chemische Mittheilungen:	
1) Ueber den Monzonit, eine neue Mineralspecies ...	465
2) Marcellin. Constitution der Kieselerde .....	467
3) Ueber das Verhalten von Schwefelwismuth zu Jodkalium vor dem Löthrohr. Wismuth von St. José in Brasilien .....	469
4) Abnorme Chlornatriumkrystalle .....	471
Th. Scheerer: Einige Beobachtungen bei der Analyse verschiedener im Handel vorkommender Zinnsorten .....	472
Derselbe: Neue Trennungsart der Magnesia von Kali und Natron .....	476
H. Fresenius: Ueber Rosolsäure. (Vorläufige Mittheilung.)	477





# Ueber die Anwendung des unterbromigsauen Natrons als Reagens;

von

Dr. G. Hüfner.

Bestimmung des Harnstoffs.

Lösungen von unterchlorigsauren Salzen besitzen, wie lange bekannt, das Vermögen, Ammoniakverbindungen in der Weise zu zerlegen, dass der Stickstoff des Ammoniaks gasförmig ausgetrieben, der Wasserstoff aber mit dem Sauerstoff der unterchlorigen Säure zu Wasser vereinigt wird.

Auf diese Reaction gründete schon Wöhler<sup>1)</sup> eine Methode zur Prüfung des Guano auf seinen Ammoniakgehalt, welche alsbald von Erdmann aufgenommen und nur wenig verändert wurde<sup>2)</sup>. Die Methode beruht auf dem Principe, das Stickgas zu messen, welches eine gewogene Menge Guano ausgiebt, wenn derselbe mit einer Auflösung von Chlorkalk geschüttelt wird, und sodann aus diesem Volumen den Ammoniakgehalt selbst zu berechnen.

In ähnlicher Weise, wie gegen Ammoniaksalze, verhält sich die unterchlorige Säure gegen den Harnstoff. Auch er zerfällt, mit derselben in Berührung gebracht, in freies Stickgas und in Wasserstoff, welcher zu Wasser, und in Carbonyl, welches zu Kohlensäure verbrannt wird.

<sup>1)</sup> Praktische Uebungen in der chem. Analyse. Göttingen 1853.

<sup>2)</sup> Diss. Journ. 71, 210.

## 2 Hüfner: Ueber die Anwendung des

Wie den Ammoniakgehalt, so musste es also auch möglich sein, den Harnstoffgehalt wässriger Lösungen mittels jenes Reagens zu bestimmen; denn da man weiss, dass 1 Grm. Harnstoff 370 Cc. N (bei 0° und 760 Mm. Druck) verdichtet enthält, so findet man die Gewichtsmenge des in der Lösung enthaltenen Harnstoffs,  $h$ , aus der einfachen Gleichung:

$$h = \frac{v(b-b')}{760 \cdot 370 \cdot (1 + 0,00366 t)} \cdot \dots \cdot (1)$$

worin  $v$  das abgelesene Gasvolumen in Cubikcentimetern,  $b'$  die Tension des Wasserdampfs beim beobachteten Temperaturgrade bedeutet. Bezeichnet man ferner das Volumen der angewandten Lösung mit  $a$ , den Procentgehalt desselben an Harnstoff mit  $p$ , so findet man  $p$  unmittelbar aus der Formel:

$$p = \frac{100 v (b-b')}{760 \cdot 370 \cdot a (1 + 0,00366 t)} \cdot \dots \cdot (2)$$

In der That hat schon E. W. Davy im Jahre 1854<sup>1)</sup> für diesen Zweck ein Verfahren angegeben, das freilich noch sehr primitiv war. Derselbe brachte in eine möglichst lange Messröhre zu unterst eine Säule von Quecksilber, darauf eine abgemessene Quantität Harn und endlich bis an den Rand eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natron. Nun verschloss er die Oeffnung des Rohres mit dem Daumen, schüttelte das Ganze und senkte es, die Oeffnung nach unten, in eine gesättigte Lösung von Kochsalz. Nach 3—4stündigem Stehen fand er die Gasentwicklung beendet und vollzog er die Messung. Wenig genauer ging später Leconte<sup>2)</sup> zu Werke; aber sein Apparat bestand bereits aus mehreren Theilen; aus einer circa 150 Cc. haltenden Flasche zur Aufnahme des Harns und der Lauge, aus einem Gasleitungsrohr und einer Messglocke. Auch er goss das Reagens ohne Weiteres auf die Lösung des Harnstoffs, und erst, nachdem dies geschehen, verschloss er den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen,

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [4] 7, 385. — Jahresber. d. Chem. für 1854, 752.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 1858, 47 (Nr. 5), 237. — Dies. Journ. 76, 353.



aus welchem das Gasleitungsrohr nach dem mit Wasser abgesperrten und gefüllten Messrohre hinüberführte. Leconte unterstützte die Reaction durch Erwärmen des Kölbchens im Wasserbade oder auch über freiem Feuer. Die Resultate, welche er erhielt, waren sehr befriedigend. Er bestimmte den Harnstoff auf einige Tausendtheile genau; aber freilich mit Hilfe einer Correctur: in allen Fällen musste er nämlich die Volumzahl  $v$  nicht durch 370, sondern durch 340 dividiren; denn anstatt der für 1 Dgrm. Harnstoff geforderten 37 Co. N hatte er immer nur etwa 34 erhalten.

Trotz diesen Empfehlungen hat sich das unterchlorigsaure Natron keinen dauernden Eingang in die quantitative Harnanalyse erringen können. Zum Theil mag wohl die Schuld hiervon in der Unzuverlässigkeit jenes Reagens selber liegen, zum Theil aber liegt sie gewiss auch in der Mangelhaftigkeit der bisher vorgeschlagenen Verfahren.

Glücklicher in der Verwerthung der Reaction zu praktischen Zwecken war W. Knop. Sein auf dieselbe gegründetes Azotometer<sup>1)</sup> ist den landwirthschaftlichen Chemikern längst vertraut; eine allgemeinere Brauchbarkeit hat sich aber seine Methode erst seit Kurzem<sup>2)</sup> erworben, seitdem er zeigte, dass sich anstatt des unzuverlässigen unterchlorigsauren Natrons zweckmässiger Lösungen von unterbromigsaurem Baryt oder von unterbromigsaurem Natron verwenden lassen, Lösungen, die nicht nur wirksamer und haltbarer sind, deren Bereitung auch rasch und sicher gelingt. Zugleich mit dem neuen und haltbaren Reagens verdanken wir Knop auch die Wiederanwendung der Reaction in der Harnanalyse. Die Bestimmung des Harnstoffs geschieht nach seiner Methode, mit dem Azotometer, so rasch und so elegant, dass es möglich ist, schon innerhalb 15—20 Minuten deren mehrere und zwar hinreichend genau zu vollenden.

---

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1860, 244.

<sup>2)</sup> Berichte d. Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1870, 11.

Wenn ich trotzdem eine Aenderung jener Methode und einen andern Apparat vorschlage, so geschieht es aus Gründen, welche aus folgender Betrachtung klar werden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Methode Knop's und denjenigen Davy's und Leconte's liegt im Verfahren beim Auffangen und Messen des Gases. Ersterer bestimmt die gelieferte Gasmenge aus der Differenz der Volumen im U-Rohr, letztere messen sie direct. So werden die Vorbereitungen am Knop'schen Apparat sehr reinlich; mit keiner Lauge braucht man seine Finger zu beschmutzen, wie Davy, und man hat nicht zu befürchten, dass etwaige Gasbläschen schon vor vollendeter Zusammenstellung des Apparates entrinnen, wie bei beiden. Bei Knop kommt das Reagens nicht eher mit dem Harnstoff in Berührung, als bis alle Vorbereitungen fertig sind; die Gasentwicklung selbst ist in wenigen Minuten beendet, und die Berücksichtigung der Tension des Dampfes ist — bei der Differenzbestimmung des Volums — in Folge hiervon unnöthig.

Allein, auch abgesehen von dem Fehler, welchen die Verwendung eines langen, beweglichen Kautschukschlauches bei Messungen von Gasmenge, welche zum Theil von solchem Schlauche umgeben sind, bedingen kann, ist man bei Benutzung des Knop'schen Apparates auch nicht im Stande, ein gewisses regelmässiges Deficit an Stickstoff auf rationellem Wege zu corrigiren.

In den meisten Fällen, so namentlich, wenn geringe Mengen von Harnstoff zum Versuche benutzt werden, gelingt es wohl, das auftretende Deficit durch die Annahme, dass eine dem Volumen des Entwicklungsgefässes proportionale, bei höherer Temperatur abnehmende Stickstoffmenge von der Lauge zurückgehalten werde, zu compensiren, und zwar so glücklich, dass oft eine fast absolute Genauigkeit der Resultate dadurch erzielt scheint. Allein diese Correctur beruht eben doch nur auf der ganz willkürlichen Annahme, dass der Absorptionscoefficient des

Stickstoffs für die Lauge derselbe sei wie für reines Wasser, und dass etwaige Aenderungen desselben den gleichen physikalischen Gesetzen folgen wie die Aenderungen jenes. Indess gesetzt auch, eine solche Annahme wäre thatsächlich berechtigt, so würde sie doch bei den sonstigen Bedingungen des Knop'schen Verfahrens das regelmässige Deficit durchaus nicht erklären. Im Gegentheile wäre vielmehr ein Ueberschuss von Gas zu erwarten, wie sich aus folgender Betrachtung ergibt.

Die Lauge sei, ehe wir sie zum Versuche benutzen, hinlänglich mit den atmosphärischen Gasen gesättigt; denn sie hat ja stets mindestens 12 Stunden unter dem Drucke der Atmosphäre gestanden. Sind nun die einzelnen Theile des Apparates soweit zusammengestellt, dass die erste Ablesung des Wasserstandes geschehen kann, so steht die Lauge im Entwicklungsgefässe noch unter dem gleichen Drucke. Das über ihr, zum Theil im Schlauche, zum Theil im U-Rohre befindliche Luftvolum sei = 20 Cc.; es befinden sich also über ihr 16 Cc. N, 4 Cc. O. Ist nun nach beendeter Reaction das anfängliche Volumen etwa bis auf 40 Cc. gestiegen, so hat sich, wenn das Wasserniveau in beiden Röhren wieder gleich geworden, der Partiardruck des N über der Lauge nur wenig, von  $\frac{2}{10}$  auf  $\frac{3}{10}$  erhöht, derjenige des Sauerstoffs dagegen gerade um die Hälfte, von  $\frac{2}{10}$  auf  $\frac{1}{10}$  erniedrigt. Folgten nun die Gase bei dem in Rede stehenden Vorgange lediglich physikalischen-Gesetzen, so dürfte die Lauge nach der Reaction nur  $\frac{1}{10}$  mehr Stickgasmoleküle zurückhalten, als sie schon absorbirt enthielt, müsste aber dafür die Hälfte alles absorbirt gewesenen Sauerstoffs an die überstehende Atmosphäre abgeben; — und da nun der Absorptionscoëfficient des letzteren doppelt so gross ist, als der des Stickstoffs für Wasser, so müsste vielmehr eine Vergrösserung des beobachteten Volums, anstatt einer Verminderung, die Folge sein. Die vorstehende Ueberlegung, in welcher der Einfluss der Zeit auf die besprochenen Vorgänge absichtlich unbeachtet gelassen ist, soll nur lehren, dass das Auftreten des jederzeit beobachteten Deficits in ganz anderen Ursachen zu

## 6 Hüfner: Ueber die Anwendung des

suchen ist, als bloß in einer vom Gasdrucke abhängigen Absorption.

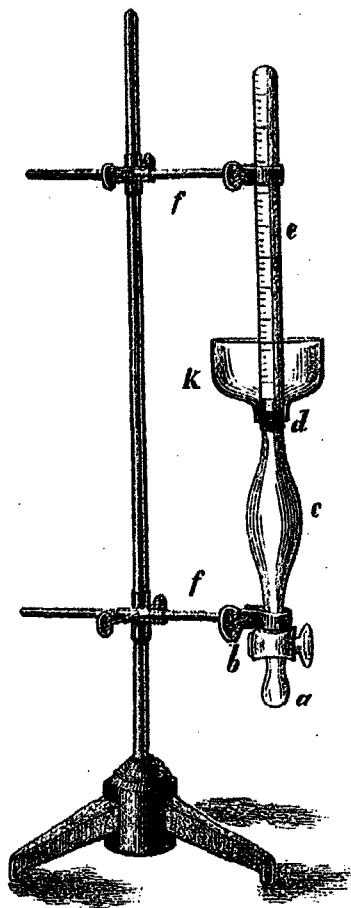
Von vornherein darf das Auftreten eines Deficits bei derartigen Harnstoffbestimmungen Niemand verwundern. Wir wissen, dass, wenn chemische Umsetzungen rasch und vollständig verlaufen sollen, dieselben in der Regel durch irgend ein Zuthun von unserer Seite zu unterstützen sind. Wir können täglich bemerken, wie nach der ersten heftigen Einwirkung zweier Körper auf einander die Reaction bald schwächer und schwächer wird, und wie sie erlischt, noch ehe sämtliches Material, an welchem der Process abläuft, verbraucht ist. Jedenfalls werden, sobald die erste Massenwirkung der Flüssigkeiten vorüber ist, die Begegnungen der auf einander wirkenden Moleküle seltner und seltner und so der weitere Verlauf des Processes mehr und mehr verlangsamt; oder vielleicht auch, dass zugleich die lebendige Kraft der Moleküle vermindert wird, und gewisse Widerstände nicht mehr zu bewältigen vermag; oder auch, dass das Dazwischendringen neuer Moleküle, solcher, welche eben jener Reaction erst ihre Entstehung verdanken, ein Hemmniss bietet. In jedem Falle suchen wir durch irgend eine Beschleunigung der Molekularbewegung, sei es auf mechanischem Wege, durch Schütteln, sei es durch Erwärmen, jene Begegnungen der Moleküle wieder zu befördern und ihre lebendige Kraft zu erhöhen. Bei einer Reihe chemischer Umsetzungen, die wir zum Zwecke quantitativer Bestimmungen veranlassen, sind solche Unterstützungen nothwendig: warum gerade soll sich die Umsetzung des Harnstoffs mit der unterbromigen Säure in einem Augenblicke und ohne alle Hülfsmittel vollziehen? —

Die Anwendung des wichtigsten, der Wärme, ist aber beim Knop'schen Verfahren nicht gestattet. Erwärmt man die Lauge, so zersetzt sie sich und giebt Sauerstoff aus, und dieser addirt sich dem Stickstoff hinzu, ohne dass der Apparat eine Möglichkeit böte, sich von dem gleichzeitigen Auftreten desselben im entwickelten Gase durch eine Analyse zu überzeugen. Es musste also eine Ein-

richtung getroffen werden, welche die Hauptmenge des Gases sich ebenso schnell entwickeln lässt, wie beim Knop'schen Verfahren, die es zugleich aber ermöglicht, das entwickelte Gas direct und gesondert zu gewinnen; um

bei Versuchen, wo man die Reaction durch Erwärmen unterstützt hat, durch Subtraction des beigemengten Sauerstoffs vom ganzen Volum die Auffindung des Stickgasvolums zu gestatten. Zu diesem Zwecke bediene ich mich folgenden einfachen Apparates (s. nebenstehende Figur).

Ein etwa 100 Cc. fassendes bauchiges Gefäss, c, steht vermittelst eines mässig weiten Halses (von 1,5 Cm. Durchmesser) mit einem kleineren, höchstens 10—11 Cc. haltenden, Gefässchen, a, in solider Verbindung. Zwischen den beiden ist bei b ein luftdicht schliessender Glashahn eingeschaltet, dessen Bohrung nicht unter 7—8 Mm. weit sein darf. Das obere verjüngte Ende des grösseren Gefässes, d, umschliesst, durch einen



Kautschukring hinlänglich gedichtet, der Hals einer in ihrem oberen Viertel abgesprengten, 1 Dm. weiten Spiritusflasche in der Weise, dass dadurch eine Schale k von 4—5 Cm. Tiefe gebildet wird, aus deren Mitte jenes

## 8 Hüfner: Ueber die Anwendung des

verjüngte Stück ungefähr 1 Cm. hoch hervorsteht. Das letztere ragt zugleich in die Oeffnung des darüber stehenden Messrohres *c* hinein, welches etwa 30 Cm. lang und 2 Cm. weit, in Fünftelcubikcentimeter getheilt und genau calibriert ist. Für die Befestigung des ganzen Apparates sorgen die Halterarme *f* eines eisernen Stativs, deren unterer das Gefäss *c* unmittelbar oberhalb des Hahnes *b*, deren oberer die Messglocke *e* in der Mitte umfasst und in sicherer Lage erhält.

Die Harnstoffbestimmung mit diesem Apparate geschieht in folgender Weise: Mit Hilfe eines langhalsigen Trichters füllt man zunächst das Gefässchen *a* sammt Hahnbohrung mit der Lösung des Harnstoffs und schliesst hierauf den Hahn. Alsdann giesst man in das grössere Gefäss *c* bis an den Rand eine Mischung aus gleichen Theilen Lauge und destillirten Wassers, und in die Schale *k* eine 2 Cm. hohe Schicht einer als Sperrflüssigkeit dienenden gesättigten Lösung von Kochsalz. Während dem entwickeln sich aus *c* nur wenige Luftbläschen. Sind sie verschwunden, so stülpt man über *d* die mit destillirtem Wasser gefüllte und mit dem Daumen verschlossene Messröhre *e*, und wenn diese befestigt ist, sind alle Vorbereitungen beendet. Jetzt dreht man mit einem Male den Hahn *b* vollständig auf und bringt so die auf einander wirkenden Flüssigkeiten in plötzliche Berührung. Vermöge ihres höheren specifischen Gewichts sinkt die Lauge augenblicklich nach unten, mischt sich in der Hahnbohrung mit der Lösung des Harnstoffs und bewirkt dessen Zersetzung unter einer lebhaften Entwicklung des verlangten Gases. Diese Entwicklung ist oft so heftig, dass ein grosser Theil der Lauge mit hinauf in die Messglocke gerissen wird, wo sie das dort befindliche Wasser intensiv gelb färbt. Vom Zeitpunkte der Füllung des Gefässchens *a* bis zum Ende der raschen Entwicklung des Gases verstreichen, wofern nur die Lauge möglichst frisch und concentrirt und ihre erste Berührung und Mischung mit der Harnstofflösung hinreichend schnell und vollkommen war, kaum mehr als 2—3 Minuten. Während derselben ge-

schiebt das Aufsteigen der Bläschen reinlich (ohne Bildung grösserer Schaummassen), aber in dichten Schaaren. — Nach dieser Frist ist die Entwicklung der Hauptsache nach gewöhnlich beendet. Dass dann aber noch nicht alle Harnstoffmoleküle zerlegt sind, beweisen die vereinzelt Nachzügler, die noch immer von Zeit zu Zeit, und namentlich, wenn man etwas an dem Apparate rüttelt, von unten auf in die Höhe steigen. —

Will man sich mit weniger genauen Resultaten begnügen, so kann man den Versuch schon nach 5 Minuten abbrechen. Man nimmt alsdann die Messglocke, deren Oeffnung mit dem Daumen verschlossen wird, aus dem Apparate heraus, bringt sie in einen bereit gehaltenen, mit Wasser gefüllten Cylinder und verfährt damit behufs Messung des Gases ganz nach der Dumas'schen Regel zur Stickstoffbestimmung.

Folgende zwei Beispiele zeigen den Grad von Genauigkeit, der sich nach diesem kurzen Verfahren erreichen lässt. Die hierzu angewandte Harnstofflösung war ausserordentlich verdünnt; ihr Procentgehalt an Harnstoff betrug 0,358 p.C. Die Lauge war frisch und erst am Abend vorher nach der Knop'schen Vorschrift bereitet.

I. Versuch.

Angewandtes Volumen der Harnstofflösung . . . . .	10,34 = a
Abgelesenes Gasvolumen (aus der Calibrirtabelle) . . . . .	14,50 = v
Barometerstand . . . . .	743,0 = b
Temperatur während der Messung . . . . .	20,0 = t
Tension des Wasserdampfs bei dieser Temperatur . . . . .	17,89 = b'.

Setzt man diese Werthe in die Formel (2),

$$p = \frac{100 v (b - b')}{760 \cdot 370 a (1 + 0,00366 t)'}.$$

so erhält man  $p = 0,3872$ .

Im II. Versuch war

a =	10,34
v =	14,40
b =	741,90
t =	20,00
b' =	17,89,

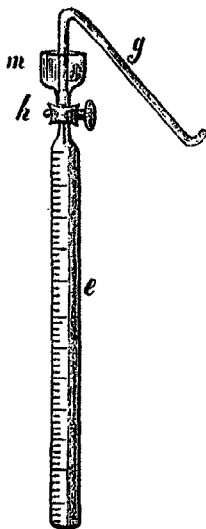
also  $p = 0,3843$ .

## 10 Hüfner: Ueber die Anwendung des

Gesetzt nun, die angewandte Harnstofflösung sei eine selbst 10fache Verdünnung eines Harnes gewesen, dessen wirklicher Gehalt an Harnstoff 3,580 betrug, so würden die von mir gefundenen Procente im ersten Falle = 3,374, im andern = 3,343

Gefordert	Gef.	
	I.	II.
3,580	3,374	3,343

zu setzen sein, also immer noch Resultate vorstellen, die bei einem so raschen Verfahren recht wohl befriedigen können.



Allein mögen auch die auf solchem Wege erlangten Resultate noch so genau mit der Rechnung übereinstimmen; jedenfalls verdienen sie nicht eher Vertrauen, als bis man sich nach einer der bekannten eudiometrischen Methoden von der Reinheit des Stickstoffs überzeugt hat. Um dieses zu können und um zugleich den berechneten Stickstoff möglichst vollständig zu gewinnen, fängt man das Gas nicht in einer gewöhnlichen Messglocke, sondern in einer solchen von folgender Einrichtung auf (s. beistehende Figur).

An das graduirte und genau calibrirte Rohr e fügt sich ein dünner, 4—6 Cm. langer Hals, welcher in der Mitte durch einen luftdicht schliessenden Glashahn h unterbrochen und am Ende zu der becherförmigen Mündung m erweitert ist. In den Hals dieser becherförmigen Mündung ist, wie beim Bunsen'schen Knallgasentwicklungsapparate, das eine Ende eines capillaren S-förmig gebogenen Gasleitungsrohres g luftdicht eingeschliffen, welches zur Ueberführung des Gases in ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer benutzt werden kann.



Soll letzteres geschehen, soll ein in diesem Messrohre aufgefangenes Gasvolumen in ein Eudiometer übergefüllt werden, so befestigt man das Messrohr dergestalt in einer Quecksilberwanne, dass sich bequem die Mündung des Rohres unter Quecksilber mit einem mit Sublimatlösung befeuchteten Kautschukstopfen verschliessen lässt. Dieser Stopfen ist durchbohrt und die gläserne Canüle, welche durch ihn hindurchführt, steht mittelst eines kurzen Kautschukschlauches mit einem langen, am gleichen Stative wie die Messröhre befestigten Glastrichter in Verbindung, welcher mit Quecksilber gefüllt wird. Eine Klemmschraube an diesem Kautschukstück gestattet den Abschluss und eine bequeme Regulirung des Quecksilberdurchflusses. Sind alle Theile der letztern Vorrichtung genau mit Quecksilber gefüllt, alle Luftbläschen sorgfältig entfernt und die Klemme geschlossen, so giesst man auch m zur Hälfte mit Quecksilber voll, erfüllt damit durch blosses Eindrücken von g zugleich dieses und führt dessen Mündung unter das Eudiometer, welches, in eine Quecksilberschale getaucht, von einem zweiten Halter getragen wird. Jetzt öffnet man zunächst den Hahn h, bringt sodann den Stopfen unter Quecksilber in e und öffnet hierauf vorsichtig die Klemme. Alsbald steigt das Wasser im Messrohr empor und drängt die Luft nach dem Eudiometer hinüber. Aehnliche Vorrichtungen sind schon so oft beschrieben, dass mir eine Zeichnung davon unnöthig scheint. — Ich habe mich überzeugt, dass bei nur einiger Sorgfalt im Handhaben des Hahnes und der Klemme niemals ein Luftbläschen aus dem Trichter mit übergerissen wird; dass es dagegen möglich ist, falls nur die Lichtung von g hinlänglich capillar, selbst das letzte Gasbläschen aus e zu verdrängen, ohne dass mehr als ein Tröpfchen Wasser mit hinüber gelangte. Sicherer ist es indessen immerhin, den Hahn h noch vorher zu schliessen und den etwa in g zurückbleibenden Rest als zu unbedeutend zu vernachlässigen.

Dieses Verfahren erlaubt nun bei der Bestimmung des Harnstoffs die ganze Genauigkeit gasometrischer

## 12 Hufner: Ueber die Anwendung des

Methoden; denn es gestattet 1) die Ablesung des entwickelten Gases über Quecksilber, und somit 2) die Analyse dieses Gases; und weil das letztere, so erlaubt es auch ohne Gefahr den Versuch, die Reaction durch gelindes Erwärmen des Kugelapparates wirklich zu beenden.

Folgende zwei Versuche wurden an der gleichen Harnstofflösung ausgeführt, wie die beiden ersten. Es ward dabei, nachdem die erste rasche Entwicklung vorüber war, die Kugel des Apparates allmählich bis über den Hahn in ein Becherglas eingesenkt, in welchem sich Wasser von einer Temperatur von 60—70° befand.

Nach etwa  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen, während dessen das abgekühlte Wasser nur einmal durch warmes ersetzt worden, wurde die mit Hahn versehene Messglocke abgenommen, zu möglichster Entfernung der Lauge in einen grossen, mit Wasser gefüllten Cylinder gebracht und endlich das Gas nach dem so eben beschriebenen Verfahren in ein Eudiometer übergefüllt.

In beiden Versuchen betrug die Menge der angewandten Harnstofflösung 11,15 Cc.

Versuch I ergab ein Gesamtvolum von 15,19 Cc. bei 0° und 760 Mm. Druck. Davon waren

0,75 Cc. O

14,44 „ N.

Versuch II gab als Gesamtgasmenge 15,23 Cc. bei 0° und 760 Mm. Druck; und diese bestand aus

0,73 Cc. O

14,50 „ N.

Der Procentgehalt an Harnstoff war darnach im ersten Falle 0,3497, im zweiten 0,3511; oder, wie in den beiden ersten Versuchen, mit 10 multiplicirt:

	Gef.	
Gefordert	I.	II.
	3,578	3,497 3,511.

Durch die Subtraction des Sauerstoffvolums vom Ganzen sind zugleich diejenigen Fehler vermieden, die aus der Ge-

legenheit zu Diffusionen, welche das Dumas'sche Verfahren bietet, entspringen können.

Auf solchem Wege untersuchte ich auch die chemische Beschaffenheit des Gases, welches frische Lauge allein bei längerem Erwärmen ausgiebt. Zu diesem Behufe füllte ich mit derselben ein ungefähr 100 Cc. haltendes Kölbchen, befestigte es ganz wie den Harnstoffapparat in der die Sperrflüssigkeit haltenden Schaal, so dass sein Hals in die Mündung des Messrohrs hineinragte, und erhitze es etwa 5 Stunden lang im Wasserbade bei einer Temperatur von 80—90°. Nach dieser Zeit hatten sich ungefähr 16 Cc. eines Gases entwickelt<sup>1)</sup>, das laut angestellter Analyse beinahe lediglich aus Sauerstoff bestand; denn der gefundene Stickstoffgehalt war nur 0,5 p.C. Von Seiten der erwärmten Lauge droht also dem aufgefangenen Stickgas keine andere als nur eine Verunreinigung mit Sauerstoff.

Soll die Methode auf den Harn angewandt werden, so ist keine weitere Zurichtung desselben nothwendig, als eine passende Verdünnung. 2—3 Cc. frischen Harnes genügen vollständig für eine einzelne Bestimmung. Hat man also 10 Cc. Harn zur Verfügung, so verdünnt man denselben bis auf 40, höchstens 50, und benutzt die Lösung zu mehreren einander controlirenden Versuchen. Für physiologische Experimente, in denen oft nur wenige Cubiccentimeter Harn gewonnen werden, über deren Gehalt an Harnstoff man aber doch einen raschen und genauen Aufschluss erhalten möchte, ist der Besitz dieser Methode nicht hoch genug zu schätzen. Gerade aus der Anwendung so kleiner Harnmengen für die Analyse könnte man der Methode allerdings einen Vorwurf machen, weil bei der Berechnung des Procentgehaltes auf grössere Mengen sich auch der Fehler um ein Entsprechendes vergrössert. Dass hierbei indess kein bedeutender Fehler zu befürchten ist, lehren die oben mitgetheilten Versuche. —

<sup>1)</sup> In zwei späteren Versuchen fand ich in gleicher Zeit, bei sonst gleichen Bedingungen, nur gegen 6 Cc. Gesamtgas.

Folgende zwei Bestimmungen wurden mit einem Harn  
ausgeführt, der genau bis auf's Vierfache verdünnt worden  
war. Das angewandte Volum der Mischung,  $a$ , enthielt

also  $\frac{a}{4}$  Harn. Im ersten Versuche war:

Angewandtes Volum der Mischung . . . . .	10,34 = $a$
Abgelesenes Gasvolumen . . . . .	20,79 = $v$
Barometerstand . . . . .	762,80 = $b$
Temperatur . . . . .	18,50 = $t$
Tension . . . . .	15,85 = $b'$

Substituirt man diese Werthe in die Formel:

$$p = \frac{400 v (b - b')}{760 \cdot 370 \cdot a (1 + 0,00366 t)}$$

so erhält man  $p = 2,0008$ .

Im zweiten Versuch war:

$a$ =	10,34
$v$ =	20,68
$b$ =	762,80
$t$ =	15,50
$b'$ =	13,11,

hiernach ergab sich  $p = 2,0037$ .

Die Uebereinstimmung der einzelnen Resultate ist also  
eine sehr befriedigende.

Etwaige Fehler der Methode sind zumeist in der  
Natur des Reagens selber begründet. So bildet sich  
beim Eingiessen von Brom in Aetznatronlauge ausser  
Bromnatrium nicht allein unterbromige Säure, sondern zu-  
gleich auch Bromsäure und vielleicht bromige Säure. Wie  
viel in einem bestimmten Laugenvolum gerade von der wirk-  
samen unterbromigen Säure, wie viel von den andern vor-  
handen ist, können wir ohne Weiteres nicht sagen. Auch  
haben wir die Bedingungen durchaus nicht völlig in der  
Gewalt, welche bald eine Mehrbildung der einen, bald  
eine solche der andern Säure begünstigen. Ein Mehr der  
höher oxydirten Säuren kann aber recht wohl die Wirkung  
der niedrigsten Oxydationsstufe beeinträchtigen. Bromige  
Säure kann vielleicht gar mit dem Harnstoff eine Verbind-  
ung bilden und so einen Theil desselben der Einwirkung  
der unterbromigen Säure entziehen. Ich erinnere nur an

die Beobachtung von Schiel<sup>1)</sup>), welcher den Harnstoff mit chloriger Säure eine krystallinische Verbindung bilden sah.

Man konnte also Anfangs recht wohl darüber in Zweifel sein, ob überhaupt ein solches Reagens Einlass in die quantitative Analyse verdiene. Befolgt man indessen bei seiner Bereitung genau die von Knop gegebene Vorschrift, und lässt man die Lauge vor ihrer Anwendung höchstens 1 Nacht lang stehen, so erhält man jederzeit ein Reagens von ausreichender Wirkung.

Anders steht es mit dem mehrmaligen Gebrauche derselben Lauge. Allerdings bleibt dieselbe so lange fähig, Harnstoff zu zersetzen, als sie noch gelb gefärbt ist; allein eine einfache Ueberlegung der molekularen Vorgänge lässt vermuthen, dass diese Wirkungen immer langsamer und träger werden, dass eine vollständige Zersetzung einer gegebenen Harnstoffmenge durch dieselbe um so mehr Zeit beanspruchen werde, je mehr 1) die Lauge verdünnt, und je mehr 2) von den Molekülen der unterbromigen Säure schon verbraucht sind. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, in einer Weise, welche die Anwendung schon gebrauchter Lauge zu raschen und genauen Bestimmungen entschieden widerräth. 10,84 Ccm. desselben verdünnten Harnes, der schon zu den beiden früheren Bestimmungen gedient hatte, gaben bei Behandlung mit einer bereits 2 mal benutzten Lauge statt 2,000 p.C. nur 1,856, trotzdem die Dauer der Einwirkung bei diesem Versuche mehr als 12 Stunden betrug.

Der Fehler, welcher aus einer Verringerung des Absorptionscoefficienten des Stickstoffs für Wasser entspringen kann, wenn dasselbe mit der Lauge gemischt wird, ist zu gering, um berücksichtigt zu werden. Füllt man den Harnbehälter des Ureometers, a, anstatt mit Harn, mit destillirtem Wasser und lässt zu diesem die Lauge fließen, so entwickelt sich aus ersterem, selbst nach längerer Zeit,

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 112, 73–80.

nur soviel Gas, dass dessen Volum für jede genaue Messung zu klein ist. Harn aber enthält meist noch weniger Stickstoff absorbiert, als reines Wasser (0,78—1,28 Vol. p.C.).

Die Einrichtung des Apparates kann nur dann einen wesentlichen Fehler bedingen, wenn die Bohrung des Hahnes nicht von genügender Weite ist. Ich habe mich durch vielfache Versuche überzeugt, dass die Zersetzung des Harnstoffs in kürzester Zeit um so vollständiger geschieht, je grössere Mengen der auf einander wirkenden Moleküle sogleich mit einem Schlage in Wechselwirkung treten.

Ist daher die Hahnbohrung zu eng, um eine rasche Mischung zu gestatten, so zieht sich die Reaction in gleichmässiger Stärke mehrere Stunden lang hin, ohne selbst dann, wenn die Zersetzung beendet scheint, ein befriedigendes Resultat zu liefern. Die ausserordentlich heftige Gasentwicklung, welche die gleichzeitige Zersetzung einer grössern Anzahl von Harnstoffmolekülen zur Folge hat, versetzt dagegen die gesammte Flüssigkeitsmasse in eine lebhafte innere Bewegung, und indem sie so die Molekularbewegung beschleunigt, schafft sie zugleich die Bedingung zu einem rascheren und vollständigerem Ablaufe des ganzen chemischen Vorganges.

Vergleicht man die eben beschriebene Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn mit den bisher empfohlenen, so fällt der Vergleich entschieden zu Gunsten der ersteren aus. Zwar ist die Annäherung der nach Bunsen's<sup>1)</sup> Verfahren gewonnenen Resultate an die berechneten noch immer eine grössere; die Differenzen überschreiten bei Bunsen kaum einige Hundertstel-Procente, während sie nach dem Knop'schen Verfahren ohne vorherige Erwärmung des Apparates sogar mehr als 2 Zehntel-Procent erreichen<sup>2)</sup>; allein die einfache Bereitung des Reagens und die rasche und elegante Ausführung der einzelnen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 375—386.

<sup>2)</sup> Vgl. oben S. 10.

Bestimmungen sichern der Knop'schen Methode in der oben beschriebenen Modification trotzdem den Vorrang im gewöhnlichen praktischen Gebrauche.

Eine Untersuchung darüber, ob nicht das Vermögen der Lauge, noch aus andern stickstoffhaltigen Körpern als aus Harnstoff, den Stickstoff auszutreiben, den Werth der mit Harn ausgeführten Bestimmungen gefährden könne, hat ergeben, dass von dieser Seite durchaus keine Fälschung zu befürchten ist. Harnsäure z. B. und Kreatin geben nicht sämtlichen Stickstoff aus, und da ausserdem ihre Gesammtmenge im Harn durchschnittlich 30fach kleiner ist als die Menge des Harnstoffs, so ist die Quantität des von ihnen gelieferten Stickstoffs noch nicht einmal im Stande, das normale Deficit vom Harnstoff zu compensiren. Vgl. indessen das Folgende.

#### Einwirkung der Lauge auf andere amidhaltige Körper, als Harnstoff.

Schon Erdmann und König<sup>1)</sup> haben gefunden, dass Harnsäure, mit unterchloriger Säure behandelt, nur einen Theil ihres Stickstoffs fahren lässt. Knop und Wolf bestimmten diesen Theil zu etwas mehr als  $\frac{1}{3}$ <sup>2)</sup>; und Knop giebt ferner an, dass Hippursäure unter Einwirkung seiner Lauge bei gewöhnlicher Temperatur gar keinen Stickstoff ausgiebt.<sup>3)</sup>

Diese Angaben bieten dem Chemiker ausser ihrem praktischen Werthe zugleich ein hohes theoretisches Interesse. Wir nehmen als sicher an, dass der Stickstoff im Harnstoffe und in der Hippursäure ganz, und für wahrscheinlich, dass er in der Harnsäure wenigstens zur Hälfte in der Form von Amidstickstoff enthalten sei. Sind also obige Angaben richtig, warum giebt der eine Körper, Harnstoff, den gesammten, der zweite, Hippursäure, gar

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 71, 212.

<sup>2)</sup> Chem. Centr. 1860, 258.

<sup>3)</sup> Berichte der Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1870, 17.  
Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 3.

keinen, der dritte, Harnsäure, nur einen Theil des in ihm enthaltenen Stickstoffs aus? Hängt diese ungleiche Ausgabe zusammen mit einer verschiedenen Stellung der Amide im ganzen Molekül, oder ist sie noch durch andere Umstände bedingt, die wir nicht kennen?

Ueber diese Fragen Aufschluss zu erhalten, unterzog ich der Reihe nach eine Anzahl der verschiedensten stickstoffhaltigen Körper der Einwirkung des unterbromigsauren Natrons. Zu allen Versuchen dienten dieselben Gefässe; die Gewichtsmenge der zu jedem Versuche verwandten Substanz betrug durchschnittlich 0,06—0,08 Grm.; von Stoffen, deren Procentgehalt an Stickstoff an sich ein geringer ist, wurden grössere Mengen, gegen 0,2—0,3 Grm., genommen. Die Temperatur, bei welcher die Mischung geschah, schwankte innerhalb enger Grenzen um ein Mittel von 20°.

Das von dem des Harnstoffs abweichende Verhalten der Hippursäure machte es von vornherein wahrscheinlich, dass überhaupt alle Amidosäuren sich gegen die Lauge resistenter verhalten würden, als die Säureamide, um so mehr, als die ersteren bekanntlich auch kochender Kalilauge hartnäckig widerstehen, während die letzteren bei gleicher Behandlung bald Ammoniak ausgeben. Diese Erwartung hat sich indess nicht bestätigt. Allerdings giebt keine der bekannten Amidosäuren, weder Glycocoll, noch Leucin, weder Hippursäure, Amidobenzoësäure, Tyrosin, noch Taurin, Stickstoff aus, während Oxamid, ganz wie der Harnstoff, bald seinen sämmtlichen Gehalt an Stickstoff fahren lässt: allein andere Amide, und zwar solche aus der aromatischen Reihe, so Benzamid, Salicylamid, zeigen sich ebenso indifferent wie die entsprechenden Amidosäuren. Da, wie im Anfange gezeigt wurde, die Zersetzung des Harnstoffs bei unserer Reaction in der Weise geschieht, dass ein Theil des beim Zerfallen der unterbromigen Säure frei werdenden Sauerstoffs vom Wasserstoff der Amide, ein anderer vom Kohlenoxydmoleküle gebunden wird, so lag es durchaus



nicht fern zu vermuthen<sup>1)</sup>, dass mit wachsendem Kohlenstoffgehalte eines Amides die Anziehung des Sauerstoffs zum Wasserstoff immer geringer werden, ja dass vielleicht gar eine Grenze eintreten könne, von wo an sämmtlicher disponible Sauerstoff vom Kohlenstoffe gebunden, der Amidowasserstoff dagegen intact gelassen werde. Man konnte daran denken, dass gerade ein solches Verhältniss die Ursache sei, wesshalb Benzamid und Salicylamid bei Vermischung mit der Lauge keinen Stickstoff verlieren; um so eher, als das Braunwerden der Flüssigkeit darauf hindeutet, dass doch irgend eine Reaction zwischen beiden stattgefunden habe.<sup>2)</sup> Indessen das um ein Bedeutendes kohlenstoffärmere Acetamid gab ebensowenig seinen Stickstoff aus. Eine Massenwirkung des Kohlenstoffs auf den frei werdenden Sauerstoff kann also unmöglich die Ursache von dem Nichteintritte der erwarteten Reaction sein. Diese Ursache muss vielmehr eine besondere, einer bestimmten Classe von Säureamiden eigenthümliche sein, welche in deren Bau und in den Anziehungskräften, die aus diesem resultiren, begründet ist. Dasselbe muss auch bei den Amidosäuren stattfinden; und es steht nur im Einklange mit der bei den letzteren gefundenen Beständigkeit des Amidmoleküls, wenn ich Aminbasen, so Aethylamin<sup>3)</sup> =  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}$ , Anilin =  $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}$ , Coniin =  $\left. \begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_{14} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$ , Nicotin =  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\overset{\text{VI}}{\text{N}}_2$ , ebenso resistent gegen die Lauge fand, wie die vorhin genannten Amidosäuren.

<sup>1)</sup> Vgl. Bunsen: Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft, Ann. Chem. Pharm. 85, 137; ferner dessen: Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, 269.

<sup>2)</sup> Es ist bemerkenswerth, dass überhaupt alle aromatischen Körper, die hier untersucht wurden, diese Erscheinung hervorriefen.

<sup>3)</sup> Lässt man die Lauge auf ein Aethylaminsalz wirken, so scheidet sich augenblicklich eine milchige Flüssigkeit aus, die sich im Weiteren wieder vollkommen mit jener mischt. Die geringe Menge von Gas, welches zugleich in die Höhe steigt, ist unmöglich genau zu analysiren; doch liess sich bei einem Versuche bestimmt Sauerstoff nachweisen.

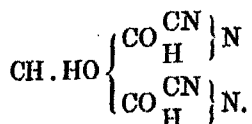
Wie erklärt sich nun aber der Unterschied zwischen dem Verhalten der oben genannten Amide, (Acetamid, Benzamid, Salicylamid), und demjenigen des Harnstoffs und des Oxamids?

Es scheint, als ob durch die Einfügung eines Kohlenwasserstoffs in dasselbe Molekül die chemische Anziehung zwischen dem Sauerstoffe der unterbromigen Säure und dem Wasserstoffe des Amids eine wesentliche Verminderung erfahre.

Nach solchen Erfahrungen kann es nicht Wunder nehmen, dass auch ein Körper, wie Asparagin, dessen Constitution wir durch die Formel: 
$$\text{C}_2\text{H}_3 \left. \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N} \left( \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right) \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$$
 ausdrücken, der also zugleich eine Amido- und eine Aminosäure ist, unter der Lauge keinen Stickgasverlust erleidet.

Noch verwickelter werden die Verhältnisse bei Körpern, welche wie die Harnsäure oder das Kreatin, oder Guanin, Caffein etc. den Stickstoff in einer noch verschiedenartigen Verbindungsweise enthalten.

Nach den neueren Untersuchungen<sup>1)</sup> ist die Harnsäure am passendsten als Oxymaloneyamid zu betrachten, also gebaut, wie es beistehende Formel veranschaulicht:



Ist die Harnsäure wirklich ein solches Amid, so steht ihr Verhalten, insofern sie überhaupt Stickstoff ausgiebt, einigermassen im Widerspruche mit demjenigen der oben genannten; insofern sie aber nach übereinstimmender Annahme 2 Moleküle Cyan enthält, darf sie, wenn es einmal geschieht, nicht nur  $\frac{1}{3}$ , sondern muss sie genau die Hälfte ihres Gesamtstickstoffs fahren lassen.

<sup>1)</sup> Vgl. Baeyer's Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, Ann. Chem. Pharm. 127, 1 u. 199; 180, 129; 181, 291; u. Kolbe: Dies. Journ. [2] 1, 134.

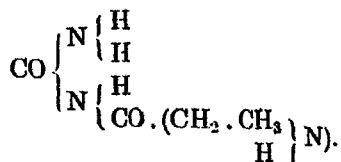
Nach wiederholten Versuchen ist es mir in der That auch gelungen, die Harnsäure durch längeres Zusammenstehenlassen mit der Lauge zur Ausgabe von nahezu der Hälfte ihres Gesamtstickstoffs zu vermögen.

- 1) 0,0588 Grm. trockene Harnsäure gaben mit 180 Cc. Lauge 7,3 Cc. N bei 0° und 760 Mm. Druck, entsprechend 15,5 p.C. N.
- 2) 0,0662 Grm.  $\bar{U}$  gaben unter gleichen Bedingungen 8,4 Cc. N = 15,9 p.C. N.

Gefordert	Gef.	
	I.	II.
16,66	15,5	15,9.

Diese allmähliche, sich mehr und mehr verzögernde Ausgabe von Stickgas, welche alle Beobachter bei ihren Versuchen mit Harnsäure gefunden haben, erinnert an die wenig beachtete Thatsache, dass die Oxydation gewisser verbrennlicher Substanzen durch Jodsäure sofort unterbleibt, wenn zu ihrer Mischung Cyanwasserstoff hinzutritt. Vielleicht, dass auch in unserm Falle die Abspaltung und das Freiwerden von Cyangruppen dem Fortschreiten der Oxydation eine Grenze setzt. Auch eine abgewogene Quantität von Cyanamid, das nach einer Vorschrift von Volhard bereitet worden, gab, mit der Lauge behandelt, eine Menge des Gases aus, welche die erwartete Menge (= 1 Atom N) nicht im Entferntesten erreichte.

Vom Kreatin ist es wahrscheinlich, dass es ein zusammengesetzter Harnstoff ist; ein solcher, in welchem das Sarkosinradical an Stelle eines Wasserstoffs fungirt. Seine Formel ist also:



Man durfte vermuthen, dass aus dem Kreatin, falls die unterbromige Säure darauf im selben Sinne wie auf Harnstoff wirkte, nicht mehr als 2 Stickstoffatome ent-

weichen würden; denn, analog den Amidosäuren, soll der Sarkosinrest das dritte, in ihm sitzende Atom, beharrlich festhalten. In der That giebt Kreatin nur 2 Drittheile seines Stickstoffs aus, was sich sehr leicht beweisen lässt, wenn man dasselbe in Form des leicht löslichen salpetersauren Salzes mit der Lauge zusammenbringt.

0,0855 Grm. wasserfreies Kreatin, mit Hülfe weniger Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst, gaben 14,79 Cc. N bei 0° und 760 Mm. Druck, entsprechend 21,61 p.C. N.

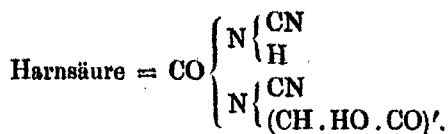
Gefordert	Gef.
21,38	21,61.

Der Harnsäure und dem Cyanamid in Bezug auf ihre Hartnäckigkeit ganz analog verhalten sich Guanin und Caffëin. Das erstere gab in mehreren Versuchen Stickstoffmengen aus, welche zwischen 1—2 Fünftheilen seines Gesamtgehaltes schwankten; das Caffëin nur wenig mehr als  $\frac{1}{4}$ . In beiden hat man aber schon immer die Existenz von Cyanmolekülen vorausgesetzt.

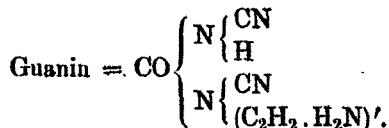
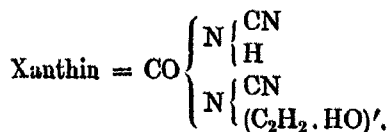
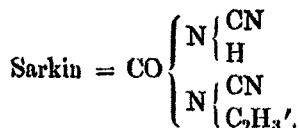
Fragt man nun nach einer Ursache, weshalb die letztgenannten Körper sich so ganz anders verhalten, als die einfachen Säureamide, warum sie also überhaupt Stickstoff ausgeben, so ist allerdings die Zahl der bis jetzt untersuchten Fälle eine viel zu geringe, um aus den dabei gefundenen Resultaten bestimmte Schlüsse zu gestatten. Indessen mit gleichem Rechte, wie bei den nicht reagirenden, wird man offenbar auch bei allen denjenigen, welche diess thun, die Ursache in-irgend etwas Gemeinsamen, in irgend einem gemeinschaftlichen Plane ihres molekularen Baues erwarten dürfen; und so hege ich denn die Vermuthung, dass alle jene Körper als Harnstoffe, nach dem Harnstoffe als einfachstem Typus, gebaut sind.<sup>1)</sup>

Hiernach liesse sich die Harnsäure als ein Harnstoff betrachten, welcher gleichzeitig zwei Cyan und die Glycolylgruppe enthielte; symbolisch ausgedrückt durch die Formel:

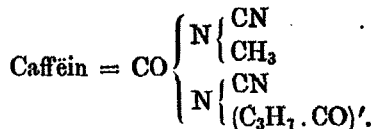
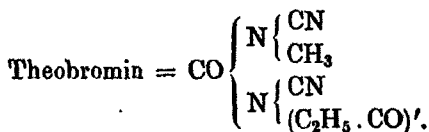
<sup>1)</sup> Auch Strecker legt diesen Körpern in seinem Lehrbuche der organischen Chemie, 5. Aufl., 589 ff., chemische Formeln bei deren Grundplan an die des Harnstoffs erinnert.



Daran würden sich dann die verwandten Körper in folgender Weise reihen:



Ferner:



Durch diese Symbole ist nicht allein der enge Zusammenhang jener Körper, Sarkin, Xanthin, Guanin, unter sich, welchen Strecker thatsächlich erwiesen hat, sondern zugleich auch die innige Beziehung angedeutet, in welcher sie zur Harnsäure stehen. Auf solche Weise wird 1) anschaulich, wie Guanin sich leicht in Xanthin und dieses in Sarkin verwandeln lässt, und 2) wie nascirender

Wasserstoff die Harnsäure allmählich bis zu Xanthin und Sarkin zu desoxydiren<sup>1)</sup> vermag.

Ob und inwiefern bei diesen Körpern zwischen den einzelnen Atomgruppen innerhalb des ganzen Moleküls noch anderweite und gegenseitige Bindungsweisen stattfinden, darüber enthalte ich mich vorläufig jeglicher Speculation.

Bringt man das Knop'sche Reagens mit frischem Blutserum zusammen, so entwickeln sich alsbald sehr reichliche Mengen von Stickgas. Es lässt sich leicht zeigen, dass in solchem Serum selbst keine Spuren von Ammoniak-salz enthalten sind, und so bleibt die Annahme am wahrscheinlichsten, dass dieser Stickstoff zumeist nur von Harnstoff oder von harnstoffartigen Verbindungen herrühren könne. Könnte aber nicht auch das Eiweiss des Serums einen Theil desselben beigesteuert haben?

Eine Anzahl von Versuchen, die ich zur Beantwortung dieser Frage in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Ustimowitsch aus Petersburg vornahm, zeigte nun, dass sowohl frisches Hühnereiweiss, als auch mit Alkohol gefälltes, desgleichen Casëin, wenn sie nach vorheriger Lösung in verdünntem kohlensauren Natron der Einwirkung der Lauge unterworfen werden, langsam Stickgas entwickeln.

Schon seit Mulder's Arbeiten über die Proteïnsubstanzen ist bekannt, dass alle Eiweisskörper während ihrer Auflösung in Kalilauge Ammoniak ausgeben, gleich als ob sie selbst Ammoniaksalze wären. Die Entwicklung von Stickgas mit dem Knop'schen Reagens konnte also um so weniger verwundern, als das letztere einen beträchtlichen Ueberschuss ätzenden Alkalis enthält, von welchem es nahe liegt zu vermuthen, dass es in ähnlicher Weise auf Eiweiss wirke wie gewöhnliche Kalilauge. Ist dies aber der Fall, so muss natürlich auch die unterbromige Säure das Eiweiss ganz wie ein Ammoniak-salz angreifen.

---

<sup>1)</sup> Strecker: Ueber einige Reductionsproducte des Allantoins und der Harnsäure, Ann. Chem. Pharm. 181, 121.

Ist aber auch das Eiweiss ein blosses Ammoniaksalz?

Wenn man frisch gefälltes, durch Auskochen mit Aether von Fett befreites Hühnereiweiss in Kalilauge von 1,2 spec. Gew. auflöst, so macht sich die Entwicklung von Ammoniak in sehr auffälliger Weise bemerklich. Ist nun die Auflösung beendet, so sollte, nach jener Annahme, ein Kalisalz an Stelle eines Ammoniaksalzes getreten sein, und aus dieser Lösung sollte sich durch Ansäuern mit Essigsäure ein Körper ausscheiden lassen, dessen procentische Zusammensetzung von der des ursprünglichen Eiweisses verschieden ist. Nach Mulder ist dies aber nicht der Fall; die so abgeschiedene Masse soll nach ihm im Gegentheile reines Eiweiss sein<sup>1)</sup>. — Ich habe eine Auflösung von gereinigtem Hühnereiweiss in überschüssiger Kalilauge mehrere Tage lang über Schwefelsäure stehen gelassen, um sicherer alles Ammoniak des präsumirten Ammoniaksalzes zu entfernen. Die Lösung wurde hierauf zur Hälfte mit Essigsäure gefällt, und so ein Körper gewonnen, der sich kleisterartig auf dem Filter absetzte. Wurde der letztere nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser in kohlensaurem Natron gelöst, und abermals mit dem Knop'schen Reagens behandelt, so zeigte sich ganz dieselbe Gasentwicklung, wie bei dem Versuche mit dem ursprünglichen Eiweiss. Die Entwicklung war, wie früher, nur eine ganz allmähliche. Nach etwa 5—10 Minuten, seit ihrer ersten Berührung, begann die Lauge sich zu trüben und zugleich auffällig zu erblassen, während die Gasbläschen anfangen, etwas reichlicher in die Höhe zu steigen. Nach Verlauf von etwa 3—4 Stunden hatte sich die Lauge ganz entfärbt, und ein weisser flockiger Niederschlag bedeckte in dünner Schicht die Wände des Apparates. Eine Analyse des Gases lehrte, wie früher, dass dasselbe nahezu ganz aus Stickstoff bestand. Die Erscheinungen wiederholten sich in der gleichen Weise, als die übrig gelassene Hälfte der ursprünglichen Eiweisslösung unmittelbar mit der Knop'schen Lauge behandelt wurde.

<sup>1)</sup> Vgl. Laskowski: Ueber die Proteintheorie, Ann. Chem. Pharm. 58, 150.

Ich bin weit entfernt, bestimmte Schlüsse auf die chemische Constitution des Eiweisses aus diesen wenigen Befunden ziehen zu wollen; doch, glaube ich, kann man sich Angesichts derselben der Einsicht nicht verschliessen, dass die Wirkung, welche die Kalilauge, auch bei gewöhnlicher Temperatur auf die Eiweisskörper ausübt, zwar eine allmähliche, aber immerhin eine tiefer greifende ist, als sie beim ersten Anblicke scheinen mag; und es ist nach den vorausgehenden Erfahrungen wahrscheinlich, dass die besprochene Stickgasentwicklung nicht von der Zersetzung eines einfachen Ammoniaksalzes, sondern vielmehr von einer allmählichen Herauslösung und Oxydation amidhaltiger Gruppen aus dem grösseren Atomcomplexe herrührt, über deren Natur nur gewisse Vermuthungen zulässig sind. Auf Grund früher beschriebener Erfahrungen dürfen wir nämlich erwarten, dass weder die Radicale von Amidosäuren, noch Methyl- oder Aethylaminreste jene Stickstoffausscheidung veranlassen, sondern Cyanamid oder harnstoffartige Gruppierungen, wie die oben genannten, oder solche, wie sie uns Kolbe in seiner Abhandlung: „Ueber die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate“ als möglich bezeichnet hat, ich meine „uramid“haltige Gruppen.

Ich stütze diese Vermuthung nicht blos auf jene vereinzelte Beobachtung mit dem Knop'schen Reagens, sondern namentlich auch auf eine schon früher gemachte Beobachtung, wonach Ammoniak sich ausscheidet, wenn Eiweisskörper (Fibrin) nur Tage lang mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf oder über 100° erhitzt werden. Nach den bisherigen Erfahrungen geben Amidosäuren bei dieser Behandlungsart niemals Ammoniak aus; wohl aber ist diese Zersetzungsweise gerade vom Harnstoffe, desgleichen auch von der Harnsäure<sup>1)</sup> und vom Alloxantin<sup>2)</sup> längst bekannt.

<sup>1)</sup> Wöhler: Ueber die Einwirkung von Wasser in der Hitze, Ann. Chem. Pharm. 108, 117.

<sup>2)</sup> Mlasiwetz, ebend. 216.



## Allgemeine Schlüsse.

Ausser den Befunden, die mehr nur für die chemische Systematik von Interesse sind, ergeben sich aus vorstehender Untersuchung auch noch einige, für die chemische Statik nicht unwichtige Resultate, die ich in Folgendem kurz zusammenfasse<sup>1)</sup>:

- 1) Das Amid sitzt fester, wenn es mit einem Kohlenwasserstoffe, als wenn es mit einem Carbonylmolekül unmittelbar verbunden ist.
- 2) Die Verbindung zwischen Amid und Carbonyl ist dann am lockersten, wenn gleichzeitig 2 Amide mit demselben Carbonyl vereinigt sind (bezieht sich zunächst nur auf den Harnstoff selbst). — Die Gegenwart von Cyan in einem Molekül erschwert die Oxydation gleichzeitig anwesender Amide.
- 3) Auch die gleichzeitige Anlagerung eines Kohlenwasserstoffs an dasselbe Carbonyl vermag die Oxydation des Amidwasserstoffs im gleichen Moleküle zu verhindern.

So sind also die mit der unterbromigen Säure gewonnenen Erfahrungen wiederum geeignet, das Ungenügende chemischer Erklärungen darzulegen, welche auf einer zu einseitigen Anwendung der Werthigkeitstheorie basiren; sie drängen dagegen wiederholt zu der Ueberzeugung, „dass die chemische Verwandtschaft die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Action vorhandenen Molekülen ausgeübt werden.“<sup>2)</sup>

Leipzig, am 30. Dec. 1870.

<sup>1)</sup> Selbstverständlich haben die hier ausgesprochenen Sätze zunächst nur für solche Fälle Geltung, wo Amidverbindungen mit unterbromiger Säure, nicht aber auch, wo sie mit einem andern Oxydationsmittel in Wechselwirkung treten.

<sup>2)</sup> Bunsen: Gasometrische Methoden, 266.

## Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen;

von

H. Kolbe.

Neue oder verbesserte Einrichtungen chemischer Laboratorien, die sich bewähren, verdienen zu allgemeinerer Kenntniss gebracht, und zur Nachahmung empfohlen zu werden. Diesem Grundsätze folgend, glaube ich die eben so einfache wie zweckentsprechende

### Ventilationsvorrichtung

beschreiben zu sollen, durch welche die Arbeitszimmer des Leipziger neuen Laboratoriums beständig mit frischer Luft gespeist werden.

Kein Gebäude bedarf in seinen Räumen guter Ventilation mehr, als die Laboratorien, wo oft dreissig und mehr zum Theil unerfahrene junge Chemiker in einem Saale zugleich experimentiren, und die Luft mit Dämpfen und übelriechenden Gasen schwängern. Auch die Erfahreneren und Geübteren können es nicht immer vermeiden, auf diese Weise die Atmosphäre in den Arbeitszimmern zu verderben.

Beim Bau des gedachten Laboratoriums ist deshalb von vornherein darauf Bedacht genommen worden, die Arbeitsäle gut zu ventiliren.

Einiges tragen zur Reinigung und Erneuerung der Luft in jenen Sälen immer schon die kleinen Dampfzüge bei, wie sie Hofmann zuerst im Bonner Laboratorium in den Fensterpfeilern zweckmässig angebracht hat, und welche verdiente Nachahmung gefunden haben; aber dieselben reichen lange nicht aus, so viel Luft aus den Zimmern aufzusaugen, als nöthig ist, um die Atmosphäre darin hinlänglich rein zu erhalten. — Zudem ist es kaum möglich, zur Winterszeit bei geschlossenen Thüren und Fenstern, mehrere derselben zu gleicher Zeit in Wirksamkeit zu setzen. Die Luftmenge, welche durch die Fugen der Fenster

## Kolbe: Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen. 29

und Thüren und durch die porösen Aussenwände in den Raum eindringt, ist geringer, als das Luftquantum, welches die zehn Schlote, die in einem der Arbeitssäle des hiesigen Laboratoriums von eben so vielen Dampfzügen ausgehen, aufsaugen. Die Folge davon ist, dass die am besten ziehenden resp. angewärmten Schlote vorzugsweise guten Zug nach oben haben, und dass durch die übrigen der Luftstrom von oben nach unten geht. In diesem Falle bleibt auch das Anzünden von Gasflammen in den Schloten mit conträrem Zug erfolglos; wohl aber nimmt der Zug in allen Schloten meist sogleich die normale Richtung, wenn durch Oeffnen eines Fensters oder auf passende andere Weise der Luft von aussen in genügender grösserer Menge Eingang verschafft wird.

Dies ist im neuen Leipziger Laboratorium auf einfachste Weise und dauernd dadurch erreicht, dass ein weiter Schornstein<sup>1)</sup>, welcher sich aus dem Kellerraum vom Niveau des angrenzenden Hofes oder Gartens erhebt, in einer Ecke des Saales zwei Fuss unter der Decke desselben offen ausmündet. Derselbe saugt unten mittelst einer seitlich angebrachten weiten Oeffnung aus dem Freien gute reine Luft auf, und führt dieselbe, im Winter durch darin stehende lang gestreckte Dampföfen erwärmt, dem Zimmer von oben zu.

Durch diese continuirliche Einfuhr einer grossen Menge mässig erwärmter Luft gelangt die Zimmerluft unter einen gewissen Druck, welcher hinreicht, um sämtliche gedachte zehn Schlote der verschiedenen Dampfzüge, wenn es erforderlich ist auch zu gleicher Zeit, in guten Zug zu bringen, und welcher es meist unnöthig macht, dass man sie durch Gasflammen anwärmt.

Da das Luftquantum, welches jene zehn Schlote der Dampfzüge, selbst wenn sie sämmtlich zugleich und con-

---

<sup>1)</sup> Die Weite desselben muss der Grösse des Zimmers angemessen sein. In dem erwähnten Saale von 650 Cubikmeter Inhalt hat der in denselben ausmündende 11 Meter hohe Schornstein eine Weite von 0,65 Quadratmeter (8 Quadratfuss).

### 30 Kolbe: Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen.

tinuirlich in Thätigkeit gesetzt würden, was selten der Fall ist, überhaupt anzusaugen vermögen, zur genügenden Ventilation des Zimmers nicht ausreicht, so befindet sich in der dem Schornstein für die Luftzufuhr diametral gegenüberliegenden Ecke eines jeden Saales ein zweiter unten geschlossener Schornstein von gleichen Dimensionen, in welchen (aus dem betreffenden Saale) ein oder zwei durch Schieber ganz oder theilweise schliessbare weite seitliche Oeffnungen führen, und welcher eine eben so grosse Menge Luft aus dem Zimmer aufsaugt, als der andere Luftcanal demselben zuführt. Von den beiden Oeffnungen befindet sich eine dicht über dem Fussboden, die andere unterhalb der Decke, und es werden dieselben je nach Umständen unter Berücksichtigung des Bedürfnisses der Dampfzüge, bald mehr bald weniger weit geöffnet.

Diese Ableitungsschornsteine zu heizen, hat sich fast durchweg als unnöthig erwiesen, wozu allerdings der Umstand viel beiträgt, dass das Laboratorium ein flaches, mit sogen. Holzcementbedeckung versehenes Dach<sup>1)</sup> besitzt, über

---

<sup>1)</sup> Diese Art der Bedachung hat sich ausgezeichnet bewährt und besitzt überhaupt eine Menge von Vorzügen. Die 5—7 Cm. dicke Schicht von Sand und grobem Kies, welche die obere Lage des flachen Daches bildet, und demselben das Ansehen eines chausvirten Weges giebt, macht das Dach völlig unempfindlich gegen den stärksten Hagelschlag, und schützt das Gebäude, wenn in der Nachbarschaft ein Schadenfeuer ausbricht, vor Entzündung durch auf dasselbe herabfallende brennende Gegenstände. Ferner widersteht es starken Windstürmen. Als im December 1869 die Dächer aller Nachbarhäuser durch die damaligen heftigen Stürme zum Theil bedeutenden Schaden litten, ist das Holzcementdach des Laboratoriums ganz unberührt geblieben.

Die schönen Bodenräume der so bedachten Gebäude sind im Gegensatz zu den mit Schiefer oder gar mit Zink gedeckten Häusern im Sommer kühl und im Winter in dem Grade gegen Kälte geschützt, dass sich darin leicht zu wärmende wohlliche Zimmer herrichten lassen.

Ein weiterer Vorzug dieser Bedachung ist der, dass die Herstellung derselben mit ihrer einfachen Subconstruction halb soviel kostet, als ein gleich grosses Dach von englischem Schiefer oder von Zink.

Als Curiosum sei noch bemerkt, dass man in Leipzig, wo die Holzcement-Dächer schon ziemlich häufig sind, auf denselben kleine Gärten mit Blumenbeeten und schattigen Lauben angelegt findet.

## Kolbe: Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen. 31

welches sämtliche 150 Essen mehrere Fuss hervorragten, und dass sich in der Nähe kein anderes höheres Gebäude befindet.

Ich habe, um die Wirkung jener Ventilationsvorrichtung zu prüfen, folgenden Versuch gemacht. In einem der grösseren Arbeitssäle wurden, während die beiden Schornsteine für Zufuhr und Abfuhr der Luft, wie auch alle Dampfzüge geschlossen waren, an mehreren Stellen Schalen mit Salzsäure und mit Ammoniak je zwei neben einander erhitzt, bis der Saal mit Salmiakdämpfen in dem Maasse erfüllt war, dass sich die Gegenstände auf die Entfernung eines Meters nicht mehr gut erkennen liessen. Es wurden alsdann die beiden einander gegenüberliegenden Ventilationschlote geöffnet.

Nach Verlauf von 15 Minuten hatte die durchströmende Luft die Salmiaknebel schon in dem Grade verdünnt, dass sich die Gegenstände von einem Ende des Saales bis zum andern erkennen liessen, nach weiteren 15 Minuten war der Nebel nicht stärker, als er gewöhnlich in nicht ventilirten Laboratoriumsräumen, wo Viele zusammen arbeiten, zu herrschen pflegt, und nach im Ganzen 45 Minuten war die Atmosphäre wieder völlig rein.

Wenn man in Betracht zieht, dass ein solcher Luftstrom den ganzen Tag über, im Sommer auch zur Nachtzeit, die Arbeitszimmer durchstreicht, so darf es nicht Wunder nehmen, dass darin stets eine gute reine Luft herrscht, so weit das überhaupt in einem chemischen Laboratorium möglich ist.

So einfach und leicht herzustellen jene Art der Ventilation ist, so ist es doch keineswegs gleichgültig, welche Weite die die Luft zu- und abführenden Ventilations-Canäle besitzen. Baut man dieselben zu eng, so bleibt die einströmende Luftmenge leicht hinter dem Bedarf zurück, und zugleich — und das ist ein noch grösserer Uebelstand — entsteht dadurch in den zu ventilirenden Zimmern ein unerträglich scharfer Luftzug. Ein weiter Luftcanal, worin sich eine grössere Luftmenge mit geringerer

## 32 Kolbe: Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen.

Geschwindigkeit bewegt, lässt den Luftdurchzug im Zimmer viel weniger empfinden.

Die zuvor angegebenen Dimensionen, und das Verhältniss der Weite und Höhe des Luftzufuhrcanals zur Grösse der betreffenden Räume sind hier zufällig so glücklich getroffen, dass man bei voller Ventilation in den Arbeitssälen an keinem Platze störenden Luftzug empfindet, und dass auf allen Arbeitstischen die Gasflammen ruhig brennen.

### Heizung.

Um einen grösseren Complex zusammengehöriger Räume gleichzeitig und gleichmässig zu heizen, dürfte Centralheizung sich am meisten empfehlen. Von den drei Systemen derselben, Luft-, Wasser- oder Wasserdampf-Heizung habe ich bei Einrichtung des hiesigen Laboratoriums letzterer hauptsächlich aus dem Grunde den Vorzug gegeben, weil im Laboratorium der Wasserdampf zugleich mancherlei andere Verwendung findet.

Aus dem ziemlich in der Mitte der Gebäudetheile im Souterrain liegenden Dampfkessel strömt der Wasserdampf in 30 zu heizende Räume mit zusammen 46 Oefen und heizt ausserdem noch mittelst unter dem Fussboden liegender eiserner Röhren den grossen Hörsaal. Die Oefen sind so eingerichtet, dass man je nach Bedürfniss viel oder wenig Dampf einströmen lassen oder auch sie ganz absperrern kann, ohne dass die Dampfheizung dadurch eine Unterbrechung erfährt. Das in der Leitung und den Oefen condensirte Wasser fliesst in den Dampfkessel zurück, woraus eine bedeutende Ersparniss an Brennmaterial wie auch an Wasser selbst erwächst. Nach den gemachten Erfahrungen sind bei nicht zu strenger Kälte, wenn der Dampfkessel Morgens früh um 6 Uhr geheizt wird, sämtliche Laboratoriumsräume um 9 Uhr gleichmässig angenehm durchwärmt<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Die Anlage dieser Dampfheizung ist von den Herren Gabr. Sulzer in Winterthur ausgeführt. Sie hat sich vorzüglich bewährt.

Eine vom Dampfkessel sich abzweigende zweite Leitung bezweckt die Benutzung des Wasserdampfes zu noch andern, chemischen Zwecken, zunächst zur Gewinnung von destillirtem Wasser und damit zugleich zur Heizung der kupfernen Trockenschränke. — Letztere sind so construirt, dass der die einzelnen Zellen derselben umspülende Wasserdampf unten und zwar wenige Zoll über dem unteren Boden in den Trockenschrank einströmt und an der entgegengesetzten Seite oben wieder austritt, um dann durch Zinnröhren zur Condensirung dem Kühlfass zugeführt zu werden.

Die aus den eisernen Dampfröhren mechanisch fortgeführten Unreinigkeiten setzen sich bei jener Disposition in dem Trockenschrank ab, und der aus diesem weiter gehende Wasserdampf liefert ganz reines destillirtes Wasser. Das im Trockenschrank condensirte heisse Wasser wird von Zeit zu Zeit an einer Stelle abgelassen, wo es zum Reinigen der Gefässe etc. dient.

Eine weitere Verwendung findet der Wasserdampf zum Heizen der in den Arbeitszimmern vertheilten Wasserbäder. Statt der vielen kleinen Wasserbäder zum Erhitzen von Schaaln mit Flüssigkeiten u. dergl., die mit Kohlen, Spiritus oder Gas erhitzt zu werden pflegen, und in denen bei ungenügender Aufsicht das Wasser leicht verkocht, dienen für die Mehrzahl der Fälle einige wenige grössere Wasserbäder, welche mit Wasserdampf aus dem Dampfkessel gespeist werden. Dieselben bestehen aus grossen 1 M. breiten und 0,6 M. tiefen aber niedrigen (höchstens 7 Cm. hohen) kupfernen Kästen, deren oberer Boden mehrere grössere und kleinere runde Ausschnitte hat zur Aufnahme der Abdampfschaalen. Diese Oeffnungen sind ausserdem durch passende Deckel verschliessbar. In die Kästen, welche in einer mit einer geschliffenen Schieferplatte bedachten Nische stehen, die vorn ein Glasschiebefenster hat, strömt seitlich der Wasserdampf ein, und zwar zunächst durch eine den Kasten diagonal durchsetzende kupferne mit vielen feinen Löchern versehene Röhre, aus welcher er sich nach allen Seiten hin gleichmässig in dem

### 34 Kolbe: Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen.

Wasserbad verbreitet. Das condensirte Wasser fließt durch ein passend angebrachtes Bleirohr in den allgemeinen Abzugsanal ab.

Diese Dampfbäder haben vor den gewöhnlichen kleinen Wasserbädern noch den Vorzug, dass sie jeden Augenblick in Wirksamkeit gesetzt werden können. Man hat nur den Hahn zu öffnen, um die zu erhaltenden Gegenstände von Dampf umströmen zu lassen.

Zu den Vortheilen, welche die Wasserdampfheizung gewährt, gehört endlich auch, dass man den Dampf noch zu mannichfachen andern Zwecken, z. B. zum raschen Erhitzen von Wasser durch directes Einleiten in dasselbe, zum Destilliren etc. benutzen kann, wenn dazu die geeigneten einfachen Vorrichtungen getroffen sind. Es bedarf dazu nichts weiter, als aus den Dampfleitungsröhren ausmündender Schlauchhähne, und darüber gesetzter starker Gummischläuche. Im hiesigen Laboratorium sind deren an verschiedenen Stellen, hauptsächlich in den zur Darstellung von Präparaten bestimmten allgemeinen Arbeitszimmern, mehrere angebracht, und finden häufige Verwendung.

Die Menge Wasserdampf, welche zu den genannten speciell chemischen Zwecken benutzt wird, ist im Vergleich mit der Menge, welche zur Heizung der Räume dient, so gering, dass sie den Kostenaufwand, welchen die Dampfheizung während der Wintermonate verursacht, kaum merklich erhöht, woraus dem Laboratorium selbstverständlich eine bedeutende Ersparniss erwächst.

Um für die Erzeugung von Wasserdampf zur Gewinnung von destillirtem Wasser, zur Heizung der Trockenschränke und der Dampfbäder etc. während des Sommers nicht auch den grossen Dampfkessel heizen zu müssen, wird für diese Zeit ein neben jenem stehender kleiner Kessel benutzt, welcher mit ungefähr einer Atmosphäre Ueberdruck arbeitet und aus welchem der Dampf durch dasselbe Röhrensystem in die entferntesten Theile des Laboratoriums sich verbreitet.



### Schwefelwasserstoff-Vorrichtung.

Der schlimmste Gast in chemischen Laboratorien ist der unvermeidliche Schwefelwasserstoff. Gegen den Geruch desselben im hohen Grade empfindlich, bin ich beim Bau des Laboratoriums ganz besonders darauf bedacht gewesen, geeignete Vorrichtungen zu treffen, die es ermöglichen, diesen hässlichen Geruch aus den Arbeitsälen zu verbannen.

Der Erfolg hat meinen Erwartungen entsprochen, ja dieselben noch übertroffen, und ich meine deshalb auch diese erprobte Laboratoriums-Einrichtung hier beschreiben zu sollen.

Nach dem Vorbilde des Schwefelwasserstoffgasometers, welches Städeler<sup>1)</sup> im Laboratorium der Züricher Polytechnischen Schule hat aufstellen lassen, ist im Souterrain des hiesigen Laboratoriums ein ähnlicher Gasometer gleicher Construction wie die der Leuchtgasfabriken (von 1,6 M. Durchmesser und 2 M. Höhe) errichtet. Die Füllung desselben geschieht von einem nebenan gelegenen Raume aus, mittelst nicht sehr grosser Entwicklungsgefässe, welche so eingerichtet sind, dass sie verschlossen abgenommen und im Freien entleert, resp. mit Schwefeleisen und Salzsäure gefüllt werden können. — Während der Entwicklung selbst ist gar kein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar. Auch ist das Wasser, das dem Gasbehälter als Sperrflüssigkeit dient, auswendig rings um den eigentlichen Gasometer mit einer Oelschicht bedeckt, welche das Abdunsten des Schwefelwasserstoffs aus dem damit gesättigten Wasser hindert.

Das im Gasometer gesammelte Gas kommt in zwei über einander liegenden Zimmern des Parterres und der ersten Etage zur Verwendung, die unmittelbar an den 28 M. (100 Sächs. Fusse) hohen Schornstein grenzen, welcher die Dampfkesselheizung in Zug setzt, und welcher ausserdem bestimmt ist, allen Schwefelwasserstoff aufzusaugen, der in jenen beiden Räumen der Gasleitung überflüssig entströmt. Das wird auf folgende Weise erreicht.

<sup>1)</sup> Städeler ist am 11. Januar d. J. in Hannover einem Brustleiden erlegen.

### 36 Kolbe: Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen.

An der dem Fenster gegenüber liegenden Rückwand des betreffenden Zimmers steht auf einem schmalen langen Tisch aa (Taf. I, Fig. 1) ein Aufsatz mit einer Anzahl kleiner hölzerner Schränkchen von je 6 Dem. Höhe, 2,5 Dem. Breite und 3 Dem. Tiefe. Jedes derselben ist vorn mit einem Glasthürchen versehen von zwei Scheiben, deren untere mit dem Holzrahmen aufwärts geschoben werden kann. Taf. I Fig. 1 zeigt acht solcher Schränkchen, fünf verschlossen, eins (Nr. 7) ganz, ein anderes (Nr. 3) halb geöffnet und bei einem dritten (Nr. 6) sieht man die untere Glasscheibe zur Hälfte gehoben.

Wie das ganz offene Schränkchen (Nr. 7) erkennen lässt und wie noch deutlicher Fig. 2 zeigt, gehen diese Kästen nach hinten spitz zu und enden daselbst in einem von oben bis unten reichenden Schlitz von 4 Cm. Weite. Sämmtliche Kästen münden mit diesem Schlitz in einen dahinter liegenden horizontal gehenden gemeinschaftlichen Canal von gleicher Höhe wie die Kästen und 8 Cm. Tiefe, ebenfalls von Holz, welcher links durch die zu diesem Zwecke durchbrochene Wand A hindurch bis in den dicht angrenzenden Schornstein sich fortsetzt. Das Endstück dieses Canals, so weit es die Wand durchsetzt, ist aus Zinkblech geformt.

Die Zugkraft des hohen Schornsteins ist so stark, dass, wenn an einen der kleinen Schränke die Thüre handbreit geöffnet wird, sie im Augenblicke, wo man dieselbe lässt, mit Heftigkeit zuschlägt. Begreiflicher Weise wird bei solchem Zug aller Schwefelwasserstoff, welcher in die Kästen gelangt, sofort vollständig aufgesogen.

Das oberhalb der Schränkchen liegende, an der hölzernen Rückwand befestigte Bleirohr cc, durch den Hahn b abschliessbar, communicirt mit dem Schwefelwasserstoffgasometer, und führt das Gas den Kästen durch je eine rechtwinklich sich abzweigende Röhre zu, welche, nahe über denselben liegend, vorn abwärts gebogen ist, und durch die Mitte der Decke 5 Cm. lang vertical in den Kasten hineinragt, so dass über dieses Endstück bequem ein Gummischlauch sich schieben lässt.

## Kolbe: Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen. 37

Jedes der oberhalb der Schränke vom Hauptrohr sich abzweigenden Röhrenstücke führt, wie Taf. I, Fig. 1 zeigt, einen gewöhnlichen Gashahn, ausser diesem aber noch eine zweite dicht dahinter liegende (auf der Abbildung nicht sichtbare) Vorrichtung zum Verschliessen, Hahn ohne Griff, welcher nur mit einem dazu gehörenden besonderen Schlüssel zu öffnen und zu schliessen ist. Dieser zweite Verschluss ist bestimmt, der Vergeudung von Schwefelwasserstoff vorzubengen, und wird deshalb ein für alle Male so gestellt, dass, auch wenn der vordere Gashahn ganz geöffnet ist, immer nur wenig Gas auf einmal ausströmen kann.

Die Gefässe mit Flüssigkeit, in welche Schwefelwasserstoff eingeleitet werden soll, werden in die Kästen gestellt, die das Gas einleitende Glasröhre wird mittelst Gummischlauch mit dem unter der Decke ausmündenden Schlauchhahn verbunden und der Hahn geöffnet. — Während das Gas einströmt, ist das Schiebfenster der Kästen etwas zu öffnen.

Um zu verhüten, dass, wenn ein solches Gefäss in einem der Kästen zerbricht oder umgeworfen wird, der Inhalt in den dahinter liegenden Canal sich ergiesst oder nach vorn in's Zimmer überfließt, ist der Boden der Kästen vorn und hinten mit einer fingerbreit hohen Holzleiste eingefasst, und ausserdem in der Mitte mit einer runden Durchbohrung versehen, durch welche das Uebergeflossene sich in ein unter dem Tisch der Länge nach hinlaufendes schwach geneigtes Bleirohr ergiesst, welches am Ende in verticaler Verlängerung in einen unten stehenden geräumigen Trog hinabragt. Auf Taf. I, Fig. 1 ist dieses Abflussrohr nebst den aus den Kästen in dasselbe einmündenden Röhrenstücken durch punktirte Linien bezeichnet.

Neben den acht kleinen Schränken befindet sich noch ein neunter, grösserer, mit zwei Glsthüren, auf einem weiter vorspringenden 'Tische a'. Derselbe ist 5 Dem. breit, 5,5 Dem. tief, 6 Dem. hoch, und communicirt hinten ebenfalls durch einen verticalen Schlitz mit dem in den Schornstein einmündenden Zugcanale. Dieser

## 38 Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins.

grössere Schrank ist bestimmt theils zur Aufnahme grösserer, in die kleinen Schränke nicht passender Gefässe, theils zum Einleiten von Schwefelwasserstoff in solche Flüssigkeiten, welche, wie Lösungen von Arsensäure, während der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, erhitzt werden müssen.

Zu diesem letzteren Zwecke befindet sich seitlich am Tisch ein Gashahn x, von welchem aus ein Schlauch zu dem Gasbrenner im Kasten selbst führt, wie Taf. I, Fig. 1 zeigt. Der obere Boden dieses Schrankes ist auf seiner unteren Fläche mit Zinkblech bekleidet, um das Holz vor der strahlenden Wärme zu schützen.

Die beiden Zimmer, in welchen die beschriebene Schwefelwasserstoffvorrichtung sich befindet, sind so gelegen, dass man von den Arbeitssälen nicht direct in sie gelangt. Der Weg führt von diesen erst durch einen sie verbindenden Gang und von da noch durch den zur Darstellung von Präparaten bestimmten Saal. Ferner ist Vorkehrung getroffen, dass die mit Schwefelwasserstoff frisch imprägnirten Flüssigkeiten von den Niederschlägen im Schwefelwasserstoffzimmer selbst abfiltrirt werden.

Um die kleine Menge des hierbei in die Atmosphäre des Zimmers gelangenden Schwefelwasserstoffs zu entfernen, dient die in der Wand A angebrachte, durch einen Blechschieber e verschliessbare weite Oeffnung, welche direct in den grossen Schornstein führt. Bei der starken Zugkraft des letzteren genügt es, den Schieber wenige Minuten zu öffnen, um die Luft des kleinen Raumes vollkommen zu reinigen und durch frische Luft zu erneuern.

Leipzig, im Januar 1871.

---

## Ueber die Constitution des Ultramarins;

von

W. Stein.

Stellt der Ultramarin als Ganzes eine chemische Verbindung dar und in welchem Verbindungszustande befindet sich der Schwefel desselben? — Diess sind Fragen, welche

## Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins. 39

zwar schon vielfach besprochen, aber noch nicht in allseitig befriedigender Weise beantwortet worden sind. Indem ich deren Lösung versuche, beginne ich mit der zweiten, welche für die Beurtheilung der Constitution des Ultramarins den Schwerpunkt bildet.

Die Mehrzahl der Autoren denkt sich den zur Constitution des Ultramarins gehörigen Schwefel mit Natrium verbunden als Mono-, Di- oder Pentasulfuret. Wenige, zu denen ich selbst früher gehörte, glauben an das Vorhandensein von unterschwefliger Säure neben Schwefelnatrium, und noch geringer ist die Zahl Derjenigen, welche es für möglich oder wahrscheinlich halten, dass der Schwefel an Aluminium gebunden sein könnte.<sup>1)</sup>

In Folgendem werde ich Beweise dafür beibringen, dass im blauen Ultramarin 1) schweflige, nicht aber unterschweflige Säure, die indessen beide für seine Constitution ebenso unwesentlich sind wie die Schwefelsäure; 2) nur Schwefelaluminium ohne ein Sulfuret des Natriums, vorkommt.

Prüfung auf unterschweflige und schweflige Säure. Unterschweifigsaure Alkalien zersetzen sich bekanntlich mit neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd beim Kochen der Lösungen so, dass schliesslich, während Schwefel-

---

<sup>1)</sup> Als ich aus Veranlassung der vorliegenden Arbeit ältere literarische Quellen aufsuchte, überzeugte ich mich, dass wichtige Einzelheiten der Geschichte des Ultramarins allgemein in Vergessenheit gerathen sind. So heisst es z. B. in der Abhandlung von C. G. Gmelin „Ueber Ultramarin und dessen künstliche Darstellung“ vom Jahre 1828, Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie 8, 386: „In welcher Verbindung der Schwefel die Färbung des Ultramarins bewirkt, lässt sich noch nicht bestimmen — am Wahrscheinlichsten ist es, dass er als unterschweflige Säure darin enthalten sei.“ Auch lässt die Beschreibung der Darstellung keinen Zweifel darüber, dass Gmelin den „weissen Ultramarin“ bereits unter Händen gehabt und seine Eigenschaft, durch Luftzutritt in der Hitze grün und blau zu werden, erkannt hat. Endlich sagt Berzelius im Jahrgang 1836 seines Jahresberichtes, S. 137: „Bekanntlich enthält der Ultramarin nach C. G. Gmelin's Entdeckung als wesentliche Bestandtheile Schwefelaluminium und Schwefelnatrium, ohne dass wir jedoch die Verbindungsweise kennen.“ Nirgends sonst, selbst nicht in Gmelin's Handbuch, habe ich übrigens diese Notiz gefunden.

## 40 Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins.

kupfer entsteht, schweflige Säure entweicht. Auch der Ultramarin wird, wie ich früher nachgewiesen habe (Polyt. Centralbl. 1859, S. 897 ff.), beim Erwärmen mit neutraler Kupfervitriollösung unter Bildung von Schwefelkupfer leicht zersetzt. Enthielte derselbe nun unterschwefligsaures Salz, so müsste auch hier schweflige Säure auftreten. Verschiedene Proben von blauem (Meissen, Heidelberg), grünem (unbekannten Ursprungs) und weissem, selbstbereitetem Ultramarin, je 1 Gramm in diesem Sinne geprüft, entwickelten keine schweflige Säure.<sup>1)</sup>

Schweflige Säure dagegen fand ich in jedem Ultramarin, den ich darauf geprüft habe und diese lässt sich leicht und sicher nicht bloß nachweisen, sondern auch ihrer Menge nach bestimmen, wenn man die Probe mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure kurze Zeit kocht und dann in kleinen Portionen Salzsäure bis zur sauren Reaction zufügt. Die alkalische Lösung ist der von mir früher benutzten salzsauren vorzuziehen, weil die gleichzeitige Entwicklung von Schwefelwasserstoff neben der schwefligen Säure dadurch sicherer vermieden wird. Jedenfalls aber verdient die arsenige Säure vor den übrigen zu gleichem Zweck in Vorschlag gebrachten Mitteln deshalb den Vorzug, weil, wie ich durch vergleichende Versuche festgestellt habe, das Schwefelarsen der Einwirkung freier Säure am kräftigsten widersteht.

Prüfung auf Sulfurete. Eine Lösung von Kupfervitriol wird durch lösliche Polysulfurete unter Abscheidung von freiem Schwefel neben Schwefelkupfer zersetzt. Demzufolge müsste sich bei Zersetzung des Ultramarins durch Kupfervitriol Schwefel aus dem Schwefelkupfer ausziehen lassen, wenn ein Polysulfuret darin vorhanden wäre. Unter Anwendung von je 1 Gramm Probe war diess bei den oben

---

<sup>1)</sup> Die Versuche von R. Hofmann (Polyt. Centralbl. 1861, S. 1487), durch welche dieser unterschweflige Säure aus blauem Ultramarin direct ausgezogen zu haben glaubte, lassen eine Verwechslung mit schwefliger Säure zu, indem ein Gemisch von schwefligsaurem Bleioxyd und Schwefelblei sich in allen von ihm zur Beweisführung benutzten Reactionen dem unterschwefligsauren Salze ähnlich verhält.

## Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins. 41

erwähnten, sowie anderen (Vorster, Marienberg) blauen Ultramarinen nicht der Fall.<sup>1)</sup> Der blaue Ultramarin enthält demnach kein Mehrfach-Schwefelnatrium. Dass er auch nicht Einfach-Schwefelnatrium enthalten kann, ist nicht schwer aus der allgemeinen Erfahrung sowohl, wie aus besondern Versuchen zu erschliessen. Schmilzt man z. B. ein eisenfreies Natronsilikat mit eisenfreiem Schwefelnatrium theils ohne Weiteres, theils unter Zusatz von reinem Kalkphosphat und in verschiedenen Verhältnissen zusammen, so erhält man Producte, welche je nach der Concentration rothgelb bis goldgelb gefärbt sind. Das Schwefelnatrium färbt diese Silikate, wie es das Wasser färbt. Damit stimmt überein, was in neuester Zeit über die Färbung des Glases durch Schwefelnatrium beobachtet worden ist, und es besteht überhaupt keine widersprechende Erfahrung. Es liegt demnach auch kein Grund zu der Annahme vor, dass das Schwefelnatrium sich gegenüber dem Silikate des Ultramarins anders verhalten sollte. Man darf vielmehr voraussagen, dass es auch dieses rothgelb oder gelb färben würde, wenn es darin vorhanden sein sollte und folglich dass es in rein blauem oder röthlich blauem Ultramarin, wenigstens nicht in irgend erheblicher Menge, vorkommen kann.

Das darin enthaltene Schwefelmetall kann hiernach kein anderes als Schwefelaluminium sein. Zu dieser Ueberzeugung gelangt man u. A. schon durch ein näheres Eingehen auf die Einzelheiten der Entstehung des Ultramarins. Wenn dieser nämlich sich bilden kann durch das Aufeinanderwirken von wasserfreier kieselsaurer Thonerde und wasserfreiem Schwefelnatrium bei Abschluss der Luft, und man in dem farbigen Producte neben kieselsaurer

---

<sup>1)</sup> Soll bei diesen Versuche zugleich die Schwefelmenge bestimmt werden, so muss man an Stello des Kupfervitriols Chlorkupfer anwenden. Letzteres zersetzt, wenn auch etwas langsamer als ersterer, doch vollständig den Ultramarin und wandelt, in genügendem Ueberschusse angewendet, alle schweflige Säure in Schwefelsäure um, während andernfalls eine unlösliche Kupferverbindung der schwefligen Säure entsteht, die sich dem Schwefelkupfer beimischt.

## 42 Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins.

Thonerde kiesel-saures Natron findet, so hat sich eine entsprechende Menge Natrium vom Schwefel getrennt und mit Sauerstoff verbunden, den es nur auf dem Wege der Wechselersetzung von einem Bestandtheile des Thones entnommen haben kann. Dieser Bestandtheil ist nicht die Kieselerde, denn schon Leykauf führt an, dass man Ultramarinblau ohne Kieselerde erhalten könne. Dasselbe bestätigte mir der Director der Heidelberger Ultramarin-fabrik, Dr. Lippert, aus eigener Erfahrung, und Versuche, welche ich mit reiner Thonerde und reinem Schwefelnatrium angestellt habe, stimmen damit überein. Vom Eisen kann abgesehen werden, da es bekannt ist, dass es nicht zu den Ultramarin bildenden Bestandtheilen des Thones gehört. Folglich muss es die Thonerde sein, von der überdiess nachgewiesen ist, dass sie, mit Schwefelnatrium zusammengeschmolzen, Schwefelaluminium bildet.

Ritter („Ueber das Ultramarin“, Polyt. Centralbl. 1860, S. 1605) folgert zwar aus seinen Versuchen gerade das Gegentheil, es ist jedoch leicht nachzuweisen, dass dieselben auch eine andere Deutung, als die er ihnen gegeben hat, ungezwungen zulassen. Er liess nämlich bei etwa 300° Chlorgas auf weissen Ultramarin wirken und fand, dass sich nur wenig Chlornatrium, aber kein Chloraluminium bildete, „es sei denn, dass man lange und unmässig stark erhitzte.“ Man kann hieraus, meint Ritter, „mit Sicherheit schliessen, dass der Schwefel des Ultramarins nur mit Natrium verbunden und ferner, dass im Ultramarin das Schwefelnatrium in wirklicher chemischer Verbindung mit dem Silikate vorhanden ist, da es sonst, gleich freiem Schwefelnatrium, vollständig vom Chlor zersetzt werden müsste.“ Da nun den Chemikern täglich Fälle vorkommen, wo die Wirkung eines Reagens durch rein mechanische Einhüllung einer Substanz paralysirt wird, so dürfte man mit ebenso grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Schwefelnatrium von dem Silikate nur eingehüllt und dadurch vor der Zersetzung geschützt werde. In jedem Falle ist man berechtigt, die gleiche Immunität auch für das etwa vorhandene Schwefelaluminium vorzusetzen,



## Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins. 43

für dessen Abwesenheit der Versuch demnach keineswegs beweisend ist. Wenn dagegen bei stärkerem und länger fortgesetztem Erhitzen dennoch Chloraluminium auftritt, was ich nach eigenen Versuchen bestätigen kann, so liegt darin gerade ein Beweis für das Vorhandensein von Schwefelaluminium, da nur dieses, nicht aber die Thonerde durch Chlor unter den obwaltenden Umständen zersetzbar ist.

Kann nach alledem die Anwesenheit des Schwefelaluminiums im Ultramarin nicht mehr in Zweifel gezogen werden, so bleibt, bevor über die Constitution desselben eine klare Ansicht erlangt werden kann, die Frage zu erörtern, welche Farbe das Schwefelaluminium besitzt. Berzelius beschreibt es als eine schwarze Masse, auch Vincent (Will, Jahresber. 1857, S. 154) hat es als schwarzes Pulver erhalten. Dagegen wird in Graham-Otto, 2, 657 auf Grund einer Angabe Fremy's (Ann. de chimie et de phys. [3] 38, 312) „le sulfure d'aluminium présente l'aspect d'une masse vitreuse fondue“ angenommen, es sei farblos. Dadurch war ich in die Nothwendigkeit versetzt, es nach den verschiedenen Methoden selbst darzustellen.

Durch Verbrennen von Aluminiumfolie in Schwefeldampf, der in einem Kolben entwickelt worden war, erhielt ich es nur einmal, aber mit den von Berzelius angegebenen Eigenschaften. Als ich dann, um sicherer arbeiten zu können, Aluminiumblech, spiralförmig aufgerollt, auf Porzellanschiffchen in einer Porzellanröhre erhitzte, während durch dieselbe ununterbrochen und reichlich Schwefeldampf strich, fand nach einiger Zeit plötzlich ein lebhaftes Erglühen des Metalls statt und damit war die Operation beendet. Der grösste Theil des Metalls war nämlich zu Kugeln zusammengeschmolzen, die mit einer Rinde von Schwefelaluminium umgeben waren und dadurch vor der weitem Einwirkung des Schwefeldampfes geschützt wurden. Letzteres war geschmolzen, von gelblicher Farbe und besass stellenweise einen blättrig krystallinischen Bruch. An der Luft liegend roch es nach Schwefelwasserstoff und zerfiel endlich wie gebrannter Kalk. Dieses Präparat zeigte

#### 44 Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins.

überdiess eine interessante Erscheinung beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Stickgas. Es verlor nämlich Schwefel (von zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Proben verlor die eine 20 p.C., die andere 16 p.C.), welcher bei der hohen Entstehungstemperatur wie es scheint nur mechanisch festgehalten und nun bei viel niedrigerer Temperatur in einem fremden Gase wieder abgegeben wurde. Nach diesem Erhitzen war seine Farbe grauweiss und seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $Al_2S_3$ . So oft der Versuch in der eben angegebenen Art ausgeführt wurde, erhielt ich das Präparat stets in der Hauptsache von derselben Beschaffenheit; nur war bisweilen an verschiedenen Stellen eine schwärzliche Farbe bemerkbar.

Durch Zusammenschmelzen von Thonerde, kohlen-saurem Natron und Schwefel erhielt ich das Schwefelalu-minium als schwarzes Pulver. Ebenso wenn ich den Ver-such dahin abänderte, dass ich mit reiner Oberfläche geschmolzenes Natrium zuerst mit Aluminium zusamen-zuschmelzen versuchte und diese Masse nach dem Erkalten mit Schwefel erhitzte. In beiden Fällen entfernte ich das Schwefelnatrium durch absoluten Alkohol.

Das Glühen von reiner Thonerde in Schwefelkohlen-stoffdampf wurde auf Porzellanschiffchen vorgenommen, welche, um die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mög-lichst zu vermeiden, auf Kohlenunterlagen gestellt waren. Bei der höchsten Temperatur, die ich in einem grösseren Röhrenofen zu geben vermochte, erhielt ich auch hier das Schwefelaluminium geschmolzen, einmal ganz farblos mit einem schwarzen matten Ueberzuge, ein andermal gelblich gefärbt, mit einem dünnen graphitfarbigen Ueberzuge be-deckt. Bei weniger hoher Temperatur dagegen stellte es immer ein amorphes schwarzes Pulver dar, untermischt mit Kohlenstoff und unzersetzter Thonerde.

Das Schwefelaluminium kann demnach in zwei Modificationen existiren, wovon die eine ein amorphes schwarzes Pulver, die andere eine zusammenhängende farb-lose oder gelbliche Masse von krystallinischer Beschaffen-heit darstellt. Das erstere entsteht bei niedrigerer Tempe-

ratur und kann, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, durch Erhitzen bis zum Schmelzen in die zweite Modification übergehen. Diese dagegen scheint überhaupt nur dann zu entstehen, wenn die kleinsten Theilchen der Substanz nicht an ihrer Vereinigung zu zusammenhängenden grösseren Theilchen gehindert werden.

Nach Erörterung dieses Zwischenpunktes wende ich mich zur Besprechung der Hauptfrage, ob der Ultramarin eine wirkliche chemische Verbindung sei, wie vielfach angenommen wird. Wie naheliegend eine solche Annahme sein mag, so findet man doch bei eingehender Prüfung nicht, dass sie durch die Thatsachen unterstützt wird. Schon C. G. Gmelin fand, dass bei der Darstellung des Ultramarins die Menge der Kieselerde bedeutend variiren könne; später wurde, wie schon erwähnt, erkannt, dass sie ganz entbehrlich sei. Vergleicht man alsdann die vorliegenden Analysen mit einander, so findet man nicht blos bedeutende Differenzen zwischen denen des natürlichen und des künstlichen Ultramarins, auch die Zahlen für Produkte einer und derselben Fabrik weichen in der Mehrzahl der Fälle so sehr von einander ab, dass man an eine constante chemische Verbindung nicht wohl denken kann. Die dafür aufgestellten Formeln sehen denn auch verschieden genug aus. Eben so wenig wie die Thatsachen sprechen dafür theoretische Betrachtungen, denn die Verbindung eines Schwefelmetalls mit einem Doppelsilikate (also einem Doppelsalze) ist, wenn auch nicht unmöglich, doch sehr unwahrscheinlich. Dass übrigens die Abweichung in der Zusammensetzung verschiedener Ultramarine nicht noch viel grösser ist, ja bei genauester Arbeit und Benutzung derselben Materialien in manchen Fabriken Produkte von sehr übereinstimmender Zusammensetzung erhalten werden können, dafür findet sich die Erklärung, sobald man die richtige Ansicht über den chemischen Vorgang bei der Aufeinanderwirkung von Schwefelnatrium und Thon gewonnen hat.

Wenn es nämlich als gewiss angesehen werden darf, dass Schwefelnatrium wasserfreien Thon nur aufzuschliessen

## 46 Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins.

vermag in dem Masse, als es im Stande ist, die Thonerde desselben umzusetzen, so begreift man, dass dieser Vorgang seine Grenze erreicht, sobald die Verwandtschaft der Kieselerde zur Thonerde mit der zersetzenden Wirkung des Schwefelnatriums ins Gleichgewicht gekommen ist. Wahrscheinlich schwankt diese Grenze um geringe Beträge unter dem Einflusse verschiedener Zersetzungstemperaturen und sicher sind die quantitativen Resultate verschieden nach der Dauer des Processes, der Zusammensetzung des Thones und je nachdem das Hydratwasser an der Zersetzung Theil nimmt.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass der Ultramarin zwar kein Gemenge gewöhnlicher Art, sondern nach stöchiometrischen Verhältnissen gemischt ist, wie aber seine chemische Constitution aufzufassen sei, wird am besten an einem analogen Falle klar. Ein solcher ist die Verseifung der Fette durch Schwefelnatrium. Geht diese bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, so weiss man, dass die Hälfte des Schwefelnatriums fettsaures Natron bildet, während die andere Hälfte in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium übergeht. Beide Produkte befinden sich nebst dem frei gewordenen Glycerin neben einander, wie die Produkte der Ultramarinbildung, in stöchiometrischen Verhältnissen; aber in diesem Falle denken wir nicht daran, dass sie als Ganzes eine chemische Verbindung bilden könnten. Nach meiner Ueberzeugung ist diess für den Ultramarin ebenso wenig statthaft; jedenfalls nur von untergeordneter Bedeutung. Die blaue Farbe des Ultramarins, welche ja allein sein charakteristisches Merkmal bildet, ist in der That, theoretisch betrachtet, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, vielmehr nur bedingt durch das optische Verhalten der Mischungsbestandtheile. Vom praktischen Standpunkte dagegen ist die chemische Zusammensetzung insofern von äusserster Wichtigkeit, als sie die Entstehung einer eben so schönen, wie in gewisser Beziehung dauerhaften Farbe möglich macht. Wo aber im Uebrigen jene Grundbedingung erfüllt ist, da tritt das Blau auf bei Anwendung der verschiedensten Materialien. So entsteht

es, wenn man feinsten Lampenruss in angemessenem Verhältniss mit Milch zusammenrührt; wenn eisenhaltige Thonerde, gallertig oder trocken, mit Schwefelalkalien zusammengebracht wird; wenn man hinter eine weisslich trübe Glasfläche ein schwarzes Papier hält, oder ein Blatt schwedisches Papier mit Schwefelkohlenstoff getränkt und zwischen zwei Glasplatten gepresst auf schwarzes Papier legt u. s. w. Endlich habe ich sie hervorgerufen, indem ich die früher erwähnte Fritte aus kieselsaurem Natron, Schwefelnatrium und wenig Kalkphosphat mit gelbem Schwefelaluminium sehr innig zusammenrieb, dann über einem Gasgebläse kurze Zeit erhitzte und endlich das Schwefelnatrium kalt auslaugte.

Alle diese Beispiele haben nur das Gemeinsame, dass eine weisslich trübe Grundmasse mit einem schwarzen Körper, ich will, um das worauf es ankommt auszudrücken, sagen, optisch gemischt ist und gerade diess findet auch beim Ultramarin statt. Er besteht aus einer weissen Grundmasse, mit welcher schwarzes Schwefelaluminium in molekularer Vertheilung gemengt ist.

Die molekulare Vertheilung des Schwefelaluminiums folgt aus dem Entstehungsvorgange. Denn jedes Molekül dieser Verbindung wird gebildet, man kann sagen, inmitten eines Thonmoleküls und zugleich umgeben von drei gleichzeitig entstehenden Molekülen Natron, die mit Kieselerde zu basischem Salze sich verbindend, zusammensintern und die ganze Gruppe einhüllen. Dass hierbei auch überschüssiges Schwefelnatrium mit eingehüllt werden kann, ist begreiflich. — Von der Existenz der weisslich trüben Grundmasse (ich will sie Ultramarinfritte nennen) kann man sich leicht Ueberzeugung verschaffen, wenn man Thon und kohlen-saures Natron, mit Weglassung des Schwefels, in den Verhältnissen des Ultramarinsatzes mischt und bei der Temperatur, wie diesen erhitzt. Auch ist es möglich, sich darüber Gewissheit zu verschaffen, dass diese Fritte der im Ultramarin enthaltenen entspricht. Sie liefert nämlich in der That Ultra-

## 48 Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins.

marin, wenn man sie in Schwefelkohlenstoffdampf zur Rothgluth erhitzt.

Der Ultramarin stellt sonach das erste Beispiel seiner Art zu der oben illustrierten und täglich zu beobachtenden Erscheinung dar, denn bis jetzt hat man sie noch nie als die Ursache einer Körperfarbe erkannt. Eben so wenig hat sie, soviel mir bekannt, bis jetzt eine wissenschaftliche Erklärung gefunden, denn die Biot'schen Lehrsätze von Entstehung der Körperfarben sind zu viel umfassend, um im einzelnen Falle die Erklärung finden zu lassen. Wohl aber hat Göthe das Wesen derselben in einer empirischen Formel ausgedrückt: „Wird durch ein trübes, von einem Lichte erleuchtetes Mittel die Finsterniss gesehen, so erscheint uns eine blaue Farbe, welche immer heller und blässer wird, je mehr sich die Trübe des Mittels vermehrt, hingegen immer dunkler und satter sich zeigt, je durchsichtiger das Trübe wird, ja beim geringsten Grade desselben als schönstes Violett auftritt.“ Um nur ein Beispiel anzuführen, wie dieser Satz in der Ultramarinpraxis seine Bestätigung findet, so erinnere ich daran, dass der aus Thonerde, ohne Kieselerde, dargestellte Ultramarin blauschwarz, der unter Zusatz eines Kieselerdeüberschusses erhaltene aber röthlich blau ist. Die Thonerde besitzt nun offenbar einen höheren Grad von Trübe, als das gewöhnlich im Ultramarin vorhandene Thonerde-Natron-Silicat, und wenn dem Thone, neben Flussmitteln, freie Kieselerde zugesetzt wird, so erhöht sich bekanntlich seine Schmelzbarkeit. Daraus folgt aber, dass die Trübung in einem solchen Falle geringer werden muss. Der verschiedene Grad der Trübung steht also in der That in einer unverkennbaren Beziehung zum Ton der Farbe und zwar übereinstimmend mit dem Göthe'schen Satze.

Eine wissenschaftliche Abhandlung über den blauen Ultramarin würde nicht vollständig sein, ohne Rücksichtnahme auf den weissen und grünen, die theoretisch vom ersteren nicht getrennt werden können. Ich lasse daher eine kurze Besprechung derselben hier folgen.

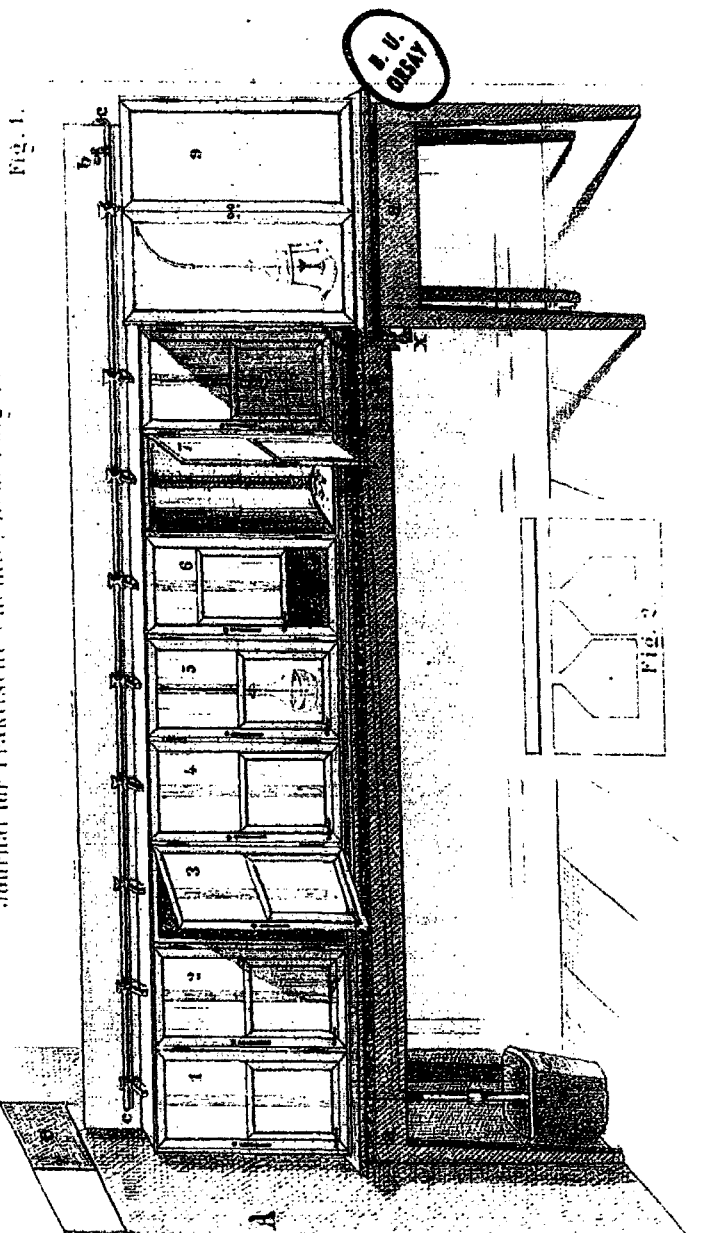


Fig. 2.

B. U.  
08311



## Stein: Ueber die Constitution des Ultramarins. 49

Der weisse Ultramarin, dessen Existenz zuerst von Ritter bestimmt erkannt wurde, scheint der Erklärung die grösste Schwierigkeit zu bieten; doch ist diese leichter zu überwinden als es den Anschein hat. Man könnte versucht sein, die Existenz des farblosen Schwefelaluminiums darin anzunehmen, wenn nicht unter dieser Annahme das Auftreten des grünen und blauen ohne annehmbare Erklärung bliebe. Zu einer bessern und, wie ich glaube, richtigen Erklärung bieten die vergleichenden Untersuchungen von Ritter und Stölzel die Mittel. Durch diese steht fest, dass 1) der grüne Ultramarin weniger Natron als der blaue, und dieser weniger als der weisse enthält; 2) der Schwefelgehalt des blauen Ultramarins geringer ist als der des grünen. Mit andern Worten, dass der Uebergang des weissen Ultramarins in grünen eine Abgabe von Natron, des grünen in blauen eine Abgabe von Natron und Schwefel begleitet. Daraus folgt, dass im weissen Ultramarin eine gewisse Menge Einfachschwefelnatrium enthalten sein muss, welches beim Uebergang in den grünen sich in Doppelschwefelnatrium verwandelt, das schliesslich bei der Entstehung des blauen gänzlich abgeschieden wird.

Das Schwefelnatrium besitzt, wie bekannt, eine dunkel fleischrothe Farbe, die dem Blau complementär, daher im Stande ist, letzteres auszulöschen. Ob es im weissen Ultramarin chemisch mit dem Schwefelaluminium verbunden ist oder nicht, lässt sich vor der Hand noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Für die optische Wirkung ist es nicht von wesentlichem Einflusse.

Der grüne Ultramarin entsteht in jedem Falle aus dem weissen dadurch, dass das Natriumsulfuret in Bisulfuret übergeht, wodurch die Verbindung (bez. die auslöschende Wirkung) aufgehoben und durch Mischung von Blau und Gelb eine grüne Farbe erzeugt wird (zugleich Grund, weshalb in rein blauem Ultramarin diese Verbindung nicht vorkommen kann).

## Ueber chinonartige Abkömmlinge des Thymol;

von

E. Carstanjen.

Gelegentlich einer grösseren Untersuchungsreihe über Nitro- und Amido-Thymolderivate, welche ich in Kurzem zu veröffentlichen gedenke, fand ich, dass das Diamidothymol  $C_{10}H_{11}(HO) \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$  durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln, namentlich von Eisenchlorid und Platinchlorid, mit grosser Leichtigkeit in einen stickstofffreien Körper übergeht, welcher bei einer Zusammensetzung nach der empirischen Formel  $C_{10}H_{12}O_3$ , sich deutlich als das, von einem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$  stammende Oxychinon:  $C_{10}H_{11}(HO)O_2$  charakterisirte. Diese Thatsache hat mich veranlasst, die spärlichen Beobachtungen, welche uns bisher über die chinonartigen Körper der Thymol-, oder wenn man will Thymo-Cymolreihe, vorliegen, einer experimentellen Revision zu unterwerfen, welche mir um so nothwendiger erschienen ist, da eben diese bisherigen Beobachtungen in Formeln Ausdruck gefunden haben, welche einfache Beziehungen zu den Körpern, von welchen ausgegangen wurde, nicht mehr erkennen lassen.

Bekanntlich hat Lallemand<sup>1)</sup> durch directe Oxydation des Thymol mittelst Braunstein und Schwefelsäure wohl charakterisirte Verbindungen dargestellt, deren Aehnlichkeit im Verhalten mit Chinon und Hydrochinon aus Chinasäure ihm nicht entging, deren Formeln aber zu dem Thymol, von welchem er ausging, nicht mehr in einfachen Beziehungen standen.

Dem Thymoöl und Tymoölol, so nannte Lallemand die dem Chinon und Hydrochinon entsprechenden Körper, sollten die Formeln:  $C_{24}H_{16}O_4$  und  $C_{24}H_{18}O_4$  oder nach jetzigen Atomgewichten  $C_{12}H_{16}O_2$  und  $C_{12}H_{18}O_2$  zukommen,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 101, 119; 102, 119. Compt. rend. 40, 1002.

ausserdem beschrieb Lallemand ein intermediäres Product, dem Chinhydron entsprechend, von der Formel:  $C_{24}H_{34}O_4$ , welches er Thymeid nannte und einen aus dem Thymoöl durch Insolation hervorgehenden Körper, das Oxythymoöl, von der Formel:  $C_{12}H_{16}O_3$ .

Schon Kekulé macht in seinem Lehrbuche (3, 148) darauf aufmerksam, dass nicht einzusehen ist, wie das Thymol  $C_{10}H_{14}O$  bei der Oxydation in einen kohlenstoffreicheren Körper übergehen könne, und wenn auch Lallemand angiebt, dass bei der Oxydation des Thymol gleichzeitig Ameisensäure auftrete, und wir durch Carius wissen, dass die von der Zerstörung eines Benzolmoleküls herührende Ameisensäure sich im Entstehungsmomente und bei gleichzeitiger Einwirkung oxydirender Agentien, mit einem zweiten Benzolmolekül unter Wasserstoffaustritt vereinigen kann, so musste doch die Entstehung eines chinonartigen Derivates von höherem Kohlenstoffgehalt aus dem Thymol im höchsten Grade unwahrscheinlich bleiben.

Zur Darstellung des sogen. Thymoöl wurden 60 Grm. reines Thymol mit 40 Grm. concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemenge unter fortwährendem Umrühren einer Temperatur von  $50-60^{\circ}$  ausgesetzt. Das Thymol schmilzt zuerst, färbt sich etwas bräunlich und nach kürzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu röthlich-weißen harten Krystallen von Thymolsulfosäure. Ich habe nicht constatirt, ob hier ausschliesslich die von Engelhardt und Latschinoff als  $\alpha$ -Thymolsulfosäure beschriebene Säure vorliegt, nach der Darstellungsweise ist sie jedenfalls in überwiegender Menge vorhanden. Die krystallisirte Säure wurde in der 6—8fachen Menge kochenden Wassers gelöst, und zur Abscheidung der sehr geringen Spuren unveränderten Thymols durch ein genässtes Filter filtrirt. Die wasserklare Säurelösung wurde dann mit noch 40 Grm. concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit überschüssigem Braunstein der Destillation unterworfen. Sehr bald beginnen mit den Wasserdämpfen hellgelbe Oeltröpfchen überzugehen, welche schon im Kühler zu einer festen Krystall-

## 52 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge

masse erstarren, die überdestillirte wässerige Flüssigkeit ist hellgelb gefärbt.

Die schön gelbe Krystallmasse wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aetheralkohol, oder besser durch Destillation für sich, wobei die ersten Fractionen ganz unzersetzt übergehen, gereinigt. Ich habe gefunden, dass beim Umkrystallisiren der Verbindung aus heissem Alkohol leicht Braunfärbung der Krystalle eintritt, wie denn überhaupt die Substanz in feuchtem Zustand sich leicht zu verändern scheint. Getrocknet ist der Körper dagegen in hohem Grade beständig und habe ich weder im zerstreuten Lichte noch im directen Sonnenlichte, selbst nach Wochen langem Stehen je eine Veränderung wahrnehmen können. Die bei der Darstellung überdestillirte wässerige Flüssigkeit reagirte in den meisten Fällen schwach aber deutlich sauer und enthielt dann wirklich, wie Lallemand angiebt, Ameisensäure. Zum Nachweise derselben wurde das Destillat mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, im Wasserbade zur Trockene verdampft und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, reducirte Quecksilberchloridlösung und gab, mit kohlen-saurem Blei neutralisirt und vorsichtig verdampft, die charakteristischen Formen des ameisen-sauren Bleies. Die Menge der gebildeten Ameisensäure war stets sehr gering, einmal habe ich sogar bei der Darstellung des sogen. Thymoöl ein völlig neutrales Destillat erhalten, in welchem auf keine Weise Ameisensäure nachzuweisen war. In keinem Falle nimmt also Ameisensäure an der Bildung des sogen. Thymoöl aus Thymol activen Antheil, sie rührt vielmehr offenbar von einer sehr kleinen Menge Thymol her, welches tiefgehend zersetzt wurde. Als Rückstand von der Darstellung des chinonartigen Körpers aus Thymol bleibt in der Retorte eine ziemlich starke Schicht einer dunkel gelbbraunen, zähflüssigen Materie, welche auf der schwefelsauren Manganlösung schwimmt; in reinem Wasser ist dieselbe für sich ziemlich leicht löslich und aus der braunen Lösung setzen sich nach einiger Zeit gold-

gelbe Krystallfitter ab, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Die Ausbeute an sogen. Thymoöl betrug bisher nie mehr als 35 p.C.

Das Lallemand'sche Thymoöl krystallisirt in schön gelben prismatischen Tafeln von ausgesprochenem Glanz, es riecht durchdringend und ganz eigenthümlich aromatisch; eine Aehnlichkeit des Geruchs mit dem von Jod, welche Lallemand auffiel, habe ich nicht finden können, es schmilzt bei  $45,5^{\circ}$  (Lallemand  $48^{\circ}$ ), stösst bei weiterem Erhitzen bald gelbe Dämpfe aus und siedet endlich gegen  $200^{\circ}$  unzersetzt, nur die letzten Tropfen im Destillationsgefäß scheinen sich wohl in Folge der höher erhitzten Glaswandung zu zersetzen. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol und Aether aber, selbst in kaltem, leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, wie auch Lallemand angiebt, in der Kälte unverändert, durch Wasser wird es aus dieser Lösung gefällt. Ebenso verhält sich concentrirte und selbst rauchende Salpetersäure, bei der Abscheidung aus letzterer durch Wasser erhält man es in besonders schönen Krystallen. (Ich bemerke hier, dass ich auch nach dem Bolley'schen Verfahren, durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salpetersäure, bis jetzt kein Nitroproduct erhalten habe.) Das Verhalten gegen kaustische Alkalien und Ammoniak habe ich Lallemand's Angaben ganz entsprechend gefunden. Die Analysen der reinen trocknen Substanz gab folgende Zahlen:

- 1) 0,2655 Grm. Substanz gaben 0,7118  $\text{CO}_2$  und 0,184  $\text{H}_2\text{O}$ , oder 0,1941 C und 0,0204 H, entspr. 78,1 p.C. C und 7,7 p.C. H.
  - 2) 0,2320 Grm. Substanz gaben 0,6165  $\text{CO}_2$  und 0,1558  $\text{H}_2\text{O}$ , oder 0,1681 C und 0,0178 H, entspr. 72,5 p.C. C und 7,5 p.C. H.
  - 3) 0,4510 Grm. Substanz gaben 1,210  $\text{CO}_2$  und 0,3042  $\text{H}_2\text{O}$ , oder 0,380 C und 0,0888 H, entspr. 78,2 p.C. C und 7,5 p.C. H.
- Die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  verlangt 78,160 p.C. C und 7,816 p.C. H.

		Gef.			
		Ber.	1.	2.	3.
$\text{C}_{10}$	120	78,2	78,1	72,5	78,2
$\text{H}_{12}$	12	7,3	7,7	7,5	7,5
$\text{O}_2$	32	19,5			
184		100,0.			

## 54 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge

Die Verbindung ist also offenbar das von dem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$  abstammende Chinon, ich nenne dieselbe „Thymochinon“, da Lallemand den Namen Thymoöl einer angeblich kohlenstoffreicheren Verbindung gegeben hatte, und der letztere auch die Analogie des Körpers mit dem Chinon aus Benzol nicht erkennen lässt. Die Lallemand'sche Formel  $C_{12}H_{16}O_2$  verlangt 75,0 p.C. C, da aber die Analysen, auf welche sich jene Formel stützt, nirgends angeführt sind, so ist leider nicht zu ersehen, wodurch Lallemand zu der unrichtigen Formel des Thymochinon, welche sich in dessen Derivaten wiederholt, gelangt ist.

Wird zu in Wasser suspendirtem Thymochinon ein Strom von Schwefligsäureanhydrid bis zur vollständigen Sättigung geleitet, so färbt sich die gelbe Verbindung glänzend schwarz, und zeigt sich nach 3—4 tägigem Stehen in ein schmutzig weisses Krystallpulver verwandelt, welches in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in kochendem dagegen ziemlich leicht löslich, aus letzterem umkrystallisirt wird es vollkommen rein erhalten. Man setzt zweckmässig dem Wasser etwas schweflige Säure zu und erhält dann die neue Verbindung in wasserhellen, prachtvoll glasglänzenden schweren Krystallen, Combinationen eines vierseitigen Prismas mit zwei Pyramiden. Der Körper ist Hydrothymochinon (das Lallemand'sche Thymoöl), er schmilzt bei  $139,5^\circ$  (Lallemand  $145^\circ$ ) und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- 1) 0,2491 Grm. Substanz gaben 0,6565  $CO_2$  und 0,1952  $H_2O$ , oder 0,1789 C und 0,0217 H, entspr. 71,8 p.C. C und 8,7 p.C. H.
- 2) 0,305 Grm. Substanz gaben 0,807  $CO_2$  und 0,233  $H_2O$ , oder 0,2201 C und 0,0258 H, entspr. 72,2 p.C. C und 8,5 p.C. H.

Die Formel  $C_{10}H_{14}O_2$  oder  $C_{10}H_{12} \begin{matrix} /OH \\ | \\ OH \end{matrix}$  verlangt 72,3 p.C. C und 8,4 p.C. H.

		Gef.	
		1.	2.
$C_{10}$	120	72,3	71,8
$H_{14}$	14	8,4	8,7
$O_2$	32	19,3	19,3

Die von Lallemand für das Thymoöl aufgestellte Formel  $C_{12}H_{18}O_2$  würde erfordern: 74,2 p.C. C und 9,8 p.C. H.

Durch Eisenchlorid, Salpetersäure etc. geht das Hydrothymochinon mit Leichtigkeit in Thymochinon über. Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Einwirkung von schwefeliger Säure auf Thymochinon Anfangs ein schwarzer glänzender Körper, welcher dem Chinhydron der Benzolreihe entspricht (das Lallemand'sche Thymeid). Man erhält denselben am besten, wie auch Lallemand angiebt, durch Vermischen weingeistiger Lösungen von Thymochinon und Hydrothymochinon. Da der Körper in Alkohol ungemein leicht löslich ist, so habe ich eine directe Krystallausscheidung beim Vermischen solcher Lösungen niemals erhalten können, beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich jedoch prachtvoll glänzende Krystallnadeln von rein schwarzer Farbe aus. Nur äusserst feine Splitter lassen das Licht mit violett-schwarzer Farbe durch. Der Körper erhält den Namen: „Thymochinhydron“, da er in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Chinhydron aus Chinon und Hydrochinon vollständig entspricht.

#### Einwirkung von Brom auf Thymochinon.

Wird Thymochinon unter Wasser mit 2 Molekülen Brom im Wasserbade erhitzt, bis kein Geruch nach Brom mehr wahrzunehmen ist, so hat sich ein klares, dunkelrothes Oel gebildet, welches nach mehrfachem Abwaschen mit kaltem Wasser, bald zu einer harten, gelbrothen Krystallmasse erstarrt. Die Masse ist ein Gemenge von einfach und zweifach-gebromtem Thymochinon, von denen das letztere, welches in kaltem Alkohol schwer löslich ist, sich leicht vollkommen rein darstellen lässt.

Dibromthymochinon:  $C_{10}H_{10}Br_2(O_2)$ . — Die durch Einwirkung von Brom auf Thymochinon entstandene Krystallmasse löst sich in kochendem Alkohol ziemlich leicht, und aus dem Filtrat scheiden sich während der Abkühlung so massenhaft schön glänzende, hellgelbe Blättchen ab, dass die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei erstarrt.

## 56 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge

Die abfiltrirten und einige Male mit kaltem Alkohol gewaschenen Krystalle sind vollkommen rein. Das Dibromthymochinon stellt in trockenem Zustand äusserst leichte glänzende hellgelbe Blättchen dar, täuschend ähnlich dem Chloranil, es schmilzt bei  $73,5^{\circ}$  zu einer hellgelben Flüssigkeit. Dem directen Lichte ausgesetzt färbt sich die Substanz allmählich röthlich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- 1) 0,1996 Grm. Substanz gaben 0,2698  $\text{CO}_2$  und 0,0641  $\text{H}_2\text{O}$ , oder 0,07845 C und 0,00712 H, entspr. 36,8 p.C. C und 3,6 p.C. H.
- 2) 0,6014 Grm. Substanz gaben 0,7128 AgBr, oder 0,8081 Br; entspr. 50,0 p.C. Br.
- 3) 0,320 Grm. Substanz gaben 0,373 AgBr, oder 0,158 Br, entspr. 49,4 p.C. Br.

Die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2(\text{O}_2)$  verlangt 37,3 p.C. C, 3,1 p.C. H und 49,7 p.C. Br.

		Gef.			
		Ber.	1.	2.	3.
$\text{C}_{10}$	120	37,3	36,8		
$\text{H}_{10}$	10	3,1	3,6		
$\text{Br}_2$	160	49,7		50,0	49,4
$\text{O}_2$	32	9,9			
		322	100,0		

Das Dibromthymochinon zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, durch wässrige schwefelige Säure gelang es nicht, dasselbe in die entsprechende Hydrochinon-Verbindung überzuführen, durch Zinn und Salzsäure wird allerdings die  $(\text{O}_2)$  Gruppe in  $(\text{OH}_2)$  übergeführt, gleichzeitig aber auch das Brom eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt, so dass man normales Hydrothymochinon erhält. Saures schwefligsaures Natrium wirkt ebenfalls nur äusserst schwer auf Dibromthymochinon ein, beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  in zugeschmolzenen Glasröhren scheiden sich gelblich-weiße nadelförmige Krystalle einer Thymochinonsulfosäure ab, welche ich noch nicht weiter untersucht habe. Erwärmte Kalilauge löst das Dibromthymochinon zu einer dunkel rothbraunen Flüssigkeit, aus welcher Säuren einen gelben flockigen Niederschlag abscheiden. Die neue Substanz ist in Alkohol leicht löslich, aber schwer krystalli-



sirt zu erhalten, sie ist bromfrei und wahrscheinlich Dioxymochinon. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Dibromthymochinon mit einer alkoholischen Lösung von Anilin, so scheiden sich nach einiger Zeit unter dem Eindampfen braun gefärbte Krystalle aus, welche abgepresst und in heissem Alkohol gelöst, eine prachtvoll purpuroviolett gefärbte Flüssigkeit geben, die sich unter der Abkühlung mit sehr lebhaft glänzenden Krystallblättchen von derselben Farbe füllt. Die Verbindung, wahrscheinlich Dianilidothymochinon  $C_{10}H_{10}(C_6H_5NH_2)_2(O_2)$  (eine Analyse habe ich wegen Mangels an Material noch nicht ausgeführt) bildet ausserordentlich dünne, glänzend violette Blättchen, die in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind.

Monobromthymochinon:  $C_{10}H_{11}Br(O_2)$ . — Die Mutterlaugen von der Darstellung des Dibromthymochinon enthalten ein weit leichter als letzteres lösliches Substitutionsproduct, welches beim freiwilligen Verdunsten in gut ausgebildeten langen gelben Nadeln krystallisirt. Leider ist es mir nicht gelungen, dasselbe völlig frei von Dibromthymochinon zu erhalten. Unter dem Mikroskop erkennt man neben den langen Nadeln stets mehr oder weniger die glänzenden gelben Blättchen, welche diese Substanz characterisiren und mehrere Brom-Bestimmungen gaben zu hohe Resultate. Gefunden wurde 35,3 und 36,1 p.C. Brom, während die Formel  $C_{10}H_{11}BrO_2$  verlangt: 32,9 p.C. Br. Die unreine Verbindung löst sich mit dunkelbraunrother Farbe in erwärmter wässriger Kalilauge auf, durch verdünnte Säuren wird ein gelbes flockiges Pulver aus der Lösung gefällt, welches nach dem Trocknen in prachtvoll scharlachrothen Krystallen sublimirt erhalten werden kann. Dieser sehr wohl characterisirte Körper ist das gleich zu beschreibende Oxythymochinon  $C_{10}H_{11}(HO)(O_2)$  und seine Bildung beweist ebenfalls die Existenz des Monobromthymochinons.

Oxythymochinon:  $C_{10}H_{11}(HO)(O_2)$ . — Ausser auf die eben erwähnte Weise aus unreinem Monobromthymochinon habe ich diesen prachtvollen Körper auf eine völlig davon

## 58 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge


verschiedene Art in grösserer Menge erhalten können, ich hatte ihn sogar schon in Händen, bevor ich die Untersuchung über die Chinonreihe des Thymol begann, und war Anfangs nicht wenig überrascht, den früher untersuchten Körper mit dem Derivate des Thymochinon selbst identisch, und nicht bloß isomer zu finden, eine Identität, welche allerdings a priori keineswegs zu erwarten stand, welche aber in den späteren Bemerkungen über die Constitution des Thymol seine genügende Erklärung findet.

Wie bereits im Eingange angedeutet, entsteht nämlich das Oxythymochinon mit grosser Leichtigkeit aus dem salzsauren Diamidothymol  $C_{10}H_{11}(HO) \begin{matrix} NH_2 \cdot HCl \\ NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$ .

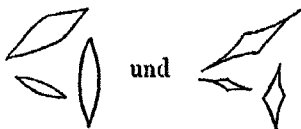
Als ich das Platindoppelsalz jener Verbindung darstellen wollte, und zu diesem Zwecke eine Lösung des Salzes mit Platinchlorid im Wasserbade verdampfte, bemerkte ich, dass aus der Lösung mit den Wasserdämpfen schön orange- bis scharlachrothe Krystalle sublimirten, welche chlor- und stickstofffrei waren, während sich ein Platinsalz abschied, welches keine organische Substanz enthielt, regulär krystallisirte und 44 p.C. Pt. gab, also Platinsalmiak war. Ich destillirte nun eine grössere Menge von salzsaurem Diamidothymol mit Eisenchlorid und in einem Strome von Wasserdämpfen, und fand, dass die Umsetzung eine fast quantitative ist. Offenbar liegt hier dieselbe Art der Reaction vor, welche Gräbe und Ludwig<sup>1)</sup> beim Diamidonaphtol beobachteten. Bekanntlich fanden diese Chemiker, dass das Diamidonaphtol durch eine Reihe von Zwischenstufen hindurch schliesslich zu Oxynaphtochinon oxydirt werde.  $C_{10}H_5(HO) \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$  bildet zunächst  $C_{10}H_5(HO) \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$ , dann  $C_{10}H_5(HO) \begin{matrix} NH \\ O \end{matrix}$  und endlich  $C_{10}H_5(HO) \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ . Beim Diamidothymol habe ich bis jetzt solche Zwischenstufen nicht auffinden können, das

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 303.

Product der Oxydation ist vielmehr stets völlig stickstofffrei. In dem Oxythymochinon aus Diamidothymol nehmen die beiden Chinonsauerstoffe offenbar die Stelle der beiden Amidogruppen ein, während die Hydroxylgruppe noch an derselben Stelle steht, welche sie in dem ursprünglichen Thymol einnahm, in dem Oxythymochinon aus Monobromthymochinon ist die ursprüngliche Thymolhydroxylgruppe ausgetreten, und durch einen der Chinonsauerstoffe ersetzt, das neu eintretende Hydroxyl aber in eine andere Stelle eingetreten. Beide Körper sind nichts desto weniger völlig identisch und zeigen die nachstehenden höchst charakteristischen Eigenschaften. Von den unten folgenden Analysen sind III und V mit Oxythymochinon aus Monobromthymochinon angestellt.

Aus heissem Alkohol, worin das Oxythymochinon leicht löslich ist, krystallisirt dasselbe in ganz regelmässigen rhombischen Tafeln, deren Winkel sich denen der Würfelfläche sehr nähern; aus Aether, worin die Substanz sehr leicht löslich ist, erhält man nach einer Richtung in die Länge gezogene Krystalle, welche durch Krümmung der Kanten schiffchenförmig erscheinen, statt  beob-

achtet man also Formen wie



und

Vom Boden eines grossen Porcellantiegels aus sublimirt, was ganz ohne Zersetzung geschehen kann, erhält man den Körper in prachtvoll scharlachrothen diamantglänzenden Krystallen, welche durch Aneinanderreihung der verzerren rhombischen Tafeln bald lange, den ganzen Tiegel durchsetzende Spiesse, bald breite Tafeln bilden. Die Substanz schmilzt im Capillarröhrchen bei 187° (uncorr.). In kaustischen Alkalien und in wässerigem Ammoniak löst sich das Oxythymochinon mit satt purpurrother Farbe, die entstehenden Verbindungen sind ungemein löslich in Wasser, und schwer rein zu erhalten. Essigsäures Blei und sal-

## 60 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge

petersaures Silber bilden braunrothe unlösliche Niederschläge.

Wie bei der grossen Anhäufung elektronegativer Gruppen zu erwarten stand, lässt sich der Hydroxylwasserstoff nicht durch Acetyl ersetzen, in der That bleibt Chloracetyl ohne Einwirkung auf die Substanz. Mit Leichtigkeit gelingt dagegen die Vertretung dieses Wasserstoffs durch basische Complexe, schon bei  $100^{\circ}$  wird Oxythymochinon durch Jodäthyl in Aethoxythymochinon ( $C_{10}H_{11}(C_2H_5.O)(O_2)$ ) verwandelt, eine wohlcharacterisirte Substanz, welche vollständig in goldgelben Blättchen sublimirt. Eine alkoholische Anilinlösung wirkt ebenfalls sofort auf eine Lösung von Oxythymochinon ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkel purpurbraun, und nach dem Abdampfen erhält man durch Sublimation prachtvoll blauviolette Nadeln von lebhaftem Metallglanz, welche über  $200^{\circ}$  zu einer purpurrothen Flüssigkeit schmelzen und in Alkohol ungemein löslich sind. Das Oxythymochinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf, auf Zusatz von Wasser wird ein gelbes, flockiges Pulver ausgeschieden, wie es scheint unveränderte Substanz; hatte man längere Zeit mit Schwefelsäure erwärmt, so scheidet Wasser einen grünlich braunen flockigen Körper ab, welcher nicht mehr die charakteristischen Reactionen des Oxythymochinon zeigt. Erwärmte Salpetersäure wirkt auf das Oxythymochinon heftig ein, unter starker Gasentwicklung bildet sich eine blassgelbe Lösung, welche in Wasser gegossen nichts Unlösliches abscheidet. Die wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Kalkwasser geprüft liess keine Oxalsäure erkennen. Aus den purpurrothen Auflösungen der Substanz in Alkalien oder Ammoniak scheiden verdünnte Säuren unverändertes Oxythymochinon ab. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- 1) 0,8555 Grm. Substanz gaben 0,8645  $CO_2$  und 0,2365  $H_2O$ , oder 0,2358 C und 0,0262 H, entspr. 66,3 p.C. C und 7,4 p.C. H.
- 2) 0,2189 Grm. Substanz gaben 0,5853  $CO_2$  und 0,1377  $H_2O$ , oder 0,1459 C und 0,0153 H, entspr. 66,7 p.C. C und 7,0 p.C. H.
- 3) 0,274 Grm. Substanz gaben 0,668  $CO_2$  und 0,1728  $H_2O$ , oder 0,182 C und 0,0192 H, entspr. 66,4 p.C. C und 7,0 p.C. H.

4) 0,1728 Grm. Substanz gaben 0,4218 CO<sub>2</sub> (Wasserbestimmung verunglückt), oder 0,115 C, entspr. 66,7 p.C. C.

5) 0,307 Grm. Substanz gaben 0,7474 CO<sub>2</sub> und 0,1851 H<sub>2</sub>O, oder 0,2038 C und 0,02056 H, entspr. 66,1 p.C. C und 6,7 p.C. H.

Die Formel C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>(HO)(O<sub>2</sub>) verlangt 66,7 p.C. C und 6,7 p.C. H.

		Gef.					
		Ber.	1.	2.	3.	4.	5.
C <sub>10</sub>	120	66,6	66,3	66,7	66,4	66,7	66,1
H <sub>11</sub>	12	6,7	7,4	7,0	7,0	—	6,7
O <sub>3</sub>	48	26,7					
180		100,0					

Durch schweflige Säure ist es mir nicht gelungen, die (O<sub>2</sub>) Gruppe des Oxythymochinon zu (OH)<sub>2</sub> zu reduciren, wohl aber durch stärkere Reduktionsmittel. Zinn und concentrirte Salzsäure wirken beim Erwärmen auf das Oxythymochinon ein, und lösen es zu einer farblosen Flüssigkeit. Nach Entfernung des Zinn durch Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung, welche sich an der Luft augenblicklich gelb färbt, und nach einiger Zeit rothe Krystalle von Oxythymochinon absetzt. Im Kohlensäurestrom lässt sich die Flüssigkeit unverändert im Wasserbade zur Trockne verdampfen, und bildet dann eine weisse, schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, an der Luft aber augenblicklich gelb wird und Oxythymochinon absetzt. Die Substanz ist offenbar Oxythymohydrochinon C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>(HO)<sub>3</sub>, sie entspricht dem von Gräbe und Ludwig<sup>1)</sup> dargestellten Reduktionsproduct von Oxynaphtochinon, welches nach den Angaben dieser Chemiker ebenfalls äusserst leicht oxydirbar ist. Die Thatsache, dass hier ein trihydroxyliertes Derivat eines substituirtten Benzols, nämlich C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(HO)<sub>3</sub> vorliegt, fordert ferner zur Vergleichung mit der Pyrogallussäure auf, mit welcher unser Körper gleichfalls die grosse Verwandtschaft für den Sauerstoff theilt. Berücksichtigen wir aber den Umstand, dass aus der neuen Verbindung mit der grössten Leichtigkeit das wohlcharacterisirte Oxythy-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 164, 303.

## 62 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge

mochinon entsteht, und bedenken, dass die Eigenschaft zu einem Oxychinon zurückoxydirt zu werden, wahrscheinlich der analogen Verbindung in der Benzolreihe ebenfalls zukommen wird, so erscheint es nicht gerade wahrscheinlich, dass die Pyrogallussäure unserm neuen Körper ganz analog constituirt ist. Für die erstere wird vielmehr, nach Kekulé's Hypothese, die symmetrische Stellung der Hydroxyle 1:3:5 wahrscheinlich gemacht, jede andere Stellung würde wenigstens die Umwandlung der Pyrogallussäure in kein Oxychinon ermöglichen, welche thatsächlich nicht stattzufinden scheint. Ich werde versuchen zu constatiren, ob vielleicht das Malin'sche Oxychinon aus Rufgallussäure bei der Reduction das wahre Oxyhydrochinon der Benzolreihe liefert.

Ich muss noch bemerken, dass der Körper, welchen Lallemand durch Einwirkung directen Sonnenlichtes auf Thymochinon erhalten haben will, und welchen er Oxythymoöl nennt, mit meinem Oxythymochinon nicht identisch sein kann. Wenn auch der Schmelzpunkt (L. 190°. C. 187°) ziemlich übereinstimmt, so sind doch die sonstigen Eigenschaften so durchaus verschieden, dass eine Verwechslung nicht möglich scheint. Lallemand's Oxythymoöl wird durch Alkalien nicht verändert, während Oxythymochinon durch die prächtig purpurrothe Färbung mit Alkalien leicht erkannt werden kann, der Kalkgehalt des Brunnenwassers reicht schon hin, demselben beim Kochen mit Oxythymochinon eine rothe Farbe zu ertheilen.

Dioxythymochinon:  $C_{10}H_{10}(HO)_2(O_2)$ . — Die Verbindung entsteht, wenn mit Alkohol befeuchtetes Dibromthymochinon in erwärmter Kalilauge aufgelöst und die dunkel braunrothe Lösung durch verdünnte Säuren zersetzt wird. Es scheiden sich braungelbe Flocken ab, welche mit heissem Wasser ausgewaschen werden. In warmem Alkohol ist die Substanz mit braungelber Farbe ziemlich leicht löslich, beim Verdampfen scheiden sich Krystalle ab, welchen aber immer noch eine gewisse Menge einer braunen harzartigen Substanz anhängt, von welcher sie schwer getrennt werden können. Durch Sublimation, welche

beim Oxythymochinon so treffliche Resultate giebt, ist der Körper leider nicht zu reinigen, da er fast vollständig verkohlt und nur Spuren eines in feinen Nadeln krystallisierenden Sublimats erhalten werden. In Alkalien löst sich die Verbindung mit blaurother Farbe, verdünnte Säuren scheiden eine orangegelbe flockige Masse ab. Ich habe bis jetzt noch keine zur Analyse hinreichende Menge reiner Substanz erhalten können, hoffe aber in Kurzem analytische Belege zu liefern. Wird das unreine Dioxythymochinon mit Eisenchloridlösung erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten aus der Lösung hellgelbe glitzernde Krystallfitter ab, welche ich für ein Thymodichinon  $C_{10}H_{10}(\overset{O}{\underset{O}{\parallel}})_2$  zu halten berechtigt bin.

#### Constitution des Thymol und seiner ohinonartigen Abkömmlinge.

Die Frage nach der Constitution des Thymol hat in der letzten Zeit eine ganz bestimmte Gestalt angenommen. Die Art der alkoholischen Seitenketten war durch die Untersuchungen von Engelhardt und Latschinoff wenigstens in soweit aufgeklärt, dass wir mit Bestimmtheit das Thymol als ein Methyl-Propyl-Phenol bezeichnen durften. Die von diesen Chemikern beobachtete Spaltung des Thymol durch Phosphorsäureanhydrid in  $\gamma$ -Cressol und Propylen beweist dies hinlänglich. Ob Propyl oder Isopropyl die längere Seitenkette bilden, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Andererseits war es weder Pott<sup>1)</sup> noch Müller<sup>2)</sup> gelungen, durch Synthese aus einem der bekannten Methyl-Propylbenzole Thymol zu erhalten, die Frage nach der relativen Stellung der alkoholischen Seitenketten, eine Frage, welche bei den isomeren Cymolen leicht zu lösen ist, blieb unentschieden. Eben die Leichtigkeit nun, mit welcher die Stellung der alkoholischen Seitenketten bei sauerstofffreien Benzolderivaten zu ermitteln ist, veranlasste mich zunächst, den Kohlenwasserstoff aufzusuchen, dessen Hydroxylderivat das Thymol ist. Bei der Destil-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Chem. 1869, S. 200.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 180.

## 64 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge

lation von Thymol über erhitzten Zinkstaub und ebenso beim Versuch, Thymol durch concentrirte Jodwasserstoffsäure zu reduciren, wurden ungenügende Resultate erhalten, durch einen Umweg ist es mir indessen gelungen, zu dem Stammkohlenwasserstoff des Thymol zu gelangen. Thymol wurde unter Zusatz von Phosphoroxchlorid mit der äquivalenten Menge  $\text{PCl}_5$  versetzt. Beim Erwärmen entweichen Ströme von Salzsäure und es resultirt nach dem Abdestilliren des  $\text{PCl}_5\text{O}$  ein gelbliches Oel, welches in Wasser gegossen, dann in Aether gelöst und nach Entwässerung der ätherischen Lösung mittelst Chlorcalcium, durch Abdestilliren des Aethers anscheinend rein erhalten wurde. Eine Chlorbestimmung führte jedoch nicht zur Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$ , statt 21 p.C. Cl. wurden nur 12 p.C. erhalten, es liessen sich vielmehr in der Substanz bedeutende Mengen Phosphorsäure nachweisen. Durch Destillation war das Produkt auch nicht zu reinigen, da schon etwas über  $120^\circ$  lebhaftes Salzsäurebildung unter Schwärzung der Substanz eintrat. Auch im Vacuum unter nur 7 Mm. Druck erfolgte Zersetzung beim Erwärmen. Nichts desto weniger wurde das unreine Chlorid anhaltend in schwach sauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam behandelt, da ein etwa resultirender Kohlenwasserstoff bessere Aussichten auf Reindarstellung gab. Dies Verfahren führte denn auch zum Zweck, es wurden allmählich etwas erheblichere Mengen eines zunächst noch dunkelbraun gefärbten, leicht beweglichen Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher endlich nach mehrfachem Rectificiren über blankes, metallisches Natrium wasserhell wurde, und alle Kriterien der Reinheit besass.

Der Kohlenwasserstoff, das Thymo-Cymol, besitzt einen sehr angenehmen, thymianähnlichen Geruch, war in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen, und siedete, soweit dies bei der kleinen Menge zu bestimmen war, bei  $173^\circ$ . Die Analyse gab folgende Resultate:

0,201 Grm. Substanz gaben 0,657  $\text{CO}_2$ , oder 0,179 C, entspr.

89,05 p.C. C u. 0,192  $\text{H}_2\text{O}$ , oder 0,02133 H, entspr. 10,61 p.C. H.

Die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  verlangt 89,55 p.C. C und 10,45 p.C. H.



		Ber.	Gef.
C <sub>10</sub>	120	89,5	89,1
H <sub>14</sub>	14	10,5	10,6
	134	100,0	99,7.

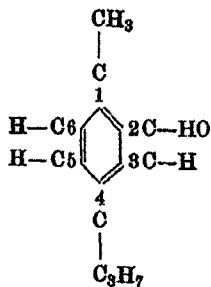
Ein Oxydationsversuch musste über Stellung und Zahl der alkoholischen Seitenketten Aufschluss geben. Es wurden daher ungefähr 5 Grm. des vollkommen farblosen Kohlenwasserstoffs am aufrechten Kühler mit einem Oxydationsgemisch von 1 Th. saurem chromsauren Kalium und 3 Th. verdünnter Schwefelsäure im Sieden erhalten. Der Kohlenwasserstoff wurde nach und nach vollständig oxydirt und in eine weisse pulverige, anscheinend amorphe Säure verwandelt, welche abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt wurde. Die Säure ist rein weiss, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sie ist nicht schmelzbar und gab bei der Analyse die Zahlen der Benzoldicarbonsäure. Die angegebenen Eigenschaften charakterisiren dieselbe unzweifelhaft als Terephtalsäure.

0,857 Grm. Substanz gaben 0,751 CO<sub>2</sub> und 0,122 H<sub>2</sub>O, entspr. 0,205 C und 0,0135 H, oder 57,4 p.C. C und 3,8 p.C. H.

Die Formel C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$  verlangt 57,88 p.C. C und 3,62 p.C. H.

	Ber.	Gef.
C <sub>8</sub>	96	57,8
H <sub>6</sub>	6	3,6
O <sub>4</sub>	64	38,6
	166	100,0.

Von den Benzoldicarbonsäuren kommt nun der Phtalsäure die Stellung der Seitenketten 1:2 (Ortho), der Iso- phtalsäure die Stellung 1:3 (Meta) und der Terephtalsäure die Stellung 1:4 (Para) zu, es muss also im Thymol die relative Stellung der alkoholischen Seitenketten Methyl und Propyl (oder Isopropyl) ebenfalls 1:4 sein. Nach der Kekulé'schen Benzolhypothese würden wir demnach für das Thymol das nebenstehende graphische Zeichen erhalten, wobei zunächst das



## 66 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge

Hydroxyl willkürlich an die Stelle 2 gesetzt ist; identisch mit 2 ist offenbar 6, ebenso würden die Stellungen 3 und 5 unter einander keine Isomerie bedingen können. Es ergibt sich hieraus, dass ein Terephtalsäure lieferndes Cymol nur zwei isomere Phenole liefern kann, wenn seine alkoholischen Seitenketten Methyl und Propyl sind; für Methyl und Isopropyl sind ebenfalls zwei Isomere möglich, im Ganzen sind also 4 isomere Phenole eines Kohlenwasserstoffs  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7$ , welcher bei der Oxydation Terephtalsäure liefert, denkbar, und eines derselben muss das Thymol sein. Es versteht sich, dass auch ein Diäthylbenzol von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}$  existiren kann, welches bei der Oxydation Terephtalsäure giebt. R. Pott<sup>1)</sup> hat nun aus Campher-Cymol und Hugo Müller<sup>2)</sup> aus dem Cymol ätherischer Oele ein Phenol dargestellt. Beide sind von einander und von Thymol verschieden. Die Verschiedenheit des von Pott und des von Müller angewendeten Cymols lässt sich nun ungezwungen dadurch erklären, dass eines derselben Propyl, das andere Isopropyl enthält, das von mir durch Reduction des Thymols dargestellte Cymol muss aber nothwendig mit einem derselben identisch sein, da alle drei bei der Oxydation Terephtalsäure geben, auch die Möglichkeit, dass eines der Cymole Diäthylbenzol sei, ausgeschlossen ist. Nun hat der von mir dargestellte und Thymocymol genannte Kohlenwasserstoff offenbar die grösste Aehnlichkeit mit dem Cymol aus ätherischen Oelen, namentlich theilt er mit diesem den angenehmen charakteristischen Geruch, andererseits ist er sicher das Cymol, von welchem sich das Thymol ableitet. Die Identität des Müller'schen Cymols mit dem meinigen vorausgesetzt, hätten wir in dem ersteren, leicht zu beschaffenden Körper also wirklich das Material, von welchem bei einer Synthese des Thymols ausgegangen werden müsste. Es kann nicht befremden, dass Müller trotzdem beim Schmelzen seiner Cymolsulfosäure mit KHO

<sup>1)</sup> Zeitschr. Chem. 1869, 201.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 180.

kein Thymol, sondern nur ein diesem isomeres Phenol erhielt, da der Unterschied der Stellungen für das Hydroxylatom 2 oder 6 einerseits und 3 oder 5 andererseits (siehe die Figur) eine solche Isomerie ausreichend erklären. Wenn es gelänge, eine mit der von Müller verschmolzenen Cymolsulfosäure, nicht identische, sondern nur isomere Sulfosäure aus demselben Cymol zu erhalten, so würde diese letztere beim Schmelzen mit KHO höchst wahrscheinlich Thymol geben.

Für die chinonartigen Abkömmlinge des Thymols ergeben sich aus der Stellung seiner alkoholischen Seitenketten einige nicht uninteressante Betrachtungen.

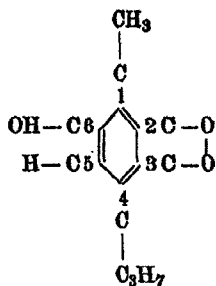
Wie man sieht, resultiren durch den Eintritt der Methyl- und Propylgruppe an den Stellen 1 und 4 noch vier Kohlenstoffatome des Benzolringes, an welchen der Wasserstoff durch Atomcomplexe ersetzt werden kann, je zwei und zwei dieser Kohlenstoffatome (2 und 3) und (5 und 6) befinden sich untereinander in der Orthostellung, d. h. sie sind benachbart. An beiden Gruppen können also theoretisch zwei mit einander in chinonartiger Bindung stehende Sauerstoffatome die beiden Wasserstoffatome ersetzen, und die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass dem in der That so ist, ja dass sogar wahrscheinlich gleichzeitig an beiden Gruppen Chinonbildung eintreten und so zur Bildung eines Bichinons Veranlassung geben kann.

Beim Thymochinon (Lallemand's Thymoöl) stehen die Chinonsauerstoffe ohne Zweifel an den Stellen 2 und 3, der schon vorhandene Hydroxyl-Sauerstoff hat an der Chinonbildung Antheil genommen; im Monobromthymochinon ersetzt das Brom einen der Wasserstoffe an Stelle 5 oder 6, offenbar aber den der ursprünglichen Hydroxylgruppe im Thymol symmetrisch gelegenen Wasserstoff auf der linken Seite des Bildes, da das aus dem Monobromthymochinon entstehende Oxythymochinon identisch mit dem auf andere Weise erhaltenen ist, in unserer Figur also den Wasserstoff an Stelle 6.

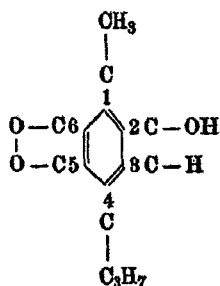
Beim Diamidothymol, respect. dem Dinitrothymol, aus welchem es entsteht, haben die Stickstoffgruppen die Stellen

## 68 Carstanjen: Ueber chinonartige Abkömmlinge etc.

5 und 6 eingenommen, da ja das Verhalten der Substanz zeigt, dass sie an benachbarten Kohlenstoffatomen angenommen werden müssen; das aus dieser Verbindung entstehende Oxythymochinon ist, wie die Erfahrung gezeigt hat, völlig identisch mit dem Oxythymochinon aus Monobromthymochinon, eine Identität, welche in den nebenstehenden natürlich nur symmetrischen Bildern hübschen Ausdruck findet.

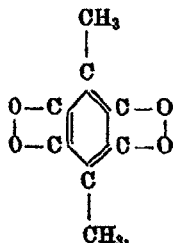


Oxythymochinon  
aus  
Monobromthymochinon.



Oxythymochinon  
aus  
Diamidothymol.

Während hier für das Oxythymochinon eventuell noch ein Isomeres gedacht werden könnte, welches die Hydroxylgruppe an den Stellen 3 oder 5 statt 2 oder 6 enthielte, kann aus Thymol natürlich stets nur ein Thymobichinon erhalten werden, ein Körper von der Constitution:



welchen ich angedeutet habe und baldigst näher zu charakterisiren denke.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Zur Geschichte der Erkenntniss der Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure;

von

W. Heintz.)

Band 2, S. 386 dieses Journals (N. F.) hat Kolbe von Neuem eine Deutung der Constitution der in der Ueberschrift genannten, von mir entdeckten Säuren gegeben, die er offenbar für eigenthümlich und neu hält, sonst würde er sie schwerlich publiciren.

Zunächst sehe ich in diesem Aufsatz mit Genugthuung die früher von Kolbe ausgesprochene Idee von der Constitution dieser Körper zurückgezogen, welche allerdings wesentlich abwich von der, die ich von Anfang an gegeben und stets festgehalten habe.

Jedem Leser, der fähig ist, sowohl die Kolbe'sche Schreibweise der chemischen Formeln, als die früher von Wislicenus und mir gebrauchte, als auch die neueren Structurformeln ihrer inneren Bedeutung nach zu verstehen, ist sofort klar, dass Kolbe in dem oben citirten Aufsatz die Constitution dieser Körper genau so auffasst, wie ich von Anfang an.

Ich sage an der von Kolbe wörtlich citirten Stelle, „dass ich die Diglycolsäure als Glycolsäure ansehe, in welcher ein Aequivalent extraradicalen Wasserstoffs durch das einatomige Radical Aciglycolyl vertreten ist.“ Das was restirt, wenn Wasserstoff aus Glycolsäure schwindet, ist aber nichts anderes, als wieder Aciglycolyl und ein Atom Sauerstoff.<sup>1)</sup> Es ist also klar, dass ich, wie ich in der Glycolsäure ein Atom Wasserstoff und ein Atom Aciglycolyl durch ein Atom Sauerstoff zusammengehalten denke, so in der Diglycolsäure zwei Atome Aciglycolyl durch ein

<sup>1)</sup> Man vergleiche als Belegstellen: Ann. Chem. Pharm. 122, 287 und 289, Anmerkung.

## 70 Heintz: Zur Geschichte d. Erkenntniss d. Constitution

Atom Sauerstoff verbunden halte. In dem zweiten Citat, welches Kolbe auf S. 387—388 abdruckt, ist dieser Gedanke überdies klar ausgesprochen.

Auch Kolbe hält neuerdings dafür (a. o. a. O. S. 390), dass es ein Atom Sauerstoff ist, welches in der Diglycolsäure zwei gleiche Atomcomplexe zusammenhält. Hierin liegt also kein Unterschied in unseren Ansichten.

Kolbe nennt aber die durch ein Atom Sauerstoff verbundenen Atomcomplexe „substituirt Methylatome“ (S. 390), und jeder derselben ist nach ihm (siehe ebenda) der Rest, der bleibt, wenn aus Essigsäure ein Atom Wasserstoff und zwar aus dem Methyl ausscheidet.

Ich habe jene durch ein Atom Sauerstoff in der Diglycolsäure zusammengehaltenen Atomcomplexe Aciglycolyl genannt. Fragt man aber, was eigentlich Aciglycolyl ist, so ist die Antwort einfach. Alle meine Betrachtungen über das Aciglycolyl weisen klar nach, dass ich darunter stets den Rest verstanden habe, welcher bleibt, wenn aus Glycolsäure dasjenige Hydroxyl ausscheidet, welches an dem mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoff haftet. Nun wissen wir aber, dass aus Essigsäure leicht Monochloressigsäure, aus dieser ebenso leicht Glycolsäure und aus jeder von diesen wieder leicht Essigsäure erzeugt werden kann. Es gilt deshalb als feststehend, dass alle diese Säuren ein und denselben Atomcomplex enthalten, der gesättigt durch Wasserstoff Essigsäure, durch Chlor Monochloressigsäure, durch Hydroxyl Glycolsäure erzeugt. Das Aciglycolyl kann daher auch als Essigsäure minus 1 Atom Wasserstoff des Methyls definirt werden.<sup>1)</sup>

Wollte Kolbe diese Combination als ein Radical formuliren, so müsste er sie, wie ich meine, durch  $[(\text{CH}_2)''\text{COOH}]'$  ausdrücken (S. 390 unten). Allerdings sieht meine Formel für das Aciglycolyl, die Kolbe ebenda

<sup>1)</sup> Dass dies von Anfang an meine Anschauung gewesen, hätte Kolbe daraus entnehmen können, dass ich die Glycolsäure aus der Monochloressigsäure, als ihre Identität mit auf andere Weise erzeugter Glycolsäure noch nicht erwiesen erschien, mit dem Namen Oxacetsäure bezeichnet habe.

d. Diglycolsäure, d. Di- u. Triglycolamidsäure. 71

S. 387 citirt, etwas anders aus, nämlich  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$  } (rein aus

Gründen grösserer Klarheit würde ich sie jetzt  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{OH} \end{array}$  oder

$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$  schreiben).

Diese beiden Formeln drücken aber dessen ungeachtet dasselbe aus. Mit dieser Behauptung verdiene ich freilich von Neuem Kolbe's Vorwurf, der „Elasticität der Formulierungen“ Vorschub zu leisten, mit demselben Recht, oder wie ich meine, Unrecht, wie a. a. O. S. 388. Ich tröste mich eben damit, dass, so lange mehrere Sprachen existiren, dasselbe mit verschiedenen Zeichen wird ausgedrückt werden können.

Was ich oben für die Diglycolsäure bewiesen habe, dass nämlich Kolbe's neuere Ansicht über ihre Constitution in nichts verschieden ist<sup>1)</sup> von der von mir von Anfang an ausgesprochenen, gilt ebenso für die Di- und Triglycolamidsäure. Man vergleiche nur Kolbe's neueste Formeln (S. 391) mit meinen gleich anfangs gegebenen<sup>2)</sup> und halte sich dabei gegenwärtig, dass die Combination

$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$  oder  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$  } das Aciglycolyl, d. h. der Essig-

säurerest ist, der bleibt, wenn ein Wasserstoffatom des Methyls der Essigsäure ausscheidet.

Ich glaube übrigens nicht, dass Kolbe meinen kann, in Betracht dieser letzteren Säuren eine neue Idee aufge-

<sup>1)</sup> Kurze Zeit bin ich zweifelhaft gewesen, ob Kolbe meinen könnte, dass zur Bildung der Diglycolsäure zwei Moleküle Essigsäure zuerst zu einer Diessigsäure zusammentreten, ehe durch Austausch zweier Atome Wasserstoff gegen ein Sauerstoffatom Diglycolsäure entsteht. Denn er sagt: „ich betrachte sie (die Diglycolsäure) als Diessigsäure“ etc. Dieser Zweifel ist aber nicht gerechtfertigt, denn Kolbe sagt ausdrücklich: „eben dieses untheilbare Sauerstoffatom ist es, welches die beiden substituirtten Methylatome zusammenhält.“

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 122, 282.

stellt zu haben, wenigstens nicht, wenn er den Passus gelesen hat, und das sollte er wohl, der sich in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> findet. Es heisst da wörtlich:

„Indem also eine dieser stickstoffhaltigen Verbindungen (Glycocol, Diglycolamidsäure, Triglycolamidsäure) entsteht, werden aus einem Atom<sup>2)</sup> Ammoniak ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff ausgeschieden, welche ein, zwei oder drei Atome Ammoniak in Ammonium verwandeln, die sich mit dem Chlor von einem, zwei oder drei Atomen Monochloressigsäure verbinden. So viel Atome Wasserstoff aus dem erst erwähnten Ammoniak ausgeschieden sind, so viel Atome Monochloressigsäure haben ihr Chlor abgegeben, so viel Atome des dabei von ihr übrig bleibenden Restes werden disponibel. Je ein Atom dieses Restes kann an die Stelle je eines Atoms Wasserstoff in ein Atom Ammoniak treten“.

Diese Worte sagen ganz klar aus, dass ich den Stickstoff in den fraglichen Säuren für das Bindemittel von zwei resp. drei jener Essigsäurereste halte.

Wenn nun diese Säuren alle als Derivate sowohl der Glycolsäure, als auch der Essigsäure betrachtet werden können, so erscheint Kolbe's und meine Nomenclatur von gleichem Werth. Je nachdem man jenes oder dieses in den Namen andeuten will, sind die von mir oder die von Kolbe dafür gewählten passender. Da aber in solchen Fällen der Gleichwerthigkeit nothwendiger Weise in die Waagschale fallen muss, wer der Entdecker der betreffenden Körper ist, so kann nicht zweifelhaft sein, welche Namen für die Wissenschaft erhalten bleiben müssen.

Halle, den 23. Januar 1871.

<sup>1)</sup> Ebendas. 280.

<sup>2)</sup> Soll heissen: Molekül.



Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung;

von

H. Kolbe.

Heintz hat in vorstehender Abhandlung darzulegen gesucht, dass meine (Bd. 2, S. 386 dieses Journals) über die chemische Constitution der Diglycolsäure ausgesprochenen Ansichten genau mit den seinigen übereinstimmen. Ich kann mich hiermit nicht einverstanden erklären, und ich meine, wenn eine Darlegung geeignet ist, die Verschiedenheit unserer Auffassungen zu beweisen, so hat eben Heintz in obigem Aufsatz diesen Beweis selbst geliefert.

Da die chemischen Formeln und Formulierungen oft vieldeutig sind, und da ich glaube, dass gerade die zu grosse Wichtigkeit, welche öfter unsern Formeln beigelegt wird, die Schuld daran trägt, dass manche Chemiker sich nicht mehr recht verstehen, so will ich meine Vorstellungen von der Constitution der Glycolsäure und Diglycolsäure durch Worte ausdrücken und die Formeln ganz bei Seite lassen.

Heintz sagt, dass er in der Glycolsäure das einwerthige Radical Aciglycolyl (aus Methylen und Carboxyl bestehend) annimmt, und dieses mit einem Atom Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff zusammengehalten sich denkt.

Ich stimme in dieser Auffassung mit Heintz nicht nur nicht überein, sondern bestreite sogar deren Richtigkeit. Ich gebe das Vorhandensein eines Aciglycolyls weder in der Glycolsäure, noch in der Essigsäure, noch auch in der Diglycolsäure zu. Die Essigsäure enthält als näheren Bestandtheil Methyl und nicht Methylen plus Wasserstoff.

Desgleichen ist in der Monochloressigsäure, Glycolsäure, Glycooll etc. Methyl vorhanden, dieselben unterscheiden sich bezüglich ihrer Zusammensetzung nur dadurch von der Essigsäure, dass in diesem Methyl 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor, resp. durch 1 At. Hydroxyl und Amid substituirte ist. — Von einem Aciglycolyl ist für mich in allen diesen Verbindungen keine Rede.

## 74 Kolbe: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Was nun die Diglycolsäure betrifft, so sagt Heintz, dass er sie als eine Verbindung von 2 At. Aciglycolyl durch 1 At. Sauerstoff zusammengehalten betrachte. „Auch Kolbe“, fährt Heintz fort, „hält dafür, dass es 1 At. Sauerstoff ist, welcher in der Diglycolsäure zwei gleiche Atomecomplexe zusammenhält. Hierin liegt also kein Unterschied in unseren Ansichten.“

Dieser letzteren Schlussfolgerung muss ich bestimmt entgegen treten. Wenn ich, wie Heintz richtig bemerkt, mir vorstelle, dass in der Diglycolsäure 1 At. Sauerstoff zwei gleiche Atomgruppen zusammenhält, so folgt daraus doch keineswegs, dass diese beiden Atomgruppen Aciglycolyl seien, deren Vorhandensein in der Diglycolsäure ich eben so wenig statuere, wie in der Glycolsäure.

Ich wiederhole, dass ich die Glycolsäure als Essigsäure ansehe, in deren Methylatom 1 At. Hydroxyl die Stelle von 1 At. Wasserstoff substituierend vertritt, und dass ich die Diglycolsäure als Essigsäure betrachte, in deren Methylatom das nämliche eine Atom Wasserstoff durch ein halbes Atom Sauerstoff ersetzt ist. Da nun das zweiwerthige Sauerstoffatom untheilbar ist, so vollzieht sich die Substitution zweier Wasserstoffe durch Sauerstoff in zwei Molekülen Essigsäure, und in diesem Sinne bezeichne ich die Diglycolsäure als substituirte Diessigsäure.

Um die Behauptung zu widerlegen, es komme auf Eins heraus, ob man die Monochloressigsäure als eine Methylverbindung betrachte, in deren Methyl 1 At. Chlor an Stelle von 1 At. Wasserstoff getreten sei, oder ob man sie durch Addition von 1 At. Chlor zu jenem Aciglycolyl entstanden sich vorstelle, sei noch Folgendes bemerkt.

Ich übersehe keineswegs, in wie ausserordentlich einfache Beziehungen die obigen Substitutionsproducte der Essigsäure zu dieser und zu einander treten durch die Annahme, dass sie alle aus ein und demselben Radical, dem Aciglycolyl, durch Addition von Wasserstoff, resp. Chlor, Brom, Jod, Cyan, Hydroxyl, Amid etc. hervorgehen, und ich räume ein, dass diese Auffassung in schematischer Hinsicht Nichts zu wünschen übrig lässt. Richtet man aber

## Kolbe: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. 75

den chemischen Blick über diesen engeren Gesichtskreis etwas weiter hinaus auf benachbarte andere Objecte, die zu jenen in nächster Beziehung stehen, so wird man gewahr, dass die Aciglycolyltheorie sehr bedenkliche Consequenzen hat.

Es drängt sich sofort die Frage auf, wie erklärt die Aciglycolyltheorie die Entstehung und Zusammensetzung der Dichloressigsäure und Trichloressigsäure? — Will man im Sinne jener Theorie auch diese durch Addition von zwei, resp. drei Atomen Chlor zu einem Radical entstanden sich denken, so kann dieses Radical selbstverständlich nicht Aciglycolyl sein, man muss vielmehr zur Annahme neuer Radicale greifen, und zwar eines zweiwerthigen, welches um ein Atom, und eines dreiverthigen, welches um zwei Atome Wasserstoff ärmer ist, als das Aciglycolyl.

Dieses eine Beispiel genügt, um darzuthun, weshalb ich, abgesehen von anderen Argumenten, ein Aciglycolyl weder in der Essigsäure noch in ihren Derivaten annehmen kann, und dass meine Vorstellungen von der Constitution der Diglycolsäure sehr wesentlich von denjenigen verschieden sind, welche Heintz als die seinigen in Anspruch nimmt.

Was schliesslich die Di- und Triglycolamidsäure betrifft, von denen Heintz ebenfalls behauptet, dass unsere Vorstellungen von ihrer Constitution zusammenfallen, so brauche ich nur zu bemerken, dass Heintz auch in diesen das von mir verworfene Aciglycolyl und zwar als Substitut von Wasserstoffatomen des Ammoniaks annimmt, und sie als organische Ammoniake, die Diglycolamidsäure als secundäres, die Triglycolamidsäure als tertiäres Ammoniak auffasst, um mit Hinweisung auf meine Bd. 2, S. 391 dargelegten Ansichten zu beweisen, dass unsere Ansichten auch bezüglich dieser Verbindungen weit auseinander gehen.

Es sei hier ausdrücklich bemerkt, dass es nicht meine Absicht ist, eine Priorität für mich in Anspruch zu nehmen, ich lasse es dahin gestellt sein, und es hat für mich hier wenig Werth, ob meine Hypothese von der Constitution

## 76 Saytzeff: Ein neues Verfahren, die Fettsäuren

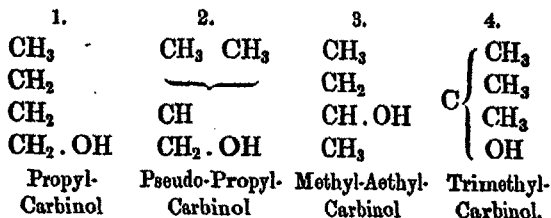
der Diglycolsäure, Di- und Triglycolamidsäure neu ist oder nicht, ich habe nur beweisen wollen, dass die Auffassung von Heintz eine ganz andere ist als die meinige.

## Ein neues Verfahren, die Fettsäuren in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln;

von

Alexander Saytzeff.

Seitdem Kolbe<sup>1)</sup> seine Ansicht über die Isomeren der Alkohole ausgesprochen hat, scheint die Existenz von vier isomeren Butylalkoholen möglich, deren Constitution durch folgende Formeln veranschaulicht wird:



Das Verhalten dieser Alkohole gegen oxydirende Substanzen ist besonders geeignet, jener Hypothese als Prüfstein zu dienen. Die beiden ersten Alkohole, als primäre, werden bei der Oxydation ein Aldehyd und eine Säure geben müssen, welche eben so viele Kohlenstoffatome enthalten wie der Butylalkohol; die so entstandenen Aldehyde und Säuren können aber nicht identisch, sondern nur isomer sein. — Der dritte Alkohol, als secundärer, sollte bei der Oxydation zuerst Methyl-Aethyl-Keton bilden, weiterhin Essigsäure geben. — Endlich kann der sub Nr. 4 formulierte tertiäre Alkohol bei der Oxydation weder eins der genannten Aldehyde und Säuren, noch Methyl-Aethyl-Keton, sondern muss Säuren liefern, die weniger Kohlenstoff enthalten, als der Butylalkohol.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 118, 307.

in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln. 77

Bekanntlich haben Würtz, Butlerow, de Luynes und Lieben von obigen vier Alkoholen die drei folgenden entdeckt: den Isobutylalkohol, den secundären und den tertiären Butylalkohol, und zugleich das Verhalten derselben gegen oxydirende Substanzen thatsächlich festgestellt. Es blieb mir übrig, um die Richtigkeit der von mir oben auseinandergesetzten theoretischen Voraussetzungen zu bestätigen, den vierten Alkohol darzustellen und zu untersuchen, speciell sein Verhalten gegen oxydirende Substanzen zu studiren.

Schöyen<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf den Essigäther, welcher aus dem Monochlor-diäthyl entsteht, eine alkoholische Flüssigkeit gebildet wird, welche bei der Oxydation die normale Buttersäure giebt; aber derselbe erhielt so wenig normalen Butylalkohol, dass er ihn nicht genauer untersuchen konnte.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, den primären normalen Butylalkohol in grosser Menge zu bereiten, die Isomerie desselben mit den andern bekannten Butylalkoholen nachzuweisen, sein Verhalten zu den oxydirenden Substanzen zu studiren und endlich das aus ihm entstehende Butylen zu untersuchen. Es galt zunächst, eine allgemeine Methode zur Darstellung der Alkohole überhaupt aufzufinden. In der Hoffnung, dass sich das mit Hilfe der zugehörigen Säuren bewerkstelligen lassen möchte, diente zunächst die Essigsäure als Probematerial.

Alle meine Versuche, die Essigsäure direct in Aethylalkohol zu verwandeln, durch Behandlung derselben mit verschiedenen desoxydirenden Substanzen, blieben erfolglos; ich griff deshalb zu einem solchen Derivat der Essigsäure, welches leichter als die Essigsäure selbst zu chemischen Umwandlungen befähigt ist und aus derselben leicht und in grosser Menge bereitet werden kann. Da nur das Chloracetyl diesen Forderungen zu entsprechen schien, so wandte ich diesem meine Aufmerksamkeit zu.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 233.

## 78 Saytzeff: Ein neues Verfahren, die Fettsäuren

Um Chloracetyl in Aethylalkohol durch desoxydirende Substanzen zu verwandeln, musste zuerst eine solche Verbindung aufgefunden werden, welche bei Gegenwart von Natriumamalgam Wasserstoff ausgiebt, ohne dabei das Chloracetyl zu zersetzen. Als solche diente mir das Essigsäurehydrat (ac. acet. glaciale).

Es ist mir gelungen, den Aethylalkohol in bedeutender Menge zu gewinnen, dadurch, dass ich auf eine Mischung von Chloracetyl und Essigsäurehydrat trocknes Natriumamalgam einwirken liess.

Ich benutzte sodann dasselbe Verfahren zur Bereitung des gesuchten normalen Butylalkohols, nachdem ich auf ähnliche Weise Chlorpropionyl in Propylalkohol verwandelt hatte. Bei Umwandlung des Gemisches von Chloracetyl und Essigsäurehydrat durch Natriumamalgam in eine Aethylverbindung verläuft der Process in folgender Weise: der Wasserstoff, erhalten durch Einwirkung des Essigsäurehydrats auf Natriumamalgam, verwandelt wahrscheinlich das Chloracetyl in Aldehyd, welches bei fortgesetzter Wirkung des Wasserstoffs in Alkohol übergeht; neu zugesetztes Chloracetyl verwandelt dann diesen Alkohol in Essigäther. Letztere Verbindung ist wirklich das Endproduct der Reaction.

Neben diesem Process verläuft noch folgende Reaction: auf Kosten des Chloracetyls und des essigsäuren Natrons bildet sich Essigsäureanhydrid, welches durch den nascirenden Wasserstoff ebenfalls in Alkohol übergeht und, wie im ersten Fall, sich darauf in Essigäther verwandelt. Als Beweis für diese Annahme dient folgende Beobachtung. Als ich zur Bereitung des Propyl- oder Butyl-Alkohols ein Gemisch von Chlorpropionyl oder Chlorbutyryl und Essigsäure anwandte, erhielt ich zugleich mit den genannten Alkoholen Aethylalkohol; die Bildung desselben konnte nur auf Kosten der durch die Reaction entstandenen gemischten Säureanhydride vor sich gehen, da die Essigsäure selbst durch desoxydirende Substanzen unmittelbar in Aethylalkohol nicht verwandelt wird. Dieser letzte Umstand war auch der Grund, weshalb ich zur Umwand-

in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln. 79

lung des Chlorpropionyl und Chlorbutyryl in Propyl- und Butyl-Alkohol, um die Bildung von einem Gemisch verschiedener Alkohole zu vermeiden, nicht Essigsäure, sondern Propion- und Buttersäure nahm.

#### Umwandlung des Chloracetyl in Aethylalkohol.

Auf 1 Mol. Chloracetyl wurden 2 Mol. Essigsäurehydrat und trocknes Natriumamalgam angewandt (bereitet aus 100 Theilen Quecksilber und 3 Theilen Natrium), welches also  $1\frac{1}{2}$  Mol. Natrium enthält. Das Chloracetyl und die Essigsäure wurden zuvor gemischt und diese Mischung auf das fein gestossene Amalgam geträufelt, welches sich in einem Kolben befand, der mit dem unteren Ende eines Kühlapparats verbunden und in Eiswasser getaucht war. Damit die einflussende Mischung mit noch nicht zersetztem Amalgam in Berührung komme, ist es durchaus nöthig, den Kolben beständig zu schütteln oder besser, während die Mischung zugesetzt wird, den Inhalt des Kolbens mit einem, durch eine Oeffnung im Kolbenpfropfen eingelassenen Glasstäbchen gehörig durchzurühren. Nach Zufügung aller Flüssigkeit, die zur Reaction bestimmt war, wurde der Kolben nochmals sorgfältig geschüttelt, bis sein ganzer Inhalt eine trockene Masse bildete; darauf wurde Alles bis zum andern Tage ruhig stehen gelassen. Die Masse wurde nun mit Wasser versetzt, und so lange erhitzt, bis mit dem Wasser keins ölige Tropfen mehr übergingen. Das gesammelte Destillat bestand aus zwei Schichten, die sich nach Zusatz von Potasche gut trennten. Die obere Schicht roch stark nach Essigäther; ohne sie weiter zu untersuchen, zersetzte ich sie durch concentrirte Kalilauge. Beim nachherigen Destilliren ging eine alkoholische Flüssigkeit über, welche zuerst durch geschmolzene Potasche, darauf durch ungelöschten Kalk getrocknet und schliesslich rectificirt wurde. Ein grosser Theil des Destillats kochte bei ungefähr  $79^{\circ}$ . Dieser Siedepunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften, auch die Oxydationsprodukte der erhaltenen alkoholischen Flüssigkeit weisen darauf hin, dass ich es mit Aethylalkohol

## 80 Saytzeff: Ein neues Verfahren, die Fettsäuren

zu thun hatte. Um mich übrigens noch genauer davon zu überzeugen, bereitete ich daraus das Jodür, welches sich identisch mit dem Jodäthyl erwies. Die Ausbeute, welche ich nach obigem Verfahren an Aethylalkohol erhielt, war 8 Grm. aus 60 Grm. Chloracetyl, betrug also circa 50 p.C. der theoretischen Menge, wenn man annimmt, dass nur die Hälfte des Chloracetyls zu Aethylalkohol reducirt wird, indem das zweite Mol. Chloracetyl den Essigäther liefert.

### Umwandlung von Chlorpropionyl in normalen Propylalkohol.

Die Propionsäure, welche ich zu folgender Reaction gebrauchte, siedete zwischen  $135^{\circ}$  und  $148^{\circ}$ , das Chlorpropionyl zwischen  $70^{\circ}$  und  $80^{\circ}$ . Was das Verhältniss des zur Reaction verwandten Chlorpropionyls, der Propionsäure und des Natriumamalgams, was ferner den Gang des Processes und die Gewinnung des Endproducts der Reaction anbetrifft, so wurde genau ebenso verfahren, wie vorhin bei Darstellung des Aethylalkohols aus Chloracetyl angegeben ist. Das Endproduct der Reaction hatte einen angenehmen Aethergeruch, der an Essigäther erinnerte und bestand hauptsächlich aus propionsaurem Propyl. Um diesen Aether durch Aetzkali vollkommen zu zersetzen, war ich gezwungen, denselben mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in einer zugeschmolzenen Röhre bis auf  $130^{\circ}$  oder  $140^{\circ}$  während 7 bis 8 Stunden zu erhitzen. Der Inhalt der Röhre wurde darauf in einem Destillirkolben gebracht und die Flüssigkeit fast bis zur Trockne überdestillirt. Der wie oben gereinigte Alkohol ging bei  $85-105^{\circ}$  über. Bei der Rectification ging zuerst eine Portion unter  $90^{\circ}$ , dann eine zweite zwischen  $90^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  über. In der ersten Portion löste ich etwas Natrium und destillirte von Neuem, wobei der Kochpunkt der Flüssigkeit merklich stieg. Bei der zweiten Destillation theilte ich die Flüssigkeit ebenfalls in zwei Portionen: eine, welche unter  $90^{\circ}$  und eine andere, die erst bei einer Temperatur von mehr als  $90^{\circ}$  überdestillirte. Mit der ersten Portion verfuhr ich genau so, wie ich eben



in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln. 81

erwähnte, d. h. ich behandelte sie mit Natrium u. s. w.; die zweite Portion, die bei einer höheren Temperatur als 90° kochte, vermischte ich mit derjenigen, die bei der ersten Destillation zwischen 90° und 100° erhalten war. Ich wiederholte sodann die Operation mit Portionen, die bei einer Temperatur von unter 90° überdestillirt waren, noch mehrere Male. Die bei einer Temperatur zwischen 90° und 100° gesammelten Destillate wurden ebenfalls mit Natrium behandelt und hernach einer Destillation unterworfen. Dabei wurde der Theil besonders gesammelt, welcher bei einer Temperatur unter 90° kochte sowie derjenige, welcher zwischen 94° und 99° übergieng. Diese letzte Portion wiederum mit Natrium behandelt, destillirte grössten Theils zwischen 95° und 97°.

250 Grm. Chlorpropionyl gaben 23 Grm. rohen Alkohol, aus welchem 15 Grm. bei 94—99° und endlich 10 Grm. bei 95 bis 97° siedenden Propylalkohols gewonnen wurden. Die Analyse erwies, dass der zwischen 95° und 97° gesammelte Alkohol vollkommen reiner Propylalkohol war:

0,169 Grm. Substanz gaben 0,3725 Grm. Kohlensäure und 0,204 Grm. Wasser.

Die Formel  $C_3H_8O$  verlangt:

		Ber.	Gef.
$C_3$	36	60,00	60,11
$H_8$	8	13,33	13,41
$O$	16	26,67	
	60	100,00.	

Der Propylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Alkoholgeruch. Er siedet unter 758,31 Mm. Druck bei 96°. Sein spec. Gewicht bei 0° beträgt 0,823.

Um die Natur dieses Alkohols festzustellen, habe ich ihn oxydirt. Die oxydirende Mischung (bestehend aus 6 Grm. doppelt chromsaurem Kali, 10 Grm. Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser) befand sich in einem Kolben, der mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden war. In diese Mischung wurden 2 Grm. Propylalkohol durch einen Trichter mit Hahn, der in den Pfropfen des Kolbens gesteckt war, durch welchen auch der untere Theil des

## 82 Saytzeff: Ein neues Verfahren, die Fettsäuren

Kühlers ging, gegossen. Obgleich die Reaction sofort begann, erwärmte ich dennoch im Wasserbade, damit dieselbe so vollkommen wie möglich verlaufe. Nachdem das Erwärmen eine Stunde fortgesetzt worden, wurde die Mischung destillirt. Die dabei zuerst übergehenden Oeltropfen wurden gesondert aufgefangen. Dieses ölige Oxydationsproduct löst sich fast völlig in Natriumbisulfit, doch konnte ich, selbst bei grosser Kälte, keine Krystalle gewinnen. Die Lösung lieferte beim Zersetzen durch Potasche wieder Oeltropfen, die den Geruch von Aldehyd besaßen, Silberoxyd unter Spiegelbildung reducirten und hierbei ein Silbersalz gaben, dessen Silbergehalt dem von propionsaurem Silber entsprach:

0,09 Grm. Substanz gaben 0,0585 Grm. Silber entspr. 59,4 p.C. Ag, während  $C_3H_7AgO_2$  59,66 p.C. Silber erfordert.

Demnach kann man, wenn man die Entstehung und die Eigenschaften des öligen Products erwägt, und die Bildung der Propionsäure bei Oxydation derselben in Anschlag bringt, mit genügender Sicherheit schliessen, dass dieser ölige Stoff Propionaldehyd ist.

Das weitere wässrige Destillat, erhalten nach Entfernung des öligen Oxydationsproducts, ergab, nachdem es durch Silberoxyd neutralisirt und durch Eindampfen concentrirt worden war, beim Erkalten eine bedeutende Menge nadelförmiger Krystalle, welche sich durch die Analyse als propionsaures Silber erwiesen. Der Silbergehalt derselben war folgender:

- 1) 0,208 Grm. Substanz gaben 0,1245 Grm. Silber, entspr. 59,85 p.C. Silber.
- 2) 0,168 Grm. Substanz gaben 0,1005 Grm. Silber, entspr. 59,82 p.C. Silber.

Das propionsaure Silber enthält 59,66 p.C. Silber.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass der in Rede stehende Alkohol normaler Propylalkohol ist.

### Verwandlung des Chlorbutyryls in normalen Butylalkohol.

Die Buttersäure, welche zu diesem Process und zunächst zur Bereitung des Chlorbutyryls verwandt wurde,

in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln. 83

siedete zwischen  $157^{\circ}$  und  $165^{\circ}$ . Das Chlorbutyryl wurde auf folgende Weise dargestellt. Nach Abkühlung eines Gemisches von Buttersäure und dreifach Chlorphosphor wurde dasselbe in einen Kolben gegossen, welcher mit einem umgekehrt aufgestellten Kühler verbunden war; darauf wurde das Gemisch auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Ausscheidung von Salzsäure mehr bemerkbar war. Das auf diese Weise gebildete Chlorbutyryl wurde von der phosphorigen Säure abdestillirt und der fractionirten Destillation unterworfen. Ich erhielt so aus 100 Grm. Buttersäure circa 100 Grm. vollkommen reines Chlorbutyryl.

Zur Reaction wurden Chlorbutyryl, Buttersäure und Natriumamalgam in denselben Proportionen wie oben verwandt. Die Mischung des Chlorbutyryls mit der Buttersäure muss man in der Kälte vornehmen und unmittelbar vor der Reaction, weil sonst eine Einwirkung beider eintritt; wenigstens entwickelt sonst das Gemenge viel Salzsäure. Der Verlauf der Reaction und die Abscheidung des Products sind dieselben wie zuvor beim Aethyl- und Propylalkohol beschrieben.

Später bediente ich mich zur Bereitung des Butylalkohols in grösseren Mengen eines eisernen Apparates, um mich gegen Unglücksfälle zu sichern, namentlich vor Zertrümmerung des Kolbens durch den Glasstab beim Zerquetschen der Amalgamklumpen, die sich während der Reaction bilden. Der Apparat bestand aus zwei Kesseln von gleichem Umfange und zwar war der eine Kessel aus Schmiedeeisen, der andere aus Gusseisen gefertigt. Der gusseiserne Kessel, welcher den oberen Theil des Apparates bildete, wurde mit drei Oeffnungen versehen, von denen zwei sich an den Seiten des Kessels und die eine in der Mitte desselben sich befanden. In die eine Seitenöffnung wurde ein etwas gebogener Flintenlauf eingefügt, um während der Destillation die flüchtigen Producte abzuleiten. In die obere Oeffnung des gusseisernen Kessels wurde ein verticaler Eisenstab gesteckt, welcher mit horizontal angebrachten Messerschneiden, die nahe an einander gestellt

## 84 Saytzeff: Ein neues Verfahren, die Fettsäuren

waren, versehen war. Diese Messerschneiden reichten vom Boden des schmiedeeisernen Kessels bis ungefähr zu drei Viertel seiner Höhe; das obere Ende des Eisenstabes wurde mit einer Kurbel versehen, das untere, freie Ende bewegte sich in einem Ringe, der auf dem Boden des Kessels fest gelöthet war. Mit Hülfe der Kurbel konnte der Eisenstab mit den Messern in Drehbewegung versetzt und daher während der Reaction der Inhalt des Apparates gemischt werden. In die zweite Seitenöffnung wurde ein kurzes eisernes Röhrchen eingeführt, in welches mittelst eines Pfropfens die Röhre eines mit Hahn versehenen Trichters gebracht war zum Eingiessen der Mischung von Chloracetyl und Buttersäure.

Vor dem Beginn der Reaction wurde der schmiedeeiserne Kessel mit dem Natriumamalgam gefüllt, darauf der gusseiserne Kessel über ihm gestülpt und beide mittelst eines Ringes an einander geschraubt. Der Ring umschloss beide Kessel vollkommen. Der Zwischenraum wurde mit Lehm verschmiert. Die Reaction und die Abscheidung der Producte derselben ging in diesem Apparat genau so vor sich, wie in Glasgefäßen.

Das Destillat hatte einen angenehmen Aethergeruch und bestand hauptsächlich aus buttersaurem Butyl. Die Zersetzung dieses Aethers durch Aetzkali wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei einer Temperatur von  $150^{\circ}$ , die 10 Stunden lang unterhalten wurde, bewerkstelligt; darauf wurde der Inhalt der Glasröhre in einen Kolben gegossen und fast bis zum Trocknen gebracht. Dem Destillate wurde Potasche zugefügt, die obere ölige Schicht abgenommen, durch geschmolzene Potasche getrocknet und darauf rectificirt. Die Flüssigkeit destillirte zunächst bei  $100-125^{\circ}$ . Das mit Natrium behandelte Destillat, welches bis  $110^{\circ}$  übergegangen war, wurde von Neuem destillirt, wobei ich den unter  $110^{\circ}$  von dem über  $110^{\circ}$  siedenden Antheil sonderte. Der erste Theil wurde mit Natrium behandelt und derselben Operation, wie eben erwähnt, unterworfen; der andere, der über  $110^{\circ}$  kochte, wurde mit demjenigen Product der ersten Destillation vermischt,

in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln. 85

welches bei denselben Wärmegraden erhalten war. Diese Operation wurde mehrere Male hinter einander mit Portionen, die unter  $110^{\circ}$  kochten, wiederholt. — Alle Portionen, die bei einer Temperatur zwischen  $110^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  übergingen, wurden schliesslich vermischt, zwei Mal mit Natrium behandelt und dann destillirt. Nach der ersten Behandlung mit Natrium ging ein grosser Theil der Flüssigkeit bei einer Temperatur von  $114$ — $118^{\circ}$ , nach der zweiten bei einer Temperatur von  $115$ — $116^{\circ}$  über. In der ersten Zeit, als ich noch mit Glasapparaten arbeitete<sup>1)</sup>, erhielt ich von 100 Grm. Chlorbutyryl ungefähr 6 Grm. reinen Alkohol, als ich aber mit meinem eisernen Apparate zu arbeiten anfang, erhielt ich von 100 Grm. Chlorbutyryl ungefähr 8 Grm. reinen Butylalkohol. Diesen Unterschied muss ich dem Umstande zuschreiben, dass die Mischung des Amalgams mit der Flüssigkeit in dem eisernen Apparate vollkommener gelang als in Glasapparaten. Diesem Umstande ist es gewiss auch zuzuschreiben, dass die Ausbeute an Butylalkohol in Glasapparaten um so grösser war, je kleinere Portionen des Chlorbutyryls zur Reaction verwendet wurden, da ja kleinere Mengen sich besser mischen lassen.<sup>2)</sup> Die Analyse des Alkohols, welcher bei  $115$ — $116^{\circ}$  kochte, ergab ein Resultat, das sehr gut mit der Formel des Butylalkohols übereinstimmt:

1) 0,154 Grm. Substanz gaben 0,3648 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,19 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

2) 0,1498 Grm. Substanz gaben 0,355 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1825 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

		Gef.		
		Ber.	1.      2.	
$\text{C}_4$	48	64,86	64,60	64,88
$\text{H}_{10}$	10	13,52	13,70	13,58
O	16	21,62		
		74	100,00.	

Zum Beweise, dass der von mir erhaltene Alkohol wirklich primärer und normaler Butylalkohol sei, oxydirte ich denselben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Chem. Pharm. 1870, 108.

<sup>2)</sup> Ebendas.

## 86 Saytzeff: Ein neues Verfahren, die Fettsäuren

Ich verwandte dazu auf je 2 Grm. Alkohol 4 Grm. Kaliumbichromat und 7 Grm. Schwefelsäure, die mit 70 Grm. Wasser verdünnt war. Die Oxydation wurde wie beim Propylalkohol eingeleitet. Das ölige Product, welches dabei erhalten wurde, noch stark nach Valeral. Zum Beweise der Aldehydnatur dieses Oels wurde es mit Natriumbisulfit behandelt, das Product mit Potasche zersetzt und das Oel schliesslich durch Silberoxyd oxydirt. Es wurde mit diesem so lange erwärmt, bis der Valeralgeruch verschwunden war.

Das so erhaltene Silbersalz erwies sich durch die Analyse als buttersaures Silber.

0,082 Grm. Substanz gaben 0,0485 Grm. Silber, entspr. 55,48 p.C. Silber; das buttersaure Silber fordert 55,38 p.C. Silber.

Die Eigenschaft des öligen Oxydations-Products, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden und seine Fähigkeit durch Oxydation in Buttersäure überzugehen, beweisen, dass es wirklich Butylaldehyd ist.

Einen Theil des ziemlich sauren wässerigen Destillats, welches bei der Oxydation des Butylalkohols erhalten war, neutralisirte ich mit Silberoxyd, einen anderen mit reinem Calciumcarbonat. Jedes dieser Salze wurde einer Untersuchung unterworfen.

Das Silbersalz besitzt dieselbe Krystallform wie das Silberacetat. Zur Analyse wurden theils die Krystalle verwandt, welche sofort nach Sättigung des sauren Destillats erhalten waren (erster Niederschlag), theils die, welche sich erst später ausschieden, nachdem die Lösung eingedampft worden war (zweiter Niederschlag).

Erster Niederschlag: 0,2605 Grm. Substanz gaben 0,144 Grm. Silber, entspr. 55,27 p.C. Silber.

Zweiter Niederschlag: 0,163 Grm. Substanz gaben 0,09 Grm. Silber, entspr. 55,21 p.C. Silber.

Das Silberbutyrat enthält 55,38 p.C. Silber.

Das Calciumsalz, durch Sättigung des wässerigen Destillats mittelst Calciumcarbonat erhalten, krystallisirt nach Verdampfen der Lösung erst im Wasserbade,

in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln. 87

zuletzt im Exsiccator in Form von Schuppen. Da es sein Krystallwasser sehr leicht verliert, so gab die Bestimmung desselben keine genügenden Resultate. Eine kalt gesättigte Lösung des Salzes scheidet beim Erhitzen fast alles Salz in glänzenden Blättchen aus. Die Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

- 1) 0,199 Grm. Substanz gaben 0,128 Grm. Calciumsulfat, entspr. 18,91 p.C. Calcium.
- 2) 0,0935 Grm. Substanz gaben 0,059 Grm. Calciumsulfat, entspr. 18,56 p.C. Calcium.
- 3) 0,18 Grm. Substanz gaben 0,115 Grm. Calciumsulfat, entspr. 18,73 p.C. Calcium.

Das Calciumbutyrat enthält 18,89 p.C. Calcium.

Die gewonnene Säure war also Buttersäure, und es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass mein Alkohol wirklich der primäre, normale Butylalkohol ist.

Der normale Butylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, dessen Geruch an Amylalkohol erinnert, nur ist er schwächer und angenehmer. Er siedet bei 115—116° unter 758,31 Mm. Druck. Sein spec. Gew. bei 0° beträgt 0,826. In Wasser ist er wenig löslich. Mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnisse. Er giebt mit Natrium ein krystallinisches Alkoholat. —

Wenn man den normalen Butylalkohol mit Jodphosphor behandelt, so geht derselbe in normales Jodbutyl über.

Zur Bereitung dieser Jodverbindung nahm ich 1 Th. Butylalkohol auf 1,5 Th. Jod, mischte diese Substanzen in einem Kolben und fügte der Mischung 0,15 Th. Phosphor in kleinen Stückchen zu. Beim Eintragen der ersten Phosphorstückchen ist es nöthig, den Kolben zur Vermeidung starker Erwärmung der Flüssigkeit abzukühlen. Nachdem aller Phosphor hinzugefügt war, wurde die Flüssigkeit destillirt; aus dem erhaltenen Destillat wurde das Jodür ausgeschieden, mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet.

Bevor das Jodür einer fractionirten Destillation unterworfen wurde, habe ich es zur Entfernung von Spuren des

Butylalkohols, der an der Reaction keinen Theil genommen hatte, mit einer unbedeutenden Menge Jodphosphor destillirt, darauf mit Jod behandelt, mit Aetzkali entfärbt, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich durch  $\text{CaCl}_2$  getrocknet.

Bei nachheriger Destillation des Jodürs ging ein grosser Theil zwischen  $127^\circ$  und  $132^\circ$  über. Diese Portion wurde einer zweiten Destillation unterworfen, wobei der Theil, welcher bei  $130^\circ$  übergang, gesondert aufgefangen wurde. Die Analyse dieses Products ergab folgende Resultate:

- 1) 0,2895 Grm. Substanz gaben 0,3706 Grm. Jodsilber, entspr. 69,17 p.C. Jod.
- 2) 0,5305 Grm. Substanz gaben 0,6835 Grm. Jodsilber, entspr. 69,62 p.C. Jod.

Das Jodbutyl enthält 69,02 p.C. Jod.

Normales Jodbutyl ist eine schwere Flüssigkeit, in Wasser unlöslich; sein Geruch hat Aehnlichkeit mit dem Jodäthyls.

Die Jodüre der mit dem normalen Butylalkohl isomeren Alkohole haben bekanntlich die Eigenschaft, bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, ziemlich leicht in Jodwasserstoff und Butylen zu zerfallen. Das Jodür des normalen Butylalkohols giebt unter denselben Verhältnissen, wie in der folgenden Abhandlung dargelegt werden soll, nicht leicht und nur in kleiner Menge Butylen, ist aber im Gegentheil geneigt eine doppelte Zersetzung zu erfahren.

## Ueber das Verhalten des normalen Jodbutyls gegen alkoholische Kalilauge;

von

Alexander u. Michael Saytzeff.

Um die Producte der Einwirkung alkoholischer Kalilauge und Jodbutyl zu studiren, haben wir davon folgende



des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 89

Gewichtsmengen angewandt: auf 100 Grm. Jodür 200 Grm. Kalihydrat und 150 Grm. 90procentigen Alkohol. Von dieser Menge Kalihydrat wurde soviel wie möglich in den 150 Grm. Alkohol gelöst und der Rest in Pulverform hinzugefügt. Das Gemisch wurde in einem mit dem unteren Ende des Kühlapparates verbundenen Kolben im Wasserbade zum Kochen erhitzt, und dann das Jodbutyl durch eine Röhre mit Hahntrichter nach und nach, und zwar ziemlich viel auf ein Mal, eingetragen. Hierbei entwickelte sich Butylengas. Dasselbe wurde aus dem oberen Ende des Kühlers erst durch eine Waschflasche mit Wasser und hernach in einen Gasometer geleitet. Nachdem so alles Jodür zugesetzt war, wurde, um es vollständig zu zersetzen, das Gemisch noch eine Zeitlang im Kochen erhalten.

Bei Ausführung unserer Versuche verbrauchten wir zwei Mal, je 100 Grm. Jodbutyl. Das erste Mal nahmen wir eine solche Portion Aetzkali, wie sie Butlerow<sup>1)</sup> gebrauchte, um Butylen aus primärem Jodisobutyl zu bereiten, wir erhielten dabei ungefähr 2,8 Liter Butylen. Das zweite Mal wurde von uns die oben erwähnte Portion Aetzkali verbraucht und wir gewannen circa 3,5 Liter Butylen. Eine so geringe Ausbeute an Butylen liess uns vermuthen, dass bei jener Reaction zugleich mit demselben noch ein anderes Product und zwar in verhältnissmässig grosser Menge gebildet werde. Es ist uns gelungen, diese Substanz in der alkoholischen Lösung aufzufinden.

Bei Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung im Kolben schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sofort eine bedeutende Schicht mit deutlichem Aethergeruch aus. Diese Schicht wurde abgehoben und die übrig gebliebene Flüssigkeit so lange destillirt, bis das Destillat durch Wasserzusatz sich nicht weiter trübte. Zu dem ganzen auf diese Weise erhaltenen Destillat wurde Wasser hinzugefügt, die auf der Oberfläche sich bildende Schicht

<sup>1)</sup> Zeitschr. Chem. 1870, 236.

entfernt und zu der erst ausgeschiedenen Flüssigkeitsschicht hinzugefügt. Das Ganze wurde mit Wasser gewaschen, und um daraus den Alkohol vollkommen zu entfernen hernach auf gestossenes Chlorcalcium gegossen, schliesslich mit metallischem Natrium versetzt. Die auf diese Weise behandelte Flüssigkeit ging bei einer Temperatur zwischen  $85^{\circ}$  und  $95^{\circ}$  fast vollkommen über. Während der Destillation wurde die Portion, welche zwischen  $87^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  übergang und diejenige, die zwischen  $91^{\circ}$  und  $94^{\circ}$  siedete, gesondert aufgefangen und der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab folgende Resultate:

- 1) 0,251 Grm. der Flüssigkeit, die zwischen  $87^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  kochte, gaben 0,628 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,3105 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,3806 Grm. der Flüssigkeit, die zwischen  $91^{\circ}$  und  $94^{\circ}$  kochte, gaben 0,833 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,4095 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gef.		Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$
	1.	2.	
C	68,72	68,23	verlangt 70,58
H	18,74	18,76	18,72.

Diese Ziffern stehen am nächsten dem Procentgehalt des Aethyl-Butyläthers; das Minus an Kohlenstoff rührt wahrscheinlich von der Beimischung gewöhnlichen Alkohols her. Zur völligen Entfernung desselben wurde die Portion, welche zwischen  $91^{\circ}$  und  $94^{\circ}$  übergang, noch ein Mal in der Wärme mit Natrium behandelt und darauf einer Destillation unterworfen. Ein grosser Theil dieser Flüssigkeit destillirte bei einer Temperatur zwischen  $91,5^{\circ}$  und  $92,5^{\circ}$  über. Sie wurde besonders aufgefangen und analysirt.

0,135 Grm. Substanz gaben 0,8467 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1714 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

		Ber.	Gef.
$\text{C}_6$	72	70,58	70,04
$\text{H}_{14}$	14	18,72	14,10
O	16	15,70	
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
	102	100,00.	

Die untersuchte Flüssigkeit besitzt also die Zusammensetzung des Aethyl-Butyläthers. Um zu beweisen, dass

## des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 91

diese Flüssigkeit wirklich der vermuthete Aether ist, zersetzten wir ihn durch Jodwasserstoffsäure bei einer Temperatur von  $100^{\circ}$  in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Nach dem Oeffnen der Röhre wurde der Inhalt in Wasser gegossen und das sich dabei ausscheidende schwere Oel von der übrigen Flüssigkeit getrennt. Dieses Oel gab, nachdem es durch Alkalien entfärbt, mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet worden war, nach mehrmaligen fractionirten Destillationen Producte von ungefähr  $72^{\circ}$  und von  $180^{\circ}$  Siedetemperatur. — Diese Siedepunkte stimmen mit denen des Jodäthyls und Jodbutyls überein, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die analysirte Flüssigkeit wirklich Aethyl-Butyläther war.

Aethyl-Butyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie der gewöhnliche Aether. In Wasser ist er fast gar nicht löslich. Sein spec. Gew. bei  $0^{\circ}$  ist gleich 0,761. Er siedet zwischen  $91,5^{\circ}$  und  $92,5^{\circ}$ .

Bei der Einwirkung der alkoholischen Lösung von Aetzkali auf normales Jodbutyl bilden sich Butylen und Aethyl-Butyläther. Von 100 Grm. Jodür erhielten wir ungefähr 35 Grm. unreinen Aether und circa 25 Grm. Aether, der bei einer Temperatur von  $90^{\circ}$  bis  $94^{\circ}$  kocht, was ungefähr 50 p.C. der berechneten Menge ausmacht.

---

Das Butylen, aus dem normalen Butylalkohol auf oben beschriebene Weise erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein Gas; dasselbe lässt sich durch Abkühlung mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz in eine leicht bewegliche Flüssigkeit verwandeln. Der Kochpunkt des flüssigen Butylens wurde nicht bestimmt (theils aus Mangel an Material, theils um das ziemlich kostbare Material nicht zu verlieren). Es hat den für die Kohlenwasserstoffreihe  $C_nH_{2n}$  charakteristischen unangenehmen Geruch. Von Brom wird es ziemlich rasch absorbirt.

Da das normale Jodbutyl folgender Weise zusammengesetzt ist:



so können nach Entziehung der Elemente des Jodwasserstoffs folgende vier Butylene entstehen:

1.	2.	3.	4.
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> '	CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	CH'	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
CH'	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
CH <sub>2</sub> '	CH <sub>2</sub> '	CH <sub>2</sub> '	CH''.

Um die Frage zu entscheiden, welche von diesen Formeln dem von uns bereiteten Butylen zugehört, benutzten wir die Reactionen, welche bei ähnlichen Fragen schon öfters mit Erfolg Anwendung gefunden haben, nämlich das Verhalten gegen Jodwasserstoff und unterchlorige Säure.

Wenn das erhaltene Butylen nach Zusatz von Jodwasserstoff oder unterchloriger Säure normales Jodbutyl oder Chlorhydrin giebt, welches nach Substitution des Chlors durch Wasserstoff in normalen Butylalkohol sich verwandelt, so erhalten wir keine Antwort auf unsere Frage, da alle oben erwähnten Modificationen des Butylens fähig sind sich in das Jodür des normalen Alkohols und des erwähnten Chlorhydrins zu verwandeln. Wenn aber die Jodwasserstoffsäure oder die unterchlorige Säure nach ihrer Vereinigung mit dem untersuchten Butylen das Jodür des secundären Butylalkohols oder auch ein solches Chlorhydrin liefern, welches nach Substitution des Chlors durch Wasserstoff in secundären Butylalkohol übergeht, so können wir mit Recht schliessen, dass das Butylen nach der Formel 1 oder 2 zusammengesetzt sei, nicht aber nach Formel 3 und 4, da nur die Modificationen des Butylens der ersten und zweiten Formel durch Jodwasserstoffsäure und unterchlorige Säure in secundären Butylalkohol überzugehen fähig sind.

## des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 93

Sehen wir, welche Resultate die zur Lösung dieser Frage von uns angestellten Untersuchungen ergeben haben.

**Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf Butylen.**  
Das Butylen verbindet sich mit der Jodwasserstoffsäure nur in zugeschmolzenen Gefässen und zwar bei warmer Zimmertemperatur um so rascher, je wärmer es ist. Zu diesem Zwecke brachten wir das Butylen aus dem Gasometer in Glasballons, gossen in dieselben eine kalt gesättigte wässrige Lösung rauchender Jodwasserstoffsäure in bedeutendem Ueberschuss, schmolzen darauf die Ballons zu und liessen sie ruhig, bei einer Temperatur von 21—22°, stehen. Schon nach 24 Stunden zeigte sich in den Ballons eine ziemlich bedeutende Schicht Oel. Nach Verlauf von drei bis vier Tagen wurden dieselben unter Wasser geöffnet, das ausgeschiedene schwere Oel von der übrigen Flüssigkeit getrennt, das übrig gebliebene Butylen in einen Ballon von kleinerem Umfange übergeleitet, und darin mit einer rauchenden Lösung von Jodwasserstoffsäure von Neuem gemischt. Der Ballon wurde sodann wieder zugeschmolzen. Das erhaltene Oel, das Jodür, wurde zwei Mal mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet; es destillierte fast die ganze Quantität bei einer Temperatur von 116° bis 120° über. Aus den gesammten Ballons erhielten wir 10 Grm. Jodür, von denen ungefähr 8 Grm. bei eben angezeigter Temperatur übergingen.

Nach dem Kochpunkte dieses Oels zu urtheilen, ist es entweder das Jodür des Methyl-Aethyl-Carbinols (dessen Kochpunkt nach Lieben bei 119—120° liegt), oder das Jodür des primären Isobutylalkohols (Kochpunkt nach Würtz = 120°, nach Pierre und Puchot 122,5°); jedenfalls aber nicht normales Jodbutyl (welches bei ungefähr 130° siedet).

Da die Entstehung dieses Oels kaum bezweifeln lässt, dass es Jodbutyl ist, so unterliessen wir es, dasselbe zu analysiren, und versuchten gleich, es in den Essigäther und weiter in den Alkohol überzuführen.

Das erhaltene Jodbutyl reagirte ziemlich heftig auf eine Mischung von Silberacetat und Essigsäurehydrat, wobei eine bedeutende Menge Butylen ausgeschieden wurde.

Um das dabei gebildete Butylen nicht zu verlieren, verfahren wir folgender Weise: die nöthige Quantität von Silberacetat und Essigsäurehydrat (Eisessig) wurde vorher in einem Mörser gemischt und darauf in einen Kolben gebracht, dessen Hals das untere Ende eines Kühlers und die Röhre eines Hahntrichters luftdicht umschloss; das obere Ende des Kühlers verbanden wir, zum Auffangen des Butylens, durch eine Kautschuckröhre mit dem Gasometer. Das Jodür wurde in dünnem Strahl mit einem Male zugegossen, und dabei der Kolben abgekühlt. Die Reaction begann sofort; jedoch musste, um eine vollkommene Umwandlung des Jodürs in Aether zu erzielen, die Mischung im Wasserbade erwärmt werden. Im Anfange, so lange noch Butylen frei wurde, erwärmten wir nur schwach, erst zuletzt brachten wir das Wasser zum starken Sieden. Nach zweistündiger Erhitzung im Wasserbade destillirten wir den Inhalt des Kolbens im Sandbade bis zur Trockne ab. Das saure Destillat wurde mit Wasser verdünnt, anfangs mit Aetzkali, hernach mit Potasche gesättigt, worauf sich eine angenehm riechende Flüssigkeitsschicht von Butylacetat ausschied. Dieses Product, nachdem es mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet war, destillirte zwischen  $110^{\circ}$  und  $113^{\circ}$  über.

Um aus diesem Aether den Butylalkohol zu gewinnen, wurde derselbe mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in einer zugeschmolzenen Glasröhre erwärmt. Nach 10stündiger Erwärmung bis auf  $120^{\circ}$  wurde die Glasröhre geöffnet, der Inhalt in einen Kolben gegossen und bis zur Trockne abdestillirt. Nach Hinzufügung von Potasche zu dem aus zwei Schichten bestehenden Destillate nahm die obere Schicht bedeutend zu. Dieselbe wurde abgehoben, durch geschmolzene Potasche getrocknet, und, um alles Wasser zu entfernen, darin zuletzt ein Stückchen Natrium gelöst. Bei nachheriger Destillation ging aller Alkohol zwischen  $97^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  über. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Alkoholgeruch, welcher aber mit dem Geruch des primären oder tertiären Butylalkohols gar keine Aehnlichkeit hat.

## des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 95

Die obigen Thatsachen unterstützen die Annahme, dass das Jodür, welches wir aus Butylen und Jodwasserstoffsäure erhalten haben, secundäres Jodbutyl ist. Um dafür einen weiteren Beweis zu gewinnen, unterwarfen wir den Alkohol, welchen wir aus jenem Jodür erhalten hatten, der Oxydation.

Wir verwandten dazu ungefähr 2 Grm. und brachten diese Menge zu einem gut abgekühlten Gemisch von 5 Grm. Kaliumbichromat und 8 Grm. Schwefelsäure, welche durch 80 Grm. Wasser verdünnt war, und zwar in einer Glasröhre, welche sofort hermetisch verschlossen wurde. Beim Schütteln des Röhrchens macht sich sofort der Beginn der Reaction bemerklich; um dieselbe zu Ende zu führen, wurde das Röhrchen im Luftbade noch acht Stunden lang auf 90° erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hernach in einen Kolben gebracht, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Anfangs ging in die Vorlage eine ölige Flüssigkeit über, jedoch in so geringer Menge, dass es uns nicht gelang weder ihren Siedepunkt, noch ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Ihr Geruch (der sich durchaus von dem Geruche der Butylaldehyde unterscheidet), die Schwierigkeit womit sie Silberoxyd reducirt und die Fähigkeit derselben, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden, lassen kaum bezweifeln, dass sie ein Keton und wahrscheinlich Methyl-Aethyl-Keton ist.

Um zu erfahren, ob sich während der Oxydation eine oder mehrere Säuren bilden, wurde das weitere saure wässrige Destillat genau so behandelt, wie Lieben<sup>1)</sup> mit dem sauren Destillate verfahren hat, welches er durch Destillation der Oxydations-Producte seines Alkohols erhielt. Das Destillat wurde in zwei Theile getheilt, der eine Theil durch Kaliumcarbonat neutralisirt, darauf der andere Theil hinzugefügt und bis zur Trockne abdestillirt. Das erhaltene Destillat wurde durch Silberoxyd neutralisirt, bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft, filtrirt und die Lösung zum Auskrystallisiren des Silbersalzes hingestellt (Silbersalz aus

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 101, 116.

dem Destillate). Der Rest wurde mit einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure destillirt, dieses Destillat ebenfalls durch Silberoxyd neutralisirt, eingedampft, filtrirt und der Krystallisation überlassen (Silbersalz aus dem Reste). Beide Salze krystallisiren in Nadelform; sie wurden vor der Analyse im Exsiccator getrocknet. Dieselbe gab folgende Resultate:

Salz aus dem Destillate: 0,492 Grm. Substanz gaben 0,318 Grm. Silber, entspr. 64,68 p.C. Silber.

Salz aus dem Reste: 0,3205 Grm. Substanz gaben 0,2065 Grm. Silber, entspr. 64,43 p.C. Silber.

Im Silberacetat sind 64,67 p.C. Silber enthalten.

Bei der Oxydation jenes Alkohols bildet sich also ausser Methyl-Aethyl-Keton nur noch Essigsäure, was darauf hinweist, dass der oxydirte Butylalkohol ein secundärer ist, und es unterliegt demnach kaum einem Zweifel, dass das Jodür, hervorgegangen aus Butylen und Jodwasserstoffsäure, wirklich secundäres Jodbutyl ist.

Wirkung der unterchlorigen Säure auf Butylen. Die unterchlorige Säure war nach der Vorschrift von Butlerow<sup>1)</sup> bereitet. Zur Reaction des Butylen auf unterchlorige Säure wurde eine zweihalsige Woulf'sche Flasche benutzt. In den einen Tubulus war mit gut schliessendem Kork die Röhre eines Hahntrichters eingesetzt, durch welche später Wasser in dem Maasse einfloss, als das Butylen resorbirt wurde; der andere umschloss eine breite gebogene Glasröhre, deren anderes Ende in den Stopfen des Kolbens gefügt war, der die unterchlorige Säure enthielt. Dieser Kolben mit unterchloriger Säure wurde mit der Woulf'schen Flasche erst verbunden, nachdem dieselbe mit Butylen gefüllt worden war. Der ganze Apparat wurde sodann in ein schwach erleuchtetes Zimmer gestellt. Die Resorption ging sehr langsam vor sich, und war für 2 $\frac{1}{2}$  Liter Butylen, die wir zur Reaction gebrauchten, erst nach fünf Tagen beendigt.

Als alles Butylen resorbirt war, wurde der Ueberschuss von unterchloriger Säure durch Natriumbisulfid zerstört, und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 41.



## des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 97

der Inhalt des Kolbens der Destillation unterworfen. Das Chlorhydrin des Butylenglycol (durch directe Verbindung des Butylen mit  $\left. \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$  gebildet), welches in dem wässerigen Destillate enthalten war, wurde von uns nicht abgeschieden, sondern es wurde die ganze Masse des Destillates auf einprocentiges Natriumamalgam gegossen, um das Chlorhydrin zu reduciren. Als alles Natriumamalgam zersetzt war, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber entfernt und wiederum auf frisches einprocentiges Amalgam gebracht. Lieben<sup>1)</sup> hat in seiner Arbeit „Ueber die Wirkung der unterchlorigen Säure auf Butylen“ die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht bei Behandlung des Chlorhydrins mit Natriumamalgam das Chlor durch Wasserstoff nicht ersetzt, sondern dass das Chlorhydrin durch Einwirkung des bei der Reaction sich bildenden Natrons in Butylenoxyd verwandelt werde, welches durch nachherige Vereinigung mit Wasserstoff Alkohol bilde. Angesichts dieser Vermuthung Lieben's bemühten wir uns, während der Reaction des Chlorhydrins die saure Reaction durch Ansäuern mit Salzsäure zu unterhalten. Als auch die zweite Portion des Amalgams sich zersetzt hatte, wurde sie wiederum vom Quecksilber abgegossen, darauf mit Potasche versetzt und der Destillation unterworfen. Nach Zusatz von Potasche zum Destillat schied sich eine geringe Schicht von Alkohol aus, die abdestillirt wurde.

Aus dem so erhaltenen Destillat wurde der durch Potasche ausgeschiedene Alkohol gesammelt. Da die Menge desselben zu gering war um den Siedepunkt zu bestimmen, so bemühten wir uns auch nicht, ihn vollkommen wasserfrei darzustellen, unterwarfen ihn vielmehr, wie er war, der Oxydation. Wie bei der Oxydation des Butylalkohols aus secundärem Jodbutyl wurde auch hier die Oxydation eingeleitet. Das saure wässerige Destillat, durch Destillation der Oxydationsproducte erhalten, wurde mit Silberoxyd neutralisirt, darauf die Lösung eingedampft, filtrirt und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 151, 127.

unter dem Exsiccator verdunstet, bis fast der letzte Rest von Wasser entfernt war. Das auf diese Weise ausgeschiedene Silbersalz wurde erst zwischen Fliesspapier, dann im Exsiccator getrocknet und schliesslich einer Analyse unterworfen.

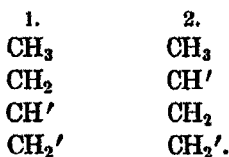
0,1267 Grm. Substanz gaben 0,0817 Grm. Silber, entspr. 63,48 p.C. Silber.

Das Silberacetat enthält 64,67 p.C. Silber; das Silberpropionat 59,66 p.C. Silber.

Hieraus geht hervor, dass das Hauptproduct der Oxydation des erhaltenen Alkohols Essigsäure war, woraus man weiter schliessen kann, dass das Butylen mit unterchloriger Säure ebenfalls secundären Butylalkohol liefert. Der Geruch dieses Alkohols war auch vollkommen gleich dem des secundären Butylalkohols.

Obgleich die von uns gemachten Beobachtungen die daraus gezogenen Schlüsse kräftig unterstützen, so halten wir es doch für nöthig, noch weitere Thatsachen zu sammeln, um jeden Zweifel über die Zusammensetzung und die Natur unserer Alkohole zu beseitigen. Wir beabsichtigen deshalb die Reaction zu wiederholen, sobald es uns möglich ist, eine grössere Portion Butylalkohol, als uns bis jetzt zu Gebote stand, zu verwenden. Wir haben zu obigen Versuchen im Ganzen etwa 70 Grm. davon verbraucht.

Aus Obigem geht ziemlich unzweifelhaft hervor, dass das aus normalem Butylalkohol gewonnene Butylen mit Jodwasserstoffsäure und wahrscheinlich auch mit unterchloriger Säure secundären Butylalkohol liefert. Erstere Thatsache allein genügt, um daraus zu folgern, dass für die Constitution des Butylens aus normalem Alkohol von den vier oben verzeichneten theoretisch-möglichen Formeln nur zwei zulässig sind, und zwar die erste oder die zweite Formel:

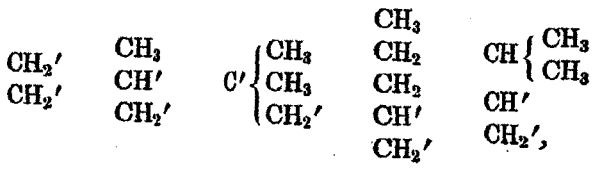




des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge.

Welche von beiden die Constitutions-Formel des Butylen aus normalem Alkohol ist, bleibt vor der Hand noch unentschieden; wir sind jedoch geneigt, der ersten Formel den Vorzug zu geben, aus folgenden Gründen:

Wenn wir die die Constitution, ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n}$  ausdrückenden Formeln betrachten, z. B.:



und wenn wir uns der erfolglosen Versuche erinnern, Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n}$  zu erhalten, wie z. B.:

das Methylen  $CH_2''$ <sup>1)</sup>, das Aethylen  $CH_3''$ <sup>2)</sup> und das Pro-

pylen  $CH_3''$   $CH_2''$ <sup>3)</sup>, so kommen wir unwillkürlich zu dem  
 $CH_3$   $CH_2'$

Schlusse, dass nur diejenigen Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n}$  de facto existiren können, in denen die freie Affinität nicht einem, sondern zwei Atomen Kohlenstoff zugehört und zwar zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, d. h. zwei Kohlenstoffatomen, die unmittelbar mit einander verbunden sind; oder wenn wir, die Ansicht der meisten Chemiker theilend, annehmen, dass eigentlich freie Affinitäten nicht existiren, so kann man diesen Schluss auch dahin formuliren: dass nur solche Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n}$  existiren können, bei denen zwei benachbarte Kohlenwasserstoffatome unter einander in zweifacher Vereinigung sich befinden.

Bis jetzt ist noch keine Thatsache bekannt, die jener Ansicht widerspräche; indem wir letztere auf die an-

1) Butlerow, Ann. Chem. Pharm. 111, 242.  
 2) Tollens, Ann. Chem. Pharm. 187, 811.  
 3) Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. Chem. 1868, 47.  
 4) Butlerow, Ber. Berl. chem. Ges. 1870, 624.

geregte Frage über die Constitution des Butylens aus Normal-Alkohol anwenden, müssen wir unbedingt schlies-

sen, dass dasselbe die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}' \\ \text{CH}_2' \end{matrix}$  hat, da nur die Modi-

fication des Butylens von dieser Formel obiger Annahme gemäss existiren kann. Butylen nach der zweiten Formel, ebenso auch Butylene nach der Formel 3 und 4, deren Bildung allerdings aus normalem Alkohol theoretisch für möglich gehalten wurde, können auf Grund desselben Schlusses nicht existiren.

Für die von uns gewählte Formel des Butylens aus Normal-Alkohol spricht noch die Gesetzmässigkeit, auf welche zuerst Markownikow hingewiesen hat, dass nämlich bei Ausscheidung der Haloidwasserstoffsäure aus Kohlenstoffverbindungen mit dem Haloid dasjenige Wasserstoffatom entweicht, welches dem benachbarten Kohlenstoffatome angehört, d. h. das Wasserstoffatom, welches demjenigen Kohlenstoffatome angehört, das sich in unmittelbarer Verbindung mit dem Kohlenstoffatome befindet, womit das Haloid verbunden ist. In der That, das nor-

male Jodbutyl hat die Formel:  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{J} \end{matrix}$ , und enthält also

nur ein dem mit Haloid verbundenen Kohlenstoff benachbartes Kohlenstoffatom. Wenn wir nun dem normalen Jodbutyl, nach oben erwähntem Gesetze, Jodwasserstoff entziehen, so kommen wir nur auf die eine Constitutions-Formel des resultirenden Butylens und zwar zu der Formel:

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}' \\ \text{CH}_2' \end{matrix}$ . — Diese Formel wurde von uns auch als die Con-

stitutions-Formel des Butylens aus normalem Alkohol acceptirt.

## des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 101

Die Ergebnisse der obigen Versuche lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Chloride der Fettsäuren wie auch die einiger Säuren der aromatischen Reihe gehen bei Einwirkung von Wasserstoff im status nascens in die entsprechenden Alkohole über. Der Bildung der Alkohole geht wahrscheinlich die Bildung von Aldehyden voraus.

2. Die zusammengesetzten Aetherarten, welche bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf ein Gemisch von Säurehydrat mit dem Säurechloride entstehen, sind nicht das erste Product der Reaction, sondern sie bilden sich auf Kosten des zuvor erzeugten Alkohols und des Säurechlorids.

3. Bei Einwirkung des Natriumamalgams auf ein Gemisch von Säurechlorid mit Säurehydrat bilden sich Säureanhydride, welche mit Wasserstoff im status nascens gleichfalls Alkohol erzeugen.

4. Die Voraussetzung, dass neben dem Gährungs-Butylalkohol noch ein zweiter, primärer, isomerer Butylalkohol existire, hat sich als richtig erwiesen.

5. Die Siedetemperatur des normalen Butylalkohols ist genau diejenige, welche sich für die wirklich homologe Verbindung des normalen Aethylalkohols und Propylalkohols aus den Siedepunkten des letzteren berechnet. Dass die Siedetemperatur des Gährungs-Butylalkohols von der des normalen Butylalkohols abweicht, rührt eben daher, dass derselbe nicht wirklich homolog mit dem normalen Propyl- und Aethylalkohol, und dem normalen Butylalkohol bloss isomer ist.

6. Das normale Jodbutyl unterscheidet sich von dem Jodür des anderen Butylalkohols dadurch, dass es grosse Neigung zeigt, eine doppelte Zersetzung einzugehen.

7. Butylen, aus normalem Butylalkohol erhalten, verwandelt sich durch Jodwasserstoffsäure und unterchlorige Säure in secundären Butylalkohol.

8. Die Bildung des secundären Jodbutyls aus dem vom normalen Butylalkohol abstammenden Butylen und Jodwasserstoffsäure unterstützt die Ansicht von Markow-

nikow<sup>1)</sup>), dass bei Verbindung des Jodwasserstoffs mit einem symmetrisch constituirten ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Jod sich immer mit dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbindet. In der That, da es keinem Zweifel unterliegt, dass das Butylen aus normalem Butylalkohol eine Constitution hat, die durch

Formel:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}' \\ \text{CH}_2' \end{array}$ , oder durch Formel:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}' \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2' \end{array}$  ausgedrückt wird,

so ist es ganz einerlei, ob die erste oder zweite Formel angenommen wird, da in beiden Fällen aus diesen Modificationen des Butylen, durch Vereinigung derselben mit Jodwasserstoffsäure, nur dann secundäres Jodbutyl entstehen kann, wenn das Jod sich zu dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatome gesellt.

Als der erste Theil der vorstehenden Untersuchungen beendet war, und nachdem der eine von uns der Versammlung russischer Naturforscher in Moskau im August 1869 darüber bereits Mittheilung gemacht hatte, kam uns die Zeitschrift für Chemie und Pharmacie zu Gesicht, mit der Arbeit Baeyer's „über die Reduction organischer Säuren“ und der von Lieben und Rossi „über den primären und normalen Butylalkohol.“ In ersterer weist Baeyer auf ein Verfahren hin, den Amylalkohol aus Chlorvaleryl durch Einwirkung von Natriumamalgam und Oxalsäure zu gewinnen, welches dem oben beschriebenen Verfahren ziemlich analog ist. In der zweiten Arbeit theilen Lieben und Rossi mit, dass es ihnen gelungen sei, normalen Butylalkohol durch Einwirkung von Wasserstoff auf normales Butylaldehyd darzustellen. Die Eigenschaften des von ihnen erhaltenen Alkohols sind denen des von uns gewonnenen so ähnlich, dass es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass beide Verbindungen identisch sind.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 256.

## Ueber neue Schwefelsalze;

von

R. Schneider.

(Aus Pogg. Ann. 141, 519 ff.)<sup>1)</sup>

## Natrium-Sulfopalladat und Zweifach-Schwefelpalladium.

Wird 1 Theil gelbes Chlorpalladammonium (oder  $\frac{1}{2}$  Theil Einfach-Schwefelpalladium) mit 12 Theilen trockner Soda und 12 Theilen Schwefel 10 Minuten lang über der Gebläselampe bei heller Rothgluth zusammengeschmolzen, so resultirt eine rothbraune homogene Schmelze, die sich (bis auf Spuren eines aus lichtgrauen, metallglänzenden, zarten Nadelchen bestehenden Krystallpulvers) mit tiefbrauner Farbe klar in Wasser auflöst. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction einen lichtchocolodenbraunen Niederschlag, der — abgesehen von in bedeutender Quantität beigemengtem Schwefel — wesentlich aus Zweifach-Schwefelpalladium besteht. (Siehe darüber weiter unten.)

Hierdurch schien angedeutet, dass das Zweifach-Schwefelpalladium sich gleich dem Zweifach-Schwefelplatin und Zweifach-Schwefeliridium nach Art einer Sulfosäure verhält und dass es wahre Schwefelsalze (Sulfopalladate) zu bilden vermag. In der That lassen sich solche Sulfopalladate unter geeigneten Bedingungen in fester Form gewinnen; einige können sogar, wie sich aus Folgendem ergeben wird, im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Schmilzt man nämlich einen Theil gelbes Chlorpalladammonium (oder auch  $\frac{1}{2}$  Theil Einfach-Schwefelpalladium) mit nur 6 Theilen trockner Soda und 6 Theilen Schwefel in der oben angedeuteten Weise zusammen, so erhält man eine Schmelze, die sich nach dem Erkalten mit zahllosen dünnen Nadeln von brauner Farbe erfüllt zeigt.

<sup>1)</sup> Fortsetzung der [2] 2, 141–172 abgedruckten Abhandlung.

Leider gelingt es nicht oder doch nur äusserst schwierig und unvollkommen, diese Kryställchen im reinen Zustande abzuscheiden, da sie wie die übrigen Bestandtheile der Schmelze im Wasser löslich sind. Lässt man absoluten Alkohol, worin sie unlöslich sind, auf die zu grobem Pulver zerdrückte Schmelze einwirken, so löst sich darin zwar das Natriumpolysulfuret, nicht aber das Natriumsulfat, das in der Schmelze stets in grösserer Menge enthalten ist. Versucht man zur Entfernung dieses letzteren Salzes wasserhaltigen Weingeist anzuwenden, so stösst man gleichfalls auf grosse Schwierigkeiten, da dieser bei einer Stärke, bei der er die Palladium-Verbindung noch nicht angreift, das Natriumsulfat so langsam und träge löst, dass zur völligen Fortschaffung desselben geraume Zeit erforderlich ist. Wirkt hierbei, was kaum zu vermeiden ist, die atmosphärische Luft auf die feuchte Palladium-Verbindung ein, so erfährt diese eine partielle Zersetzung, was am Auftreten von etwas unterschwefligsaurem Salz im alkoholischen Waschwasser deutlich erkannt wird.

Unter diesen Umständen blieb nichts Anderes übrig, als die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung auf indirectem Wege zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde folgender Maassen verfahren.

Die nach der oben angegebenen Vorschrift (aus 1 Th. Chlorpalladammonium, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel) bereitete Schmelze wurde nach dem Erkalten im Mörser schnell zu gröblichem Pulver zerdrückt; dies wurde bei möglichst abgehaltener Luft so lange mit absolutem Alkohol behandelt, bis das Natriumpolysulfuret vollständig ausgezogen war.

Der Rückstand, ein graubraunes, mit helleren Theilchen untermengtes Krystallpulver, enthielt nun neben dem Sulfosalz des Palladiums nur noch Natriumsulfat. Derselbe wurde auf dem Filter schnell mit absolutem Alkohol abgewaschen, zwischen starken Lagen Fliesspapier abgepresst und unter Wasserstoff bei gelinder Wärme getrocknet.



Diese Substanz wurde in zwei genau gleiche Portionen getheilt; in der einen wurde das Palladium und die Gesamtmenge des Schwefels, in der anderen das Palladium, die Schwefelsäure und die Gesamtmenge des Natriums bestimmt.

1) *die erste Portion* wurde durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt. In dem wässerigen Auszuge der Schmelze wurde die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der in Wasser unlösliche Rückstand (s. darüber weiter unten) wurde durch scharfes Glühen und Behandeln der erkalteten Masse mit Wasserstoff in metallisches Palladium verwandelt. Erhalten wurden 2,004 Grm. Bariumsulfat und 0,116 Grm. Palladium.

2) *die zweite Portion* wurde in heisse, stark verdünnte Salzsäure eingetragen und die Flüssigkeit zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs einige Zeit bis zum Sieden erhitzt. Die vom ausgeschiedenen Schwefelpalladium abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Chlorbarium gefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und im Filtrat (nach Entfernung des überschüssigen Baryts) das Natrium als Sulfat bestimmt. Das getrocknete Schwefelpalladium wurde durch Königswasser zersetzt, die Lösung bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung durch Cyanquecksilber gefällt. Das durch Glühen des Cyanpalladiums erhaltene Metall wurde nach dem Erkalten noch einige Zeit der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt. Es wurden erhalten 0,116 Grm. Palladium, 1,274 Grm. Bariumsulfat und 0,930 Grm. Natriumsulfat.

2,004 Grm.  $\text{BaSO}_4$  für die Gesamtmenge des S.  
 - 1,274 „  $\text{BaSO}_4$  aus dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

---

0,730 Grm.  $\text{BaSO}_4$  für den S-Gehalt der Pallad.-Verb.

0,930 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  für die Gesamtmenge des Na.  
 - 0,778 „  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als solches vorhanden

---

0,152 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  für den Na-Gehalt der Pallad.-Verb.

Danach berechnet sich die Zusammensetzung des in der untersuchten Substanz enthaltenen Sulfopalladats zu

0,1160 Grm. Palladium  
 0,0492 „ Natrium  
 0,1008 „ Schwefel.

Das atomistische Verhältniss dieser Zahlen ist dieses:

Pd	Na	S
1,09	2,13	3,13

oder nahezu: 1 : 2 : 3.

Daraus aber leitet sich die Formel  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{PdS}_2$  ab, welcher folgende Zahlen entsprechen:

	Ber.	Gef.
Na <sub>2</sub>	46,0	13,50
Pd	106,6	42,88
S <sub>3</sub>	96,0	38,02
	248,6	100,00.

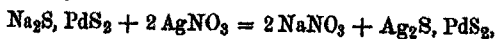
Obschon nach diesen Resultaten die Zulässigkeit der vorstehenden Formel kaum noch zweifelhaft erscheinen konnte, so habe ich doch weitere Stützpunkte für dieselbe zu gewinnen gesucht. Ich glaube solche gefunden zu haben, indem ich mich desselben Kunstgriffs bediente, der bei der Untersuchung des gleichfalls für die Analyse nicht direct zugänglichen Dinatriumplatin-Sulfoplatinats zu befriedigenden Aufschlüssen geführt hatte.

Es wurde nämlich der nach der vollständigen Erschöpfung der Schmelze mit Alkohol hinterbliebene Rückstand (Gemenge von Sulfopalladat und Natriumsulfat) schnell und unter stetem Umrühren in eine Auflösung von Silbernitrat in 90procentigem Weingeist übertragen, wobei das röthlichbraune Krystallpulver sich sofort dunkel-schwarzbraun färbte. Unter fortwährendem Umrühren wurde nun der Flüssigkeit allmählich Wasser zugesetzt, bis der Weingeistgehalt derselben nur noch etwa 10 p.C. betrug. Schliesslich wurde das schwarzbraune Krystallpulver noch einige Zeit der Einwirkung einer verdünnten wässerigen Lösung von Silbernitrat ausgesetzt, vollkommen ausgewaschen und getrocknet.

Auf diese Weise gelang es, das Natrium-Sulfopalladat, ohne dass dasselbe sich hätte lösen oder unter Luft Einfluss verändern können, langsam aber vollständig durch Silber-

nitrat zu zersetzen und zugleich das in der ursprünglichen Krystallmasse enthaltene Natriumsulfat, sowie auch das bei der Reaction entstehende Natriumnitrat allmählich ganz zu entfernen.

Es wurde hierbei vorausgesetzt, dass die Reaction im Sinne der folgenden Zeichen verlaufe:



eine Voraussetzung, die nach den sogleich mitzutheilenden analytischen Daten auch vollkommen gerechtfertigt erscheint.

- 1) 0,302 Grm. der bei 100° getrockneten Silber-Verbindung gaben, durch Königswasser zersetzt, 0,250 Grm. Chlorsilber und 0,092 Grm. Palladium.
- 2) 0,420 Grm. derselben Substanz im Wasserstoffstrome erhitzt, verloren an Schwefel, (theils als solcher, theils unter der Form von Schwefelwasserstoff auftretend) 0,095 Grm. Der grauweiße, etwas zusammengesinterte Rückstand, ein Gemenge von Silber und Palladium, gab 0,290 Grm. Chlorsilber und 0,105 Grm. metallisches Palladium.

Diese Zahlen führen zu der einfachen Formel  $\text{Ag}_2\text{S}, \text{PdS}_2$ , wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

		Gef.		
		Ber.	1.    2.	
$\text{Ag}_2$	216,0	51,60	51,79	51,78
Pd	106,6	25,46	25,41	25,00
$\text{S}_2$	96,0	22,94	—	22,62
		418,6	100,00.	

Es kann hiernach diese Silber-Verbindung als *Silber-Sulfopalladat* bezeichnet werden.

Da dieselbe aber offenbar in Folge eines ganz einfachen Austausches des Natriums gegen Silber aus der ursprünglichen Natrium-Verbindung hervorgeht, so darf für diese letztere gewiss mit Recht auf eine analoge Constitution geschlossen werden.

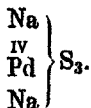
Ich halte es hiernach für erwiesen, dass das Natrium-Sulfopalladat nach der Formel



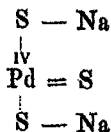
zusammengesetzt ist.

108 Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.

In typischer Fassung würde sich diese Formel folgendermaassen gestalten:



Die Structur der Verbindung könnte vielleicht durch die Zeichen



veranschaulicht werden.

Wie man aber auch die Constitution ansehen mag: dass das Palladium in der fraglichen Verbindung vierwerthig fungirt, liegt ausser allem Zweifel.

Ueber die Eigenschaften des Natrium-Sulfopalladats lässt sich bei dessen geringer Beständigkeit und bei der Schwierigkeit, dasselbe im ganz reinen Zustande abzuscheiden, nur wenig sagen.

Es bildet, wie an den bei der Behandlung der Schmelze mit Weingeist am Boden des Gefässes sich ausscheidenden Kryställchen erkennbar ist, dünne, zum Theil etwas plattgedrückte, braune oder (namentlich bei etwas grösseren Exemplaren) oberflächlich röthlich bleigraue, schwach metallglänzende Nadeln, die in ganz dünnen Schichten unter dem Mikroskop mit rothbrauner Farbe durchscheinend sind und die ein gelbbraunes Strichpulver geben. Sie lösen sich, wenn schon etwas träge, mit tief rothbrauner Farbe in Wasser, sind dagegen in Alkohol vollkommen unlöslich. Die wässrige Lösung ist an der Luft ziemlich unbeständig, da sich ein Theil des Schwefelnatriums schnell oxydirt und in Folge dessen eine partielle Ausscheidung von Schwefel-Palladium stattfindet.

Sollte es für die Annahme, dass in dem so eben beschriebenen Sulfosalz wirklich *Zweifach-Schwefelpalladium* als näherer Bestandtheil enthalten ist, noch einer besonderen

Begründung bedürfen, so würde solche aus Folgendem zu entnehmen sein.

Es wurde bereits angegeben, dass wenn man die wässrige Lösung der Eingangs erwähnten Schmelze mit Salzsäure übersättigt, ein licht chocoladenbrauner Niederschlag entsteht, der ein Gemenge von Zweifach-Schwefelpalladium und Schwefel ist. Dieser Niederschlag hinterlässt, wenn er nach dem Trocknen wiederholt mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird, das Zweifach-Schwefelpalladium, doch gelingt es auf diese Weise nur ziemlich schwierig, die letzten Spuren des freien Schwefels zu entfernen.

Weit leichter erhält man reines Zweifach-Schwefelpalladium, wenn man die (aus  $\frac{1}{2}$  Th. Einfach-Schwefelpalladium, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel bereitete) zerkleinerte Schmelze vollkommen mit Alkohol erschöpft und den Rückstand in verdünnte Salzsäure überträgt. Unter Auftreten von Schwefelwasserstoff bildet sich sofort ein ziemlich lockerer, voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelpalladiums besitzt.

Zwei Proben des so bereiteten, bei  $100^{\circ}$  getrockneten Präparates gaben bei der Analyse Folgendes:

- 1) 0,178 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,500 Grm. Bariumsulfat und 0,108 Grm. Palladium.
- 2) 0,271 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,746 Grm. Bariumsulfat und 0,187 Grm. Palladium.

		Gef.		
		Ber.	1.    2.	
Pd	106,6	92,50	61,18	61,62
S <sub>2</sub>	64,0	37,50	33,50	37,30
		170,6	100,00.	

Das *Zweifach-Schwefelpalladium* bildet nach dem Trocknen ein luftbeständiges, dunkelschwarzbraunes, ziemlich dichtes, krystallinisches Pulver, unter dem sich unter dem Mikroskop noch deutlich die Nadelform des Sulfopalladats, aus dem es abgeschieden ist, erkennen lässt. Es giebt schon bei mässigem Erhitzen (unter Kohlensäure) ein

bedeutendes Sublimat von Schwefel, wobei sich zunächst Einfach-Schwefelpalladium, später bei gesteigerter Hitze Halb-Schwefelpalladium bildet, welches letztere selbst bei anhaltendem und heftigem Glühen über der Gebläselampe (wobei es schmilzt) den Schwefel nicht vollständig abgiebt. (S. darüber weiter unten.)

Von kochender Salpetersäure wird das Zweifach-Schwefelpalladium zwar angegriffen, doch scheint sich die Wirkung nur auf eine theilweise Oxydation des Schwefels zu beschränken, da die Lösung nur eine lichtgelbe Farbe annimmt. Durch Königswasser erfolgt schnell vollständige Zersetzung und Lösung ohne Ausscheidung von Schwefel.

#### Kalumpalladium-Sulfopalladat und Halb-Schwefelpalladium.

Man hätte erwarten sollen, dass beim Zusammenschmelzen von Chlorpalladammonium oder von Einfach-Schwefelpalladium mit Potasche und Schwefel die dem Natrium-Sulfopalladat entsprechende Kalium-Verbindung entstehen werde; dies ist indess nicht der Fall: man erhält anstatt eines löslichen ein in Wasser ganz unlösliches Sulfosalz, das neben Schwefelkalium und Zweifach-Schwefelpalladium allem Anschein nach das Subsulfuret des Palladiums ( $\text{Pd}_2\text{S}$ ) als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Schmilzt man nämlich 2 Th. Chlorpalladammonium (oder 1 Th. gewöhnliches Schwefelpalladium) mit 12 Th. reiner Potasche und 12 Th. Schwefel 10 Minuten lang über der Gebläselampe bei Rothglühhitze zusammen, so erhält man eine Schmelze, die sich bei der Behandlung mit Wasser zum grösseren Theil mit intensiv brauner Farbe löst<sup>1)</sup>, unter Hinterlassung zahlloser, lebhaft metallglänzender, äusserst dünner, sechseitiger Krystallblättchen von prachtvoll blauvioletter Farbe. Meistens finden sich in der obersten, bisweilen auch in der untersten Schicht der

<sup>1)</sup> Aus dieser Lösung, die neben einem grossen Ueberschuss von Kalium-Polysulfuret eine nicht unbedeutende Menge von Kalium-Sulfopalladat enthält, kann durch Salzsäure das Schwefelpalladium gefällt werden, um als Material zu neuen Schmelzungen zu dienen.

Schmelze etwas grössere Blätter eingelagert, an denen man schon mit blossem Auge die Form deutlich erkennen kann.

Durch Waschen mit Wasser werden diese Kryställchen leicht vollkommen rein erhalten. Dieselben erscheinen nach dem Trocknen stahlblau.

Diese schöne Verbindung zeigt äusserlich eine gewisse Aehnlichkeit, ja in der Form eine völlige Uebereinstimmung mit dem Bd. 2, S. 141 beschriebenen Kaliumplatin-Sulfoplatinat; doch besitzt sie, wie zahlreiche damit angestellte Analysen zeigen, und wie auch ihr Verhalten ausweist, eine von der jener Platin-Verbindung wesentlich abweichende Constitution.

Bei der Analyse derselben wurde folgender Maassen verfahren.

Behufs der Bestimmung des Schwefels und des Palladiums wurde die Substanz mit etwa der vierfachen Menge Salpeter und etwas Kali im Silbertiegel geschmolzen. Im wässerigen Auszuge der Schmelze wurde die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt. Der in Wasser unlösliche Rückstand<sup>1)</sup>, ein dunkelschwarzbraunes Pulver, wurde durch

---

<sup>1)</sup> Dieser Rückstand, der übrigens auch beim Schmelzen des Natrium-Sulfopalladats (s. oben S. 105) mit Salpeter und Kali von ganz ähnlicher Beschaffenheit erhalten wird, enthält ausser Palladium und Sauerstoff keine anderen Bestandtheile. Es giebt an Königswasser etwas Palladium und zwar, wie es scheint, in variabler Menge ab; der mit Königswasser erschöpfte Rest aber, ein vollkommen gleichmässiges, hellbraunes Pulver, zeigt immer dieselbe Zusammensetzung.

Diese letztere Substanz, die ich nach dem angedeuteten Verfahren wiederholt und stets von derselben Beschaffenheit erhalten habe, widersteht mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit der Einwirkung selbst des kochenden Königswassers; dagegen wird sie mit der grössten Leichtigkeit, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Wasserstoff reducirt. Bei dieser Reduction entsteht nur Wasser und der Rückstand ist reines Palladium.

Diese Substanz ist demnach eine einfache Verbindung von Palladium mit Sauerstoff und zwar in einem durch die empirische Formel  $\text{Pd}_2\text{O}_3$  ausgedrückten Verhältnisse.

Es verloren nämlich 0,172 Grm. desselben bei der Reduction im Wasserstoffstrome 0,026 Grm. Sauerstoff. Das zurückbleibende Pala-

anhaltendes und heftiges Glühen über dem Gebläse in metallisches Palladium verwandelt. Das erhaltene Metall wurde nach dem völligen Erkalten durch Behandlung mit Wasserstoff von der oberflächlichen Oxidschicht befreit.

Zur Bestimmung des Kaliums (und Palladiums) wurde die Substanz durch Königswasser zersetzt. Dabei findet auffallenderweise nicht einmal vorübergehend eine Ausscheidung von Schwefel statt, sondern es entsteht schnell eine vollkommen klare braune Lösung, die den ganzen Schwefelgehalt der Verbindung als Schwefelsäure enthält. Aus dieser Lösung wurde nach der Verdünnung mit Wasser das Palladium durch Schwefelwasserstoff gefällt und in dem Filtrat das Kalium als Sulfat bestimmt. Das getrocknete Schwefelpalladium wurde so, wie es oben (S. 105) angegeben ist, in metallisches Palladium verwandelt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

- 1) 0,330 Grm. (bei 100—110° getr.), durch Königswasser zersetzt, gaben 0,106 Grm. Kaliumsulfat und 0,2015 Grm. Palladium.
- 2) 0,281 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,474 Grm. Bariumsulfat und 0,159 Grm. Palladium.
- 3) 0,355 Grm., durch Königswasser zersetzt, gaben 0,116 Grm. Kaliumsulfat und 0,216 Grm. Palladium.
- 4) 0,227 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,408 Grm. Bariumsulfat.

dium, das sich bei der Untersuchung vollkommen rein erwies, wog 0,146 Grm.

Ber. nach $\text{Pd}_5\text{O}_6$ .	Gef.	
Pd	84,74	84,88
O	15,26	15,12
	100,00.	

Aus Gründen, die ich bei einer anderen Gelegenheit näher darzulegen haben werde, bin ich geneigt, als rationellen Ausdruck für die in Rede stehende Verbindung die Formel  $4\text{PdO}$ ,  $\text{PdO}_2$  vorzuschlagen.

Diese neue Verbindung, die sich unter dem Mikroskop als ein vollkommen homogenes, hellbraunes, völlig glanzloses Pulver darstellt, giebt beim Glühen über einem gewöhnlichen Gasbrenner nur langsam Sauerstoff ab, vollständig verliert sie denselben erst nach anhaltendem, heftigem Glühen über dem Gebläse.



## Schneider: Ueber neue Schwefelsalze. 113

- 5) 0,218 Grm., bis zur Erschöpfung mit Salzsäure behandelt, gaben 0,070 Grm. Kaliumsulfat.
- 6) 0,260 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,457 Grm. Bariumsulfat und 0,158 Grm. Palladium.

Aus diesen Daten berechnet sich für Kalium, Palladium und Schwefel das relative Atomverhältniss

$$\begin{array}{ccc} \text{K} & \text{Pd} & \text{S} \\ 2 & : & 3 : 4. \end{array}$$

Da es nun, nach der Bildung der Krystalle zu urtheilen, kaum zweifelhaft sein kann, dass dieselben neben Schwefelkalium Zweifach-Schwefelpalladium enthalten, so lässt sich aus dem obigen Zahlenverhältniss kein Ausdruck ableiten, der mehr Wahrscheinlichkeit für sich hätte als die Formel



Dieser Formel entsprechen folgende Zahlen:

		Gef.							
		Ber.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
K <sub>2</sub>	78,26	14,87	14,40	—	14,65	—	14,69	—	
Pd <sub>3</sub>	319,80	60,80	61,00	60,92	60,67	—	—	60,77	
S <sub>4</sub>	128,00	24,38	—	24,84	—	24,68	—	24,14	
		526,06	100,00.						

Hiernach wird also in der fraglichen Verbindung die bis jetzt nicht bekannte, dem von Kane entdeckten Palladiumsuboxyd (Pd<sub>2</sub>O) entsprechende Schwefelungsstufe, d. h. *Palladiumsubulfuret* oder *Halb-Schwefelpalladium* (Pd<sub>2</sub>S) vorausgesetzt.

Diese Voraussetzung dürfte um so zulässiger erscheinen, als es ziemlich leicht gelingt, das Halb-Schwefelpalladium im reinen Zustande abzuschneiden und zwar unter Umständen, die es sehr wahrscheinlich machen, dass dasselbe an der Bildung des in Rede stehenden blauen Sulfosalzes einen wesentlichen Antheil nimmt.

Da das Zweifach-Schwefelpalladium die hohe Temperatur, bei der die Schmelze bereitet wird, nur unter der Form des Alkali-Sulfopalladates ohne zersetzt zu werden verträgt,

während es, für sich auf dieselbe Temperatur erhitzt, unter Verlust von Schwefel in Halb-Schwefelpalladium übergeht (s. oben), so liess sich — die Formel  $K_2S, Pd_2S \} PdS_2$  für das blaue Sulfopalladat als richtig angenommen — erwarten, dass bei einer Verminderung des Gehaltes der Schmelze an Schwefelkalium auch der Gehalt derselben an Zweifach-Schwefelpalladium sich vermindern, dagegen die Menge des zugleich entstehenden Halb-Schwefelpalladiums sich entsprechend vergrössern werde. Dies verhält sich in der That so; ja es lassen sich Bedingungen treffen, unter denen fast der ganze Palladiumgehalt der Schmelze in die Form des Halb-Schwefelpalladiums eintritt.

Diesen Bedingungen ist entsprochen, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Th. Chlorpalladammonium (oder  $\frac{1}{2}$  Th. Einfach-Schwefelpalladium), 6 Th. Potasche<sup>1)</sup>, 6 Th. Schwefel und 3 Th. Salmiak 15—20 Minuten bei heller Rothgluth über der Geblüselampe zusammenschmilzt. Der Salmiak, indem er sich mit dem grösseren Theil der Potasche umsetzt, bewirkt durch Bildung von Chlorkalium die Verarmung der Schmelze an Schwefelkalium; zugleich macht das Chlorkalium die Schmelze strengflüssiger, wodurch die Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels und die Umwandlung des Zweifach-Schwefelpalladiums in Halb-Schwefelpalladium wesentlich befördert wird.

Die erkaltete Schmelze giebt bei der Behandlung mit Wasser eine hellgelbe Lösung, die kein Kalium-Sulfopalladat enthält; ungelöst hinterbleibt, abgesehen von einer sehr geringen (durch Abschlämmen leicht zu entfernenden) Menge des blauen Sulfopalladates, ein grauer, spröder Regulus, der, wie die folgenden Analysen zeigen, die Zusammensetzung des Halb-Schwefelpalladiums besitzt:

- 1) 0,175 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,172 Grm. Bariumsulfat und 0,152 Grm. Palladium.
- 2) 0,272 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,256 Grm. Bariumsulfat und 0,237 Grm. Palladium.

<sup>1)</sup> Anstatt der Potasche kann auch eine gleiche Menge von Soda angewendet werden.

Diese Zahlen stimmen hinlänglich zu der Formel Pd<sub>2</sub>S.

	Ber.	Gef.		
		1.	2.	
Pd <sub>2</sub>	218,2	86,95	86,86	87,13
S	82,0	13,05	13,48	12,92
	245,2	100,00.		

Das *Halb-Schwefelpalladium*, nach der angedeuteten Methode bereitet, bildet kleinere oder grössere, geflossene Reguli; ich habe dieselben bis zur Grösse einer kleinen Erbse erhalten. Die kleineren Exemplare pflegen vollkommen glattwandig zu sein, die grösseren sind an der Oberfläche häufig etwas blasig und löcherig, bisweilen auch mit kleinen warzenförmigen Erhebungen versehen. Sie sind ziemlich hart und so spröde, dass sie zu Pulver zerrieben werden können; das Pulver ist aschgrau. Sie zeigen auf frischen Bruchflächen ziemlich lebhaften Metallglanz, weisgraue Farbe und ein feinkörnig krystallinisches Gefüge. Ihr spec. Gewicht ist (bei 15°) = 7,303.

Das Halb-Schwefelpalladium besitzt einen hohen Grad chemischer Beständigkeit: es wird von einfachen Säuren gar nicht und selbst von kochendem Königswasser nur sehr unbedeutend angegriffen.

Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu glänzenden Kügelohen, die, selbst wenn man das Erhitzen durch ein Gebläse unterstützt, nur langsam Schwefel verlieren. Sie büssen in Folge des Schwefelverlustes zwar allmählich ihre Sprödigkeit ein, so dass sie nicht mehr zerrieben werden können, doch halten sie selbst nach lange fortgesetztem Erhitzen immer noch etwas Schwefel hartnäckig zurück. Hieraus folgt, dass die Sulfurete des Palladiums durch blosses Rösten oder Erhitzen nicht mit Sicherheit in reines Palladium verwandelt werden können, wie dies schon H. Rose<sup>1)</sup> angegeben hat.

Auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird das Halb-Schwefelpalladium nur schwierig und langsam zer-

<sup>1)</sup> Traité de chimie analytique, 2, 317.

setzt; erst bei der Temperatur der Rothgluth beginnt die Reduction und sie schreitet so träge vorwärts, dass noch nach stundenlangem Erhitzen das Auftreten kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff beobachtet wird.

Nach diesen Ausführungen über die Bildung und das Verhalten des Halb-Schwefelpalladiums wird die Annahme, dass dasselbe als näherer Bestandtheil in dem blauen Sulfopalladat enthalten sei, nicht ungerechtfertigt erscheinen.

Vielleicht liesse sich die Bildung dieses letzteren einfach durch die Annahme erklären, dass das anfangs in der Schmelze enthaltene (respective darin entstehende) Einfach-Schwefelpalladium sich bei höherer Temperatur unter dem disponirenden Einflusse des Schwefelkaliums im Sinne der Zeichen



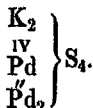
zersetzt und dass beide Sulfurete, das Halb- und das Zweifach-Schwefelpalladium, gleichzeitig mit Schwefelkalium zum basischen Sulfosalze, eben der blauen Verbindung, zusammentreten.

Die für letztere aufgestellte Formel

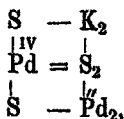


würde sich mit dieser Annahme in völliger Uebereinstimmung befinden.

Typisch gefasst würde diese Formel etwa die folgende Gestalt annehmen:



Als Ausdruck für die Structur der Verbindung könnten vielleicht die folgenden Zeichen gelten:



worin die Gruppe  $\text{Pd}_2$  als zweiwerthig betrachtet wird.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten des Kalium-palladium-Sulfopalladats sei Folgendes bemerkt:

Dasselbe bildet hexagonale Krystallblätter, die unter Wasser gesehen prachtvoll blauviolett, nach dem Trocknen stahlblau erscheinen und die meist so dünn sind, dass schon ein Hauch sie verweht. Sie besitzen lebhaften Metallglanz und erweisen sich bei der mikroskopischen Betrachtung in sehr dünnen Schichten mit gelbbrauner bis dunkel rothbrauner Farbe durchscheinend. Sie sind vollkommen luftbeständig und unlöslich sowohl in kaltem als in heissem Wasser.

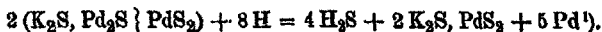
Bei Luftabschluss erhitzt, gerathen sie, indem sie sich biegen und verziehen, in eine eigenthümliche wirbelähnliche Bewegung; bei schnellem und starkem Erhitzen zerfallen sie unter schwachem Sprühen in kleinere Fragmente, erfahren aber dabei keine Zersetzung, da die Sprüherseinerung weder vom Auftreten freien Schwefels noch von einer Gasentwicklung begleitet ist.

Wird das Erhitzen im Wasserstoffstrome vorgenommen, so zeigen sich Anfangs dieselben Erscheinungen; erst wenn die Temperatur bis zur Rothgluth gesteigert wird, erfolgt unter Auftreten von Schwefelwasserstoff partielle Reduction. Der Verlust an Schwefel, den die Verbindung hierbei erleidet, beträgt, wenn man schliesslich helle Rothgluth angewendet hatte, nahezu die Hälfte des Gesamtgehaltes. Die Bildung von Wasser wird während der Reduction durchaus nicht beobachtet.

Der Reductionsrückstand erscheint nach dem Erkalten unter Wasserstoff als ein rothbraunes, mit weissgrauen, mattglänzenden Punkten untermengtes Pulver. Derselbe löst sich in luftfreiem Wasser zum Theil mit tief brauner Farbe. Die Lösung, von stark alkalischer Reaction und hepatischem Geruch, enthält fast sämmtliches Kalium und etwa  $\frac{1}{6}$  vom Palladium der ursprünglichen Verbindung; sie lässt auf Zusatz von Salzsäure sofort Zweifach-Schwefelpalladium in schwarzbraunen Flocken fallen.

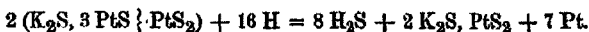
Der in Wasser unlösliche Theil des Reductionsrückstandes, ein dichtes schwarzgraues Pulver, besteht der Hauptsache nach aus metallischem Palladium, doch bleibt demselben gewöhnlich etwas Schwefelpalladium als lockeres schwarzes Pulver beigemischt, — wohl eine Folge davon, dass die wässrige Lösung des alkalischen Sulfopalladates schon vor und während der Filtration unter Luftinfluss eine partielle Zersetzung erleidet.

Ich weiss diese Reductions-Erscheinungen nicht anders und nicht besser zu interpretiren als im Sinne der folgenden Zeichen, denen indess, wie ich ausdrücklich bemerken will, die beobachteten Versuchszahlen nicht ganz genau entsprechen.



<sup>1)</sup> Ich bin nach diesen Beobachtungen geneigt, die Reduction des beschriebenen Kaliumplatin-Sulfoplatinats in ähnlicher Weise und etwas anders zu deuten, als ich es früher versucht habe.

Bekanntlich verliert dieses Sulfosalz beim Erhitzen im Wasserstoffströme  $\frac{1}{3}$  seines Schwefelgehaltes. Der graubraune Reductionsrückstand ist zum kleineren Theil in heissem Wasser mit brauner Farbe löslich. Diese Lösung reagirt stark alkalisch und lässt auf Zusatz von Salzsäure braunes Zweifach-Schwefelplatin fallen; dieselbe enthält also nicht Einfach-Schwefelplatin, wie ich früher angenommen habe. Der in Wasser unlösliche Rest, ein dichtes bräunlichgraues Pulver, besteht wesentlich aus Platin mit etwas Schwefelplatin. Bei meinen früheren Versuchen war das Verhältniss dieses im unlöslichen Rückstande bleibenden Platins zu dem (als Sulfosalz) durch Wasser ausziehbaren nicht bestimmt worden. Bei einem Versuche, den ich jetzt angestellt habe, betrug das in Lösung übergegangene Platin zwischen  $\frac{1}{7}$  und  $\frac{1}{3}$  von dem im unlöslichen Rückstande verbliebenen. Ich halte es hiernach für wahrscheinlich, dass die Wirkung des Wasserstoffs auf das Kaliumplatin-Sulfoplatinat im Sinne der folgenden Zeichen verläuft:



Dass die beobachteten Werthe den Voraussetzungen dieser Formelgleichung nur annähernd entsprechen, mag zum Theil darin seinen Grund haben, dass beim längeren Erhitzen der Substanz im Wasserstoffströme das Schwefelkalium auf das Glas der Reductionsröhre einen starken und deutlich wahrnehmbaren Angriff ausübt. Uebrigens wird auch bei der Reduction der oben beschriebenen Palladium-Verbindung das Glas ziemlich stark angegriffen.

Sicher ist, dass in dem wässerigen Auszuge des Reductionsrückstandes auf 4 At. Kalium 1 At. Palladium enthalten ist. Es wurden nämlich aus einem solchen Auszuge bei der Analyse 0,152 Grm. Kaliumsulfat und 0,048 Grm. Palladium erhalten, was sehr nahe jenem atomistischen Verhältniss entspricht.

Es zeigt sich also, dass ein Theil des in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Zweifach-Schwefelpalladiums unter der Form des basischen Kaliumsulfopalladates



der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffs widersteht, ganz ähnlich wie etwa das für sich so leicht reducirbare Fünffach-Schwefelantimon in der Form des Natrium-Sulfantimoniats selbst bei starkem Erhitzen im Wasserstoffstrome sich beständig erweist.

Wird das Kaliumpalladium-Sulfopalladat mit mässig concentrirter Salzsäure übergossen, so giebt es, indem es schnell seine blaue Farbe verliert und dunkelstahlgrau wird, allmählich den ganzen Kaliumgehalt an die Säure ab; dabei findet, selbst wenn man die Wirkung der Säure durch Erwärmen unterstützt, auffallender Weise keine oder doch nur eine kaum bemerkbare Bildung von Schwefelwasserstoff statt, eben so wenig wird das Auftreten von freiem Wasserstoff beobachtet. Der salzsaure Auszug enthält nichts als Chlorkalium und er ist namentlich von Palladium völlig frei.

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses interessanten Verhaltens beschäftigt und hoffe später Näheres darüber mittheilen zu können.

---

Die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen sind die ersten Beispiele von Sulfosalzen des Palladiums und bieten als solche einiges Interesse dar, um so mehr, als das Studium derselben zur Isolirung und genaueren Kenntniss der bis jetzt unbekanntten Schwefelungsstufen, des Halb- und des Zweifach-Schwefelpalladiums, geführt hat.

## 120 Heintz: Noch ein Wort über die Constitution

Man hat bisher das Palladium gewöhnlich den sogenannten positiven Metallen beigezählt, hauptsächlich wohl mit Rücksicht darauf, dass das Schwefelpalladium sich in Schwefelammonium nicht löst. Die Thatsache, dass das Palladium wahre Sulfosalze zu bilden vermag, ist dieser hergebrachten Auffassung wenig günstig; sie weist vielmehr aus, dass dies Metall wie das Platin einen mehr negativen Charakter besitzt. Ganz richtig hat C. Claus, der gründliche Kenner der Platinmetalle, in seiner bekannten Classification<sup>1)</sup> das Palladium an das negative Ende der „Nebenreihe“ verwiesen, wo es sich mit dem entsprechenden Gliede der „Hauptreihe“, dem Platin, zu einem Paar durch zahlreiche Analogien in nahe Beziehung zu einander gestellter Elemente vereinigt findet.

## Noch ein Wort über die Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure;

von

W. Heintz.

An meine Notiz über die Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure hat Kolbe einige Bemerkungen angeschlossen, welche die Verschiedenheit unserer Auffassungen derselben darlegen sollen, die aber nur geeignet sind, mich in der Ueberzeugung zu befestigen, dass der Beweis für diese Verschiedenheit bis diesen Augenblick noch nicht geführt ist.

Kolbe basirt seinen vermeintlichen Beweis darauf, dass er das Vorhandensein des Aciglycolyls leugnet, indem er der Meinung ist, ich behauptete seine Existenz. Dies ist ein Missverständniss, welchem er sich leicht hätte entziehen können, wenn er bei der Beurtheilung meiner Aufstellungen berücksichtigt hätte, was ich in einem Aufsatze,

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1860, S. 674.



den er in diesem Journal 2, 386 citirt, also gelesen hat, über den Begriff Radical sage.

Es sei mir gestattet, die betreffende Stelle (Ann. Chem. Pharm. 147, 189) wörtlich zu wiederholen. Es heisst dort, dass sie (die Radicale)

„nur noch festgehalten werden als Combinationen  
„von Atomen, welche ohne Zerfall durch eine Reihe  
„von Verbindungen hindurch gehen können, ähnlich  
„wie die Elemente selbst, in welchen also die Atome  
„für gewisse Umsetzungen unter einander fester ge-  
„bunden erscheinen, als mit den weiterhin sich mit  
„ihnen verbindenden Atomen. Ganz abgesehen von  
„der Bequemlichkeit, welche die Radicale bei graphi-  
„scher Darstellung so mancher Umsetzungen, bei  
„denen die Constitutionsformeln nicht erforderlich  
„sind, darbieten, haben sie also wirklich einen Sinn,  
„und zwar, um es zu wiederholen, den, dass sie aus-  
„drücken, welche Atome in gewissen Verbindungen  
„bei gewissen Umsetzungen einen festeren Zu-  
„sammenhalt zeigen.“

Das „Vorhandensein eines Aciglycolyls“ (3, 73) braucht also Kolbe mir gegenüber nicht zu bestreiten. Der Ausdruck Aciglycolyl dient mir, gleichwie die Radicalnamen Methyl, Aethyl, Methoxyl etc., die auch Kolbe gelten lässt, nur dazu, einen Atomecomplex zu bezeichnen, der von gleicher Zusammensetzung und gleicher Anordnung der Atome in einer Reihe von chemischen Verbindungen wiederkehrt.

Kolbe dagegen betrachtet offenbar die Radicale innerhalb der chemischen Verbindungen als wirklich existirend, sonst hätte es keinen Sinn, das Vorhandensein eines einzelnen zu bestreiten, welches nach der obigen Begriffsbestimmung sonder Zweifel als Radical angesehen werden kann, sonst würde ihm nicht Methyl etwas anderes sein, als Methylen plus Wasserstoff (3, 73).

Einen anderen Grund gegen die Gleichheit unserer Ansichten von der Constitution der genannten Säuren, als

den erwähnten, kann ich in den „Bemerkungen“ Kolbe's durchaus nicht finden.

Habe ich also bewiesen, dass schon lange meine Ansicht über diesen Punkt die gleiche ist, so wird der Schluss hin-fällig, den Kolbe zieht, mit anderen Worten, es fehlt in seinen „Bemerkungen“ der Beweis der Verschiedenheit unserer Auffassungen von der Constitution der erwähnten Säuren.

Allerdings ergibt obige Betrachtung nun doch einen Unterschied unserer Auffassung derselben, der aber ganz wo anders zu suchen ist, als Kolbe ihn findet, und der sich nicht auf die genannten Säuren beschränkt, sondern alle Substanzen in sich schliesst, in denen wir Radicale anzunehmen gewohnt sind. Es ist dies ein principieller Unterschied<sup>1)</sup>, der erst in Abzug gebracht werden muss,

<sup>1)</sup> Obige Argumentation meines verehrten Freundes scheint mir einen Widerspruch zu enthalten. Heintz hält im ersten Satze und weiterhin seine Behauptung aufrecht, dass eine Verschiedenheit unserer Auffassungen nicht existire, und im letzten Satze spricht er aus, dass zwischen denselben doch ein Unterschied und zwar ein principieller bestehe. Je mehr ich Heintz's chemische Grundanschauungen bezüglich der Constitution chemischer Verbindungen aus seinen Entgegnungen kennen lerne, wenn schon mir Manches darin immer noch unklar ist, desto mehr wird mir verständlich, worin die principielle Verschiedenheit unserer Auffassungen besteht. Wir legen eben ganz verschiedene Maassstäbe an, und darum eben gehen auch unsere Ansichten über die Constitution der Diglycolsäure etc. aus einander.

Wenn ich Heintz recht verstehe, so sind ihm Methyl, Aethyl, Aciglycolyl etc. ideale fingirte Bequemlichkeitsgrössen, für mich dagegen sind solche Radicale (nicht das Aciglycolyl) reelle Grössen, und eben weil ich bei den Untersuchungen über die Constitution der chemischen Verbindungen darauf ausgehe, die factischen Radicale in den Verbindungen, und die Rolle, welche sie darin spielen, zu erforschen, weil ich überhaupt nur mit reellen Grössen dieser Art zu rechnen gewohnt bin, muss ich die Annahme eines Aciglycolyls in der Diglycolsäure als blosser Fiction verwerfen.

Man könnte gegen die wirkliche Existenz des Methyls und ähnlicher Radicale in chemischen Verbindungen vielleicht die Einwendung machen, dass wir das Radical Methyl nicht kennen. Aber dasselbe gilt ja auch vom Radical Wasserstoff. Wir kennen nur das Molekül Wasserstoff und Methyl, d. i. das Product der Vereinigung zweier Atome von jedem derselben.

wenn es möglich werden soll, zu beurtheilen, ob unsere Ansichten über die Constitution einzelner chemischer Verbindungen harmoniren oder nicht.

Halle, den 1. März 1871.

## Ueber die chemische Constitution der Diglycol- säure und der Glycolamidsäuren;

von

Ad. Claus.

In dem letzten Hefte des vorjährigen Bandes (2) dieses Journals findet sich S. 386 ein Aufsatz Kolbe's, in welchem derselbe über den oben genannten Gegenstand Anschauungen entwickelt, die mit meinen vor 4 und 5 Jahren über das gleiche Thema veröffentlichten Ansichten auf das Vollkommenste übereinstimmen. — Wenn ich nun einerseits meine Freude darüber, dass meine damaligen Betrachtungen durch diese Mittheilung Kolbe's eine bedeutsame Bestätigung finden, nicht verschweigen will, so muss ich doch andererseits um so mehr bedauern, dass meine früheren Publicationen, da sie nur in den Berichten der hiesigen

Kein Chemiker wird darum, weil wir das Radical Wasserstoff nicht dargestellt haben, die Existenz der einfachen Wasserstoffatome in den chemischen Verbindungen in Abrede stellen, und mit demselben Rechte glaube ich den Atomcomplex Methyl als wirklich existirendes Radical in der Essigsäure etc. annehmen zu dürfen.

Wenn morgen die gar nicht unmögliche Entdeckung gemacht werden würde, dass der Wasserstoff gleich dem Methyl ein aus zwei Elementen zusammengesetzter Stoff sei, so würde das die Annahme von einem wirklich existirenden Methylradical in den betreffenden Methylverbindungen gar nicht alteriren, wogegen eine solche Entdeckung denjenigen Chemikern, welche die zusammengesetzten Radicale als factische selbstständig fungirende Grössen in den chemischen Verbindungen nicht anerkennen, Gelegenheit zur Erfindung zahlreicher neuer Bequemlichkeitsreste geben würde.

Ich erachte hiermit die Discussion über die Constitution der Diglycolsäure für geschlossen.

(H. K.)

naturforschenden Gesellschaft erschienen<sup>1)</sup>), zu keinem all-gemeinern Bekanntwerden gelangt sind. Ich fühle mich daher veranlasst, dieselben, wenigstens soweit sie den obigen Gegenstand betreffen, hier nochmals kurz zu erörtern und hoffe, dass ihrer Aufnahme von Seiten der Redaction dieser Annalen um so weniger eine Beausandung entgegentreten wird, als gerade von ihr dieses Thema neuerdings wieder zur Sprache gebracht ist. —

Was zunächst die damals von mir entwickelte Ansicht über die Constitution der Diglycolsäure anbetrifft, so scheint Kolbe nur die von mir aufgestellte Structurformel, die in seiner Abhandlung (l. c. 387) erwähnt ist, und auch diese nur aus einer Erwiderung Heintz's auf eine meiner Arbeiten bekannt zu sein. Und damit erkläre ich es mir denn auch, dass Kolbe dieselbe nicht weiter besprochen hat. Denn wären Kolbe meine ausführlichen Arbeiten zu Händen gekommen, so hätte er daraus ersehen, dass ich meine Anschauungen über die rationelle Zusammensetzung der Diglycolsäure nicht nur „durch diese Formel ausgedrückt, sondern auch durch Worte deutlich ausgesprochen habe“, und zwar wenn auch nicht gerade durch dieselben Worte, wie er, so doch in absolut dem nämlichen Sinne.

Genau, wie Kolbe, betrachte ich die Chloroessigsäure als Essigsäure, in welcher in der Gruppe  $\text{CH}_3$  für ein Wasserstoffatom ein Chloratom eingetreten ist, — die Glycolsäure als Chloressigsäure, in welche an die Stelle des Chloratoms die einwerthig wirkende Gruppe (OH) eingeführt ist u. s. w., und meine und Kolbe's Formeln

<sup>1)</sup> Ich würde die auf vorliegenden Gegenstand bezüglichen Publicationen des Hrn. Prof. Claus sicherlich berücksichtigt und citirt haben, wenn dieselben mir bekannt gewesen wären. — Ich nehme von diesem Falle Veranlassung, den gewiss allgemein getheilten Wunsch auszusprechen, dass die Chemiker sich nicht darauf beschränken möchten, die Resultate ihrer Untersuchungen in die Berichte der naturforschenden Gesellschaften und der Academien zu vergraben, welche meist geringe Verbreitung haben, sondern dieselben gleichzeitig immer auch in den Fachjournalen zu veröffentlichen. (H. K.)

## der Diglycolsäure und der Glycolamidsäuren. 125

bedürfen wohl keines weiteren Commentars, um zu zeigen, dass ihnen die gleiche Anschauung zu Grunde liegt.

Wie nun Kolbe von der Chloressigsäure ausgeht und, um von ihr die Diglycolsäure abzuleiten, sagt: „dass ein zweiwerthiges Atom, wie Sauerstoff, 2 At. Chlor in 2 Mol. Chloressigsäure vertreten und damit den ganzen Atomcomplex der 2 Mol. Essigsäure zusammenhalten könne“, so ging ich theils von der Glycolsäure, theils von der Chloressigsäure aus und zwar, um nur eine Stelle zu citiren, mit den Worten (vgl. Ber. der naturf. Ges. in Freiburg, 4, 435, 1866): „Es können 2 Mol. Glycolsäure so zusammentretend gedacht werden, dass die beiden alkoholischen Hydroxyle die Aetherificirung bewirken, gerade so wie 2 Mol. Alkohol zur Bildung von gewöhnlichem Aether zusammentreten . . . und wirklich lässt sich kaum ein Zweifel daran hegen, dass die so entstehende zweibasische Säure in der von Heintz entdeckten Diglycolsäure bekannt ist . . . den 2 Mol. Chloressigsäure werden die beiden Chloratome durch Natron entzogen und an deren Stelle tritt ein Sauerstoffatom, welches je eine Kohlenstoffaffinität der beiden Moleküle sättigend den Zusammenhalt der zwei Kohlenstoffkerne bewirkt.“

Noch mehr wird wohl die Uebereinstimmung in den Worten überraschen, mit welchen jetzt Kolbe und früher ich unsere Ansichten von der Constitution der Glycolamidsäuren ausgedrückt haben. Ich sagte (l. c. 445): „In dem Glycocoll ist die in der Chloressigsäure durch Chlor, in der Glycolsäure durch Hydroxyl gebundene Kohlenstoffaffinität mit einer Affinität eines Stickstoffatoms verbunden, dessen zwei andere Affinitäten durch zwei Wasserstoffaffinitäten gesättigt sind. . . . In der Diglycolamidsäure ist nur eine Affinität des Stickstoffatoms mit Wasserstoff gesättigt, während durch die in der Chloressigsäure von Chlor gebundenen Kohlenstoffaffinitäten zweier Moleküle den beiden anderen Stickstoffaffinitäten genügt ist,

in der Triglycolamidsäure endlich ist auf die letztere Weise allen drei Affinitäten des Stickstoffatoms genügt.“ — „Ob man statt dessen sagen will, es sei der Rest  $(\text{NH}_2)$  für ein Wasserstoff in 1 Mol. Essigsäure, der Rest  $(\text{NH})$  für zwei Wasserstoff zweier Mol. Essigsäure, endlich der Rest  $(\text{N})$  für drei Wasserstoff dreier Mol. Essigsäure substituirt zu denken, halte ich für sehr gleichgültig.“ — Dem gegenüber fasst Kolbe seine Ansicht in folgende Worte: „Die Diglycolamidsäure ist Diessigsäure, worin das zweiwerthige Radical  $(\text{NH})$  dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in der Diglycolsäure, die Triglycolamidsäure ist Nitrilo-Triessigsäure, nämlich dasjenige Derivat von 3 Mol. Essigsäure, welches an Stelle von je 1 At. Wasserstoff der drei Methylatome derselben je ein Drittheil des dreiwertigen Stickstoffatoms als sie zusammenbindende substituierende Grösse enthält.“

Wie vollständig unsere Ansichten Kolbe und mich übrigens auch zu denselben Schlussfolgerungen geführt haben, geht weiter daraus hervor, dass ich die von Kolbe jetzt ausgesprochene Ansicht über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diglycolsäure in derselben Weise auch schon in meiner frühesten Arbeit über diesen Gegenstand (l. c. 221) ausgesprochen habe: dass nämlich nicht direct bei dieser Reaction Essigsäure neben Glycolsäure gebildet werde, sondern dass die letztere erst aus einem secundären Process von anfangs entstandener Jodessigsäure hervorgehe (vgl. auch S. 443).

Ich kann die vorstehende Notiz nicht schliessen, ohne ausdrücklich hervorzuheben, dass ich mit derselben durchaus nicht die Absicht verbinde, in irgend einer Weise einen Prioritätsanspruch geltend zu machen. — Diese Absicht muss mir um so ferner liegen, als manche meiner im Jahre 1866 publicirten Anschauungen auch schon früher von anderen Chemikern, im Einzelnen wenigstens, angedeutet waren. So hatte namentlich Erlenmeyer schon im Jahre 1862 (vgl. Zeitschr. Chem. 4, 337) die besprochene

Ansicht über die Constitution der Diglycolsäure entwickelt. — Ich wollte hier nur die Gelegenheit ergreifen, um an einem Beispiel, in welchem von Kolbe und mir zu verschiedenen Zeiten und ganz unabhängig von einander dieselbe Idee fast mit den gleichen Worten ausgesprochen ist, zu zeigen, dass zwischen der Richtung derjenigen Chemiker, welche auf die Atomigkeitslehre basirend Structurformeln, welche bis auf die Bindung der Atome eingehen, zu entwickeln suchten und den Anschauungen Kolbe's kein so wesentlicher Unterschied besteht, wie man dieses so oft angenommen findet.

Freiburg, d. 28. Febr. 1871.

---

## Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome;

von

H. Kolbe.

Am Schluss der vorstehenden Abhandlung hat Claus die Meinung ausgesprochen, dass meine Vorstellungen über die Constitution der chemischen Verbindungen nicht wesentlich verschieden seien von den Ansichten derjenigen Chemiker, welche auf die Atomigkeitslehre basirend Structurformeln entwickeln, die bis auf die Bindung der einzelnen Atome eingehen.

Ich bin entgegengesetzter Meinung, und habe zunächst berichtigend zu bemerken, dass auch ich auf der Atomigkeitslehre fusse, ich glaube sogar behaupten zu dürfen, dass nächst Frankland, dem wir eigentlich die Atomigkeitslehre verdanken, wenn er auch nicht gerade diesen Ausdruck gebraucht hat, ich es gewesen bin, der auf dieser Grundlage, aus der früheren Hypothese der gepaarten Radicale heraus, zuerst die Ideen über die chemische Constitution der fetten Säuren, Alkohole, Aldehyde etc. entwickelt habe, welche später von den Chemikern

stillschweigend adoptirt, und weiterhin durch die Structurformeln resp. die denselben zu Grunde liegenden Vorstellungen, meiner Ansicht nach, — es möge mir das Wort nicht übel genommen werden — corruptirt sind.

Nach meiner Auffassung gleicht die Constitution einer chemischen Verbindung derjenigen eines gut organisirten constitutionellen Staates mit einem Oberhaupte und mehreren ihm näher oder entfernter stehenden untergeordneten Gliedern, welche so organisirt sind, dass darin an Stelle des einzelnen Individuums eine aus verschiedenen Individuen bestehende Gruppe von gleichem Range fungiren kann. Als Beispiel mögen die Homologen des Methylalkohols dienen.

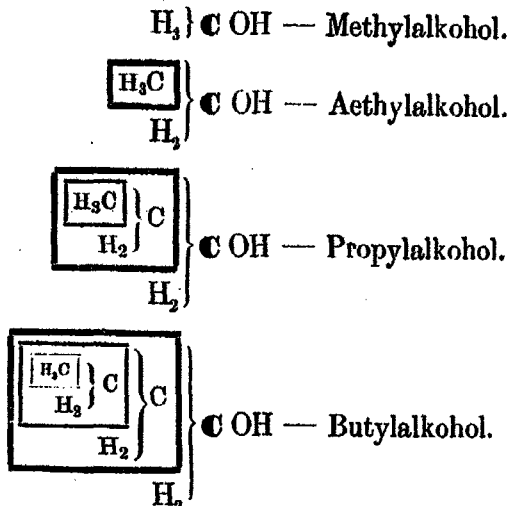
Von den zwei Kohlenstoffatomen des Aethylalkohols steht das eine im Range über den anderen, und fungirt, um in dem Vergleiche fortzufahren, als Oberhaupt der Verbindung. Es ist dies dasselbe Kohlenstoffatom, welchem im Methylalkohol die vier Glieder H, H, H und OH unterstellt sind. Wenn überhaupt darüber ein Zweifel sein kann, dass im Aethylalkohol das zweite Kohlenstoffatom für die ganze Verbindung eine ganz andere und zwar untergeordnetere Bedeutung hat, als jenes dominirende erste Kohlenstoffatom, so braucht man nur zu bedenken, dass wenn das zweite Kohlenstoffatom in Gemeinschaft mit 3 At. Wasserstoff als Methyl an Stelle von 1 At. Wasserstoff in jenen Methylalkohol substituierend eingetreten ist, der chemische Charakter dieses letzteren dadurch wenig alterirt wird, dass mithin jenes zweite Kohlenstoffatom für das Bestehen einer Verbindung von den Eigenschaften des Alkohols nicht nothwendig, das erstere dominirende Kohlenstoffatom dagegen unentbehrlich ist. Selbstverständlich spielt im Propylalkohol das dritte Kohlenstoffatom, welches mit 3 At. Wasserstoff als Methyl in das Methyl des Aethylradicals für 1 At. Wasserstoff sich einfügt, eine noch untergeordnetere Rolle.

Um diese Einschachtelungen von Methyl an Stelle von Wasserstoff, und zugleich den verschiedenen Rang der einzelnen Glieder im Aethylalkohol, Propylalkohol und Butyl-



und die Lehre von der Bindung der Atome. 129

alkohol symbolisch auszudrücken, wähle ich beispielsweise folgende Formeln, in denen der Rang der einzelnen Grössen durch die Umrahmung, wie auch durch verschiedene Grösse der Schrift bezeichnet ist.



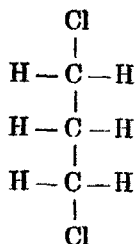
Wem das Methyl des Aethylalkohols als wirklich existirendes Substitut von 1 At. Wasserstoff gilt, der muss, meine ich, mit mir weiter daraus folgern, dass nicht der Kohlenstoff dieses Methyls direct an dem anderen Kohlenstoffatom des Aethylalkohols hängt, sondern dass die Methylgruppe als einheitliches Ganzes (natürlich in Folge ihrer Zusammensetzung einwerthig) mit dem Hauptkohlenstoffatom des Alkohols ebenso verbunden zu denken ist, wie das einfache Wasserstoffatom, dessen Stelle es vertritt.

Diejenigen Chemiker, welche bis auf die Bindung der einzelnen Atome eingehende Structurformeln schreiben, statuiren, falls ich recht unterrichtet bin, und wie auch in ihren Structurformeln ausgesprochen liegt, keine Rangunterschiede der gleichnamigen Bestandtheile einer Verbindung; deshalb müssen ihnen manche einfache Zusammensetzungs-Verhältnisse unverständlich bleiben. Ein Beispiel möge diese Behauptung erläutern.

Es wird, wenn man darauf ausgeht, nicht schwer sein, ein Propylchlorid darzustellen, in dessen untergeordnetem Methylatom noch 1 At. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, also von der empirischen Zusammensetzung:  $C_3H_6Cl_2$ , eine Verbindung, deren rationelle Zusammensetzung ich

durch die Formel:  $\left. \begin{array}{l} H_2 \\ Cl \end{array} \right\} C \left\{ \begin{array}{l} C \\ H_2 \end{array} \right\} C \left\{ \begin{array}{l} C \\ H_2 \end{array} \right\} C Cl$  ausdrücken würde.

Ungewohnt mit Strukturformeln zu operiren, glaube ich doch nicht zu irren, wenn ich meine, dass die Strukturchemiker die Zusammensetzung dieser Verbindung durch folgendes Schema veranschaulichen:



In diesem Schema unterscheidet sich das untere der drei Kohlenstoffatome durch Nichts von dem oberen, und man könnte daher glauben, dass die mit diesen beiden Kohlenstoffatomen in unmittelbarer Verbindung gedachten beiden Chloratome gleiche Bedeutung, gleiche Functionen haben, dass mithin das eine Chlor eben so leicht wie das andere etwa durch Hydroxyl sich müsse ersetzen lassen.

Wenn nun jenes gechlorte Propylchlorid auch noch nicht dargestellt ist, so kann man doch mit Gewissheit behaupten, dass dasselbe beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge (analog dem gechlorten Propionsäurechlorid) nur ein Atom Chlor mit Hydroxyl vertauschen wird, und dass das andere unangegriffen bleibt, dass mithin ein gechlorter Propylalkohol resultirt.

Die Strukturformel reicht also in diesem wie in anderen Fällen nicht aus, um dem Leser die Zusammensetzungsweise und Natur der Verbindung deutlich zu machen, wie

denn überhaupt die Structurformel, welche nichts aussagt von dem dominirenden Haupte in der chemischen Verbindung, einem Satze gleicht, dem das Subject fehlt.

Auf die Gefahr hin, damit anzustossen, oder Missfallen zu erregen, will ich hier mein Urtheil über die neuere Lehre von der Bindung der Elemente, wie sie sich in den Structurformeln abspiegelt, offen aussprechen.

Die Geschichte der theoretischen Chemie während der letzten 30 Jahre hat gelehrt, dass, so oft man die Lehre von dem wirklichen Vorhandensein zusammengesetzter Radicale in den organischen Verbindungen verlassen hat, man jedesmal auf Abwege gerathen ist: so Gerhard, als er die Bestrebungen Anderer, über die chemische Constitution der Verbindungen überhaupt sich Rechenschaft zu geben, verhöhnte und den crassesten Empirismus predigte, sodann kurze Zeit hernach derselbe, als er seinen Irrthum gewahr wurde, aber ihn weder eingestehen, noch auch zur Radicaltheorie zurückkehren mochte, und in der Typentheorie den Chemikern ein unfruchtbares Schema zur nackten Gruppierung der Verbindungen darbot, neuerdings die Chemiker, welche die wirkliche Existenz zusammengesetzter Radicale in den organischen Verbindungen und deren verschiedene Functionen in denselben verleugnend sich begnügen, die Bindung der elementaren Atome nach ihren Valenzen zu erklären, und symmetrisch gebaute Structurformeln zu schreiben.

Wenn ich diese neuere Art, die Constitution oder Structur der chemischen Verbindungen zu erklären, einen Irrweg nenne, so bin ich darauf gefasst, dass mir entgegenget wird, die grosse Mehrzahl der Chemiker folge ja eben dieser Richtung, und es sei doch wohl nicht anzunehmen, dass diese Alle einen Irrweg einschlagen. Diese Argumentation ist indessen hinfällig. Ich erinnere daran, dass vor nicht gar langer Zeit — noch sind seitdem nicht 10 Jahre verflossen —, die ganz grosse Mehrzahl der Chemiker der Typentheorie huldigte, und dass ich damals

fast allein dieselbe bekämpfend<sup>1)</sup> die jetzt wohl allgemein getheilte Ansicht verfocht, dass die Chemie höhere wissenschaftliche Ziele zu erstreben habe, als die Typentheorie mit ihrem Classifications-Formular ermöglichte.

Ich erblicke mich gegenwärtig wieder in der nämlichen Lage wie damals. Fast allein bekämpfe ich die Lehre von der Bindung der Atome in dem Sinne, wie sie sich in den Structurformeln ausspricht, und ich hege die feste Ueberzeugung, dass wie heute fast Niemand mehr von Typen und Typentheorie als überwundenem Standpunkte spricht, man in wenigen Jahren allgemein auch einsehen gelernt haben wird, dass bei Untersuchung der chemischen Constitution der organischen Verbindung mehr zu leisten ist, als hübsche Structurformeln zu bilden.

Ich erachte es immer als ein bedenkliches und verdächtiges Zeichen für eine Lehre, wenn dieselbe schwierige Fragen so leicht beantwortet, dass ganz junge unerfahrene Chemiker darüber mitreden und aburtheilen können. Das eben war es, was seiner Zeit der Typentheorie unter den ganz jungen Chemikern enthusiastische Freunde erwarb, denn es bedurfte nur weniger Sachkenntniss, um die Verbindungen zu formuliren und gehörig zu classificiren, und das ist es auch jetzt wieder, was der einseitigen Lehre von der Bindung der Atome so schnell Eingang verschafft.

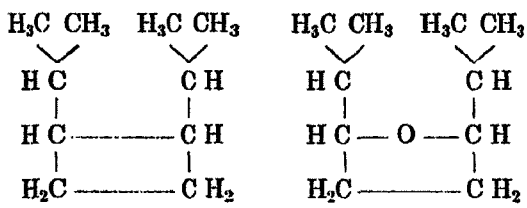
Wie leicht es die Bindungslehre macht, die chemische Constitution complicirt zusammengesetzter Verbindungen, selbst solcher, die noch sehr wenig studirt sind, durch Structurformeln zu interpretiren, dafür entnehme ich unter hundert andern Beispielen den Beweis einer Abhandlung

---

<sup>1)</sup> Ich finde hie und da die Meinung ausgesprochen, ich habe die Principien der Typentheorie ebenfalls adoptirt gehabt. Dieser Irrthum ist vielleicht dadurch entstanden, dass ich von den vier Typen jener Typentheorie den einen, nämlich das Ammoniak als realen Typus anerkannt oder vielmehr noch früher, ehe Gerhardt seine Theorie aufstellte, nach Hofmann und auf Grund seiner Entdeckungen als die typische Grundlage aller organischer Ammoniake angesehen habe.

aus dem eben erschienenen Februarheft der Annalen der Chemie (Bd. 157), wovon Seite 206 zufällig gerade vor mir aufgeschlagen liegt. Ein junger Chemiker, von dem meines Wissens chemische Untersuchungen nicht weiter vorliegen, beginnt seine wissenschaftlichen Leistungen mit „Studien über die Constitution des Diamylens“, und proponirt für dasselbe wie auch für ein von ihm dargestelltes Oxydationsproduct von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O$ , trotzdem dass über die chemische Natur dieses Körpers so gut wie Nichts bekannt ist, elegante Structurformeln, welche den Leser mit Staunen erfüllen müssten über den tiefen Einblick, den die Bindungslehre in den chemischen Organismus jener Verbindungen zu thun ermöglicht, wenn derselbe nicht sogleich begriffe, dass das Alles nichts als glänzende Seifenblasen sind.

Ich lasse hier je eine der wahrhaft unbegreiflichen Structurformeln folgen, welche in jener Abhandlung S. 206 für das Diamylen und dessen Oxydationsproduct vorgeschlagen und discutirt sind:

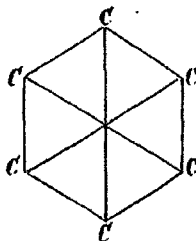


Formel für das Diamylen.

Formel für das Oxydationsproduct:  $C_{10}H_{20}O$ .

Es liegt mir durchaus fern, dem Verfasser jener Arbeit einen Vorwurf machen zu wollen, es ist wie gesagt Zufall, dass ich gerade diese Abhandlung herausgegriffen habe, um an einem Beispiele darzuthun, wie bestechend für junge Chemiker die Lehre von der Bindung der Atome sein muss, da sie auch Unerfahrene befähigt, subtile Fragen zu discutiren und darüber zu philosophiren. Der reifere Chemiker weiss und hat es hundert Mal selbst erfahren, dass die Natur sich ihre Geheimnisse so leicht nicht ablauschen lässt.

Eine grosse Schwäche der Lehre von der Bindung der Atome besteht noch darin, dass sie ihre Begründer und Anhänger, zumal wenn dieselben dabei noch den Satz aufrecht erhalten wissen wollen, dass jedes Element immer nur eine bestimmte Sättigungscapacität besitzt, zu mancherlei willkürlichen Annahmen nöthigt. Als solche erachte ich unter anderen die, dass im Benzol die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd mit je einer und mit je zwei Affinitäten an einander gekettet sein sollen. Viel plausibeler und weniger unwahrscheinlich würde mir, wenn ich überhaupt eine dieser Auffassungen gelten lassen könnte, die von Claus aufgestellte Hypothese sein, dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzols nach Art der in beistehendem Schema sich ausdrückenden Vorstellung



an einander gefesselt sind.

Nicht minder willkürlich und im hohen Grade unwahrscheinlich ist mir die Annahme, dass die beiden Sauerstoffatome der Chinone durch eine Valenz mit einander selbst verbunden seien, und daher zusammen gleich dem einfachen Sauerstoffatome als divalente Atomgruppe fungiren.

Wie kommt es, muss man hier fragen, dass bei den Oxydationsprocessen, wo Chinone entstehen, ein solches unter sich gebundenes divalentes Sauerstoffpaar und nicht wie bei der Oxydation anderer Körper ein einfaches Sauerstoffatom eintritt? und warum begegnen wir einem solchen Vorgange bei Oxydationen nicht häufiger?

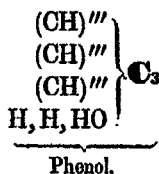
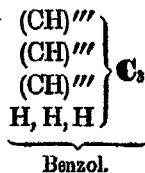
Würde man, wo zwei Sauerstoffatome denselben Werth haben und denselben Effect hervorbringen, wie eins von

beiden allein, nicht erwarten dürfen, dass das eine überschüssige Sauerstoffatom sich leicht abtrennen und so eine gleichfalls gesättigte Verbindung minus 1 At. Sauerstoff sich darstellen lasse?

Diese und ähnliche Fragen sind meines Erachtens gewichtig genug, um nach allen Seiten hin reiflich erwogen zu werden, ehe man sich zu der sehr gewagten Hypothese entschliesst, dass zwei Sauerstoffatome in Folge gegenseitiger Bindung (unnöthiger Weise) die Arbeit eines einzigen Sauerstoffatoms verrichten.

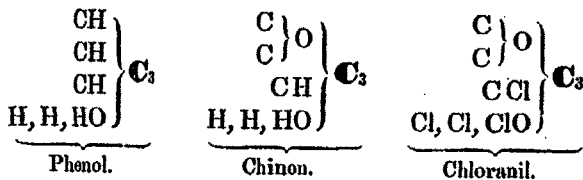
Ich bin hier auf den Einwand gefasst, dass eine andere einfachere Erklärung von der Constitution des Chinons nicht möglich sei. Es mag sein, dass die Bindungs- und Verkettungslehre keine bessere Interpretation zu geben vermag, ich selbst traue mir darüber kein Urtheil zu, aber ich meine, dass man von einem anderen Standpunkte aus die Constitution des Chinons sehr wohl interpretiren kann, ohne zu der gewagten Hypothese von der Divalenz zweier Sauerstoffatome Zuflucht zu nehmen.

In einer vor etwa zwei Jahren veröffentlichten Brochüre „über die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe“ habe ich die Hypothese aufgestellt, dass das Benzol eine den Triaminen ähnliche Constitution habe, nämlich ein Tricarbonyl sei, d. h. eine Verbindung von 3 At. Kohlenstoff mit 3 At. der dreiwertigen Gruppe (CH)''' und 3 At. Wasserstoff, und dass das Phenol an Stelle eines dieser drei Wasserstoffatome Hydroxyl enthalte, wie folgende Formeln verdeutlichen mögen:



Den noch nicht unmittelbar effectuirten Uebergang des Phenols in Chinon oder wenigstens die Beziehungen beider Verbindungen kann man einfach so auffassen, dass zwei

Atome Wasserstoff von zweien der dreierwerthigen Radicale (CH) durch 1 At. Sauerstoff ersetzt werden in ähnlicher Weise, wie 1 At. Sauerstoff in zwei Molekülen Essigsäure 2 At. Wasserstoff substituirt, wenn Diglycolsäure entsteht. Bei der soweit gleich verlaufenden Bildung des Chloranils werden die übrigen vier Wasserstoffatome des Phenols zu gleicher Zeit durch Chlor ersetzt. Folgende drei Formeln mögen das veranschaulichen:



Ich lasse es dahin gestellt sein, ob die eben ausgesprochene, durch vorstehende Formeln illustrierte Idee von der Constitution der betreffenden Verbindungen die richtige ist, ich wollte damit nur zeigen, dass man die Zusammensetzung der Chinone sehr wohl interpretiren kann, ohne zu der gewagten Annahme greifen zu müssen, dass darin die zwei Sauerstoffatome mit je einer Valenz an einander gekettet seien, und so den Werth von bloss einem Sauerstoffatom haben.

Mit obigen Auseinandersetzungen habe ich bezweckt, die Chemiker davon zu überzeugen, dass ich bei den Untersuchungen über die chemische Constitution der organischen Verbindungen von anderen Grundsätzen ausgehe, als die Chemiker, welche mit der Bindungslehre Structurformeln bauen, und dass zwischen beiden Auffassungen und Principien ein sehr wesentlicher Unterschied besteht.



## Ueber die vermeintliche Unfähigkeit des Kali zur Ultramarinbildung;

von

W. Stein.

C. G. Gmelin erwähnt zuerst, dass es ihm nicht gelungen sei Ultramarin zu erhalten, wenn er statt Natron Kali zur Darstellung verwendete. Ritter hat später die Angabe Gmelin's bestätigt. Für diese somit ausser Zweifel gestellte Thatsache würden sich auf Grund des S. 38 ff. von mir über die Constitution des Ultramarins Mitgetheilten mehrere Erklärungen a priori geben lassen, ich habe es jedoch vorgezogen, durch Versuche die richtige zu finden.

Zuerst wurde aus 1 Th. Meissner Thon mit 1,4 Th. kohlsaurem Kali (als dem Aequivalent für die gewöhnlich angewandte Natronmenge) eine Fritte bereitet. Dieselbe war milchweiss und stimmte im Aeussern mit der Natronfritte überein; liess also voraussetzen, dass ihr optisches Verhalten das Entstehen der blauen Farbe nicht verhindern werde.

Es kam nun darauf an, zu untersuchen, ob das Schwefelkalium unter den gleichen Bedingungen, wie das Schwefelnatrium, im Stande sei, aus der Thonerde Schwefelaluminium zu bilden. Zu dem Ende wurde 1 Th. eisenfreie Thonerde mit 6 Th. eisenfreiem kohlsaurem Kali und eben so viel Schwefel, über Kohlenfeuer sowohl als über dem Gasgebläse erhitzt. Die orangefarbige Fritte wurde, mit warmem Wasser aufgeweicht, auf ein Filter gebracht und der blaugrüne Rückstand kalt ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Ein Theil desselben wurde dann im Vacuum getrocknet, ein anderer Theil mit Wasser übergossen und in dem verstopften Trichter stehen gelassen. Nach 12 Stunden war der erstere an der am schnellsten getrockneten Oberfläche noch grünlich gefärbt, im Innern farblos. Der letztere war gleichfalls farblos und ein über den Trichter gelegtes, mit Bleilösung betupftes

Papier liess erkennen, dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt hatte. Dieser Versuch wurde mehrmals, u. A. auch mit Anwendung von oxalsaurem Kali anstatt des kohlensauren (um Eisen sicherer auszuschliessen), mit gleichem Erfolge wiederholt. Die beobachtete Farbe muss demnach derselben Ursache, welche bei Anwendung von Natron wirksam ist, nämlich der Bildung von Schwefelaluminium zugeschrieben werden.

Der folgende Versuch lässt darüber keinen Zweifel übrig. In einer Porcellanröhre wurden zwei Schiffchen von Porcellan auf Kohlenunterlage, wovon das eine mit der oben erwähnten milchweissen Kalifritte, das andere mit einer ebenso beschaffenen Natronfritte gefüllt war, bis zur hellen Rothgluth zwei Stunden lang im Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt und zuletzt bei Abschluss der Luft erkaltet gelassen. Nach Beendigung des Versuchs zeigten beide Proben ein sehr ähnliches Aussehen, sie waren sehr stark zusammengebacken, durch und durch schwarz, äusserlich glänzend und mit abgelagertem Kohlenstoff bedeckt. So ähnlich indessen ihr Aussehen, so verschieden war ihr Verhalten gegen Wasser. Die Natronfritte färbte letzteres weder kalt noch beim Erwärmen, wobei nur Spuren von Schwefelwasserstoff entwickelt wurden. Die Kalifritte dagegen färbte das Wasser schnell gelb und entwickelte beim Erwärmen lebhaft Schwefelwasserstoff. Es war also Schwefelaluminium und zwar in solcher Menge gebildet worden, dass es die Masse schwarz färbte. Sie erweichte dabei schneller und vollständiger als die Natronfritte und hinterliess endlich einen stellenweise farblosen, in der Hauptmasse aber schmutzig grünlichen Rückstand, während die Natronfritte ihre ursprüngliche Farbe unverändert behielt.

Dieser Versuch beweist nicht blos, dass das Kali sich gegenüber der Thonerde dem Natron gleich verhält, er zeigt auch, was für den vorliegenden Fall noch viel wichtiger ist, dass das Kalithonerdesilikat vom Wasser stark angegriffen wird und darum nicht fähig ist, das von ihm eingeschlossene Schwefelaluminium vor der Zersetzung zu

schützen. Da er indessen nicht unter den bei der Ultramarinbereitung obwaltenden Umständen angestellt war, so wurde auch noch 1 Th. Meissner Thon mit 2 Th. Schwefelnatrium innig gemengt und, wie ein gewöhnlicher Ultramarinsatz erhitzt. Die an einzelnen Stellen deutlich grün gefärbte Fritte wurde zur Hälfte mit Wasser, zur Hälfte mit Weingeist von 80 p.C. warm ausgewaschen. Von ersterer verblieb ein schon im feuchten Zustande ungefärbter Rückstand; der von der zweiten Hälfte war feucht blaugrün, verlor jedoch seine Farbe beim Trocknen in müssiger Wärme. Der Weingeist war aus dem Grunde angewendet worden, weil er das Schwefelaluminium weniger rasch zersetzt und es auf diese Weise möglich wurde zu constatiren, ob Ultramarin sich überhaupt gebildet hatte.

Das Verhalten des Kalithonerdesilikates im vorliegenden Falle stimmt mit den Erfahrungen überein, welche über die Hygroskopicität des Kaliwasserglases, sowie kalireicher Gläser überhaupt bekannt sind und es erklärt sich daraus das abweichende Verhalten des Kali bei der Ultramarinbereitung auf eine einfache Weise.

---

## Ueber die maassanalytische Bestimmung des Eisenoxyds mittelst Jodkalium.

von

Dr. A. Schwarzer in Tabor.

Nach der von Mohr in seinem Lehrbuche der analytischen Titrirmethode gegebenen Anleitung soll, um genaue Resultate zu erhalten, die Reduction des Eisenchlorids in einer hermetisch verschlossenen Flasche durch etwa halbstündige Digestion bei 50—60° mit Jodkalium vorgenommen werden.

Diese Digestion scheint jedoch selbst bei sehr extremen Verdünnungen, wenn zur Reduction ein genügender Ueberschuss von Jodkalium angewendet wird, überflüssig zu sein, wenn sie überhaupt nicht selbst die Richtigkeit

der Resultate beeinträchtigt. Zu letzterer Vermuthung giebt die Bemerkung in Fresenius' quantitativer Analyse Veranlassung, dass auch dieser Methode etwas abweichende Resultate erhalten werden, wenn die Verdünnung und der Gehalt an Salzsäure wesentlich abgeändert werden.

Die am Schlusse verzeichneten Versuchsergebnisse, welche ziemlich extreme Fälle, was Concentration und Säurezusatz betrifft, darstellen, wurden nach dem folgenden sehr einfachen und wenig Zeit in Anspruch nehmenden Verfahren erhalten. Es mag bemerkt werden, dass keine dieser Eisenbestimmungen mehr als 10 Minuten in Anspruch nahm. Die Eisenchloridlösung wird in einem Becherglas auf 25—30° angewärmt, und das Jodkalium in fester Form zugesetzt. Das Jodkalium bildet, sowie es sich löst, am Boden eine schwere Schicht, die sich deutlich von der übrigen Lösung scheidet, und die je nach der Concentration der Eisenlösung durch das ausgeschiedene Jod gelb bis rothbraun gefärbt ist. Wenn nun die ganze Flüssigkeitsmasse diesen Farbenton erlangt hat, was bei genügender Menge des Jodkaliums, und wenn man mit einem Glasstabe leicht umrührt, in sehr kurzer Zeit eintritt, so wird sogleich unterschwefligsaures Natron aus einer Bürette zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach gelb erscheint. Nun setzt man noch einige Tropfen Rhodankaliumlösung zu, wodurch sich die Probe, da das Eisenoxyd noch nicht vollständig reducirt ist, roth färbt, bald aber durch die fortschreitende Reduction blässer wird und nahezu die Färbung erlangt, welche sie vor dem Zusatze des Rhodankaliums hatte. Der Eintritt der ursprünglichen Färbung bezeichnet das Ende der Reduction. Sollte die Reduction in wenigen Minuten nicht eintreten, so befördert man sie durch Zusatz von Jodkalium und Umrühren, wodurch sie immer rasch bewirkt wird.

Nach beendeter Reduction wird der Probe etwas Stärkelösung zugesetzt, und mit unterschwefligsaurem Natron bis zur vollständigen Entfärbung austitriert. Die entfärbte Probe darf mit Rhodankalium keine merkliche Rothfärbung zeigen; gewöhnlich ist die Reduction so voll-

ständig, dass Rhodankalium nur eine sehr blasse, oft kaum wahrnehmbare röthliche Färbung bewirkt. Da die Reduction so vollständig gelingt, so kann offenbar in dieser Beziehung durch eine längere Digestion bei höherer Temperatur auch nicht mehr erreicht werden.

Bei wenig concentrirten Eisenlösungen, in welchen das ausgeschiedene Jod eine rein gelbe Färbung hervorbringt, welche von der rothen Färbung des Eisenrhodanids gut unterschieden werden kann, gestaltet sich das Verfahren noch einfacher. In diesem Falle wird die Probe vor dem Zusatze des Jodkaliums mit Rhodankalium roth gefärbt, dann das Jodkalium zugesetzt, der gelbe Ton der schweren unteren Jodkaliumschicht in's Auge gefasst, umgerührt und abgewartet, bis die ganze Flüssigkeit diesen gelben Ton angenommen hat; hierauf wird mit Stärkelösung blau gefärbt und mit unterschwefligsaurem Natron bis zur vollständigen Entfärbung austitriert.

Bei stärker concentrirten Eisenlösungen lässt sich dieses Verfahren nicht anwenden, da das Jod eine rothbraune Färbung erzeugt, die sich von jener des Eisenrhodanids nicht deutlich unterscheiden lässt, und da es bei einer concentrirten Jodlösung nicht räthlich ist mit der Titrirung bis zur vollständigen Reduction des Eisenoxydes abzuwarten, damit durch Verdunstung kein Jod verloren gehe. Deshalb ist in diesem Falle die besprochene Titrirung vorzunehmen.

Es wurde bemerkt, dass ein grösserer Zusatz von Jodkalium die Reduction befördert. Es scheint dies durch die Massenwirkung der aus dem Jodkalium freigemachten Jodwasserstoffsäure stattzufinden, denn es ist nichts Ungewöhnliches, dass Säuren bei verschiedenen Concentrationen mit verschiedener Energie — ja oft qualitativ verschieden chemisch wirken.

Durch das unterschwefligsaure Natron wird bekanntlich das ausgeschiedene Jod in Jodnatrium und, wenn eine stärkere, freie Säure zugegen ist, in Jodwasserstoffsäure umgewandelt. Bei der besprochenen Titrirung wird somit die grösste Menge des ausgeschiedenen Jods in Jodwasser-

## 142 Schwarzer: Ueber d. maassanalyt. Bestimmung etc.

stoffsäure umgesetzt, und dadurch für die Reduotion der letzten Antheile des Eisenchlorids verfügbar gemacht. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate, welche nach der oben beschriebenen Methode erhalten wurden.

Ein- procentige Eisenlösung.	Zu- gesetztes Wasser.	Zugesetzte Normal- Salzsäure.	Auf 1 Grm. Eisen ist Wasser enthalten.	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ Normal- lösung: $S_2O_5Na_2O$ .	Eisen berechnet in Grammen.	Eisen gefunden in Grammen.
Cc.	Cc.	Cc.				
10	unbest.	unbest.	unbest.	35,65	0,1	0,0998
10	unbest.	unbest.	unbest.	35,65	0,1	0,0998
11	40	keine	460	39,2	0,11	0,1098
15	100	20	900	53,6	0,15	0,1501
5	100	10	2300	17,9	0,05	0,0501
$\frac{1}{10}$ procentige Eisenlösung.				$\frac{1}{100}$ Normal- lösung.		
20	keines	unbest.	unbest.	71,4	0,02	0,01999
10	keines	keine	1000	35,55	0,01	0,00995
5	keines	5	2000	17,59	0,005	0,00502
5	10	keine	3000	17,8	0,005	0,00498
5	20	keine	5000	17,8	0,005	0,00498
10	50	10	7000	35	0,01	0,00980
5	100	keine	21000	17,65	0,005	0,00494
2,5	100	keine	41000	8,75	0,0025	0,00245

Die Eisenlösung wurde durch Auflösung von 1 Grm. feinen Eisendrahtes in Salzsäure und Oxydirung mit chlor-saurem Kali dargestellt. Die Lösung war nach Vertrei-bung des Chlors stark sauer — der in der Tabelle in der dritten Rubrik verzeichnete Salzsäure-Zusatz geschah zu der schon ursprünglich sauren Lösung. Der Kohlenstoff-gehalt des Eisendrahtes ist nicht in Anrechnung gebracht. Die Lösungen des unterschwefligsauren Natrons waren auf Jod gestellt; es sind somit die Resultate auch im System vollkommen richtig.

Aus der Tabelle ergibt sich, dass erst bei sehr be-deutenden Verdünnungen in den drei letzt angeführten Ver-suchen die Eisenmenge etwas zu klein gefunden wurde, indem da der Fehler 1,8—2 p.C. beträgt.

Es ist somit angezeigt, bei sehr geringer Conentra-tion der Eisenlösung dieselbe etwas abzudampfen. Die

## Griess: Ueber ein neues Phenylendiamin. 143

Concentration lässt sich aus der Farbe der Eisenlösung und aus der Natur der Probe oft beurtheilen, sollte man darüber jedoch ungewiss sein, so braucht man nur etwas von der Eisenlösung in einem Probirröhrchen mit Jodkalium zu versetzen, und die durch das ausgeschiedene Jod entstandene Färbung zu beachten. Ist diese Färbung blassgelb, so ist es angezeigt, die Probe etwas abzudampfen.

## Ueber ein neues Phenylendiamin;

von

Peter Griess.

Unterwirft man die beiden neuen, mit der Diamidobenzoësäure isomeren Diamidosäuren, welche ich vor einiger Zeit kurz beschrieben<sup>1)</sup> habe, der trockenen Destillation, so spalten sie sich gerade auf im Sinne folgender Gleichung:



Die neue Verbindung  $C_6H_5N_2$ , welche hierbei entsteht, ist eine Base; sie ist dieselbe, einerlei ob man die eine oder die andere der beiden neuen Diamidosäuren zum Versuche anwendet, ein Resultat, auf welches ich ursprünglich nicht vorbereitet war. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser; aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus in weissen, oder in der Regel etwas röthlich gefärbten, rechtwinklig vierseitigen Täfelchen oder Blättchen. Auch in Alkohol und Aether ist dieselbe, und zwar schon in der Kälte, sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei  $99^\circ$  zu einem etwas gelblich gefärbten Oele, welches bei  $252^\circ$  siedet.

Wie man sieht, hat diese neue Base dieselbe Zusammensetzung, wie die beiden von Hofmann entdeckten<sup>2)</sup> Phenylendiamine ( $C_6H_5N_2 = C_6H_4(NH_2)_2$ ); vergleicht man aber ihre oben angegebenen Eigenschaften mit denjenigen,

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 436.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1863, 421.

## 144 Griess: Ueber ein neues Phenylendiamin.

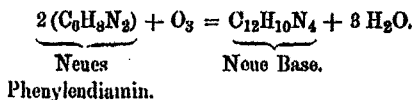
welche den Hofmann'schen Basen zukommen, so überzeugt man sich sofort, dass sie von den letzteren vollständig verschieden ist. Ich will hier nur die Schmelz- und Siedepunkte dieser drei Basen zum Vergleiche neben einander stellen.

	Schmelzpunkte.	Siedepunkte.
α) Phenylendiamin (Hofmann)	68	287
β) Phenylendiamin (Hofmann)	140	267
Neues Phenylendiamin	99	252

### Schwefelsaures Salz des neuen Phenylendiamines.

Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen. Zwischen Fliesspapier getrocknet hat es die Zusammensetzung  $C_6H_4(NH_2)_2, SH_2O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Das Krystallwasser entweicht, wenn man das Salz auf etwas über  $100^\circ$  erhitzt.

Platindoppelsalz. Man erhält es als einem aus braunrothen Nadelchen bestehenden Niederschlag, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt. — Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigt dieses neue Phenylendiamin gegen Eisenchlorid. Versetzt man nämlich eine nicht zu verdünnte salzsaure Lösung derselben mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid, so scheiden sich alsbald schöne rubinrothe Nadeln aus, welche das salzsaure Salz einer neuen Base sind. Man erhält diese letztere im freien Zustande, indem man das salzsaure Salz in kochender wässriger Lösung mit Ammoniak versetzt. So abgeschieden bildet sie hochgelbe mikroskopische Nadeln, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich sind. Ich habe Gründe, zu vermuthen, dass dieser Base die Formel  $C_{12}H_{10}N_4$  zukommt und dass dieselbe demnach im Sinne folgender Gleichung entsteht:





Ueber die Superjodide der Alkaloide;

VON

Dr. S. M. Jörgensen.

(Fortsetzung.)<sup>1)</sup>

II. Superjodide der Chinabasen.

Der braune Niederschlag, welchen die Chininsalze mit Jod in Jodkalium geben, lässt sich nur schwierig filtriren und gar nicht aus Weingeist umkrystallisiren. Bei dieser Behandlung erhält man nur schwarze theerähnliche Massen.

Methylchinintriiodid:  $C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3, J_3$ .

Jodmethylchinin wird sehr leicht nach Strecker's<sup>2)</sup> Methode dargestellt. Versetzt man die heisse weingeistige Lösung dieser Verbindung mit 2 At. Jod in weingeistiger Lösung, so bilden sich bei langsamem Erkalten sehr schöne, schwarze, diamantglänzende Nadeln des Triiodids. Sie werden mit kaltem verdünntem Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet. — Nach Hrn. Hjortdahl<sup>3)</sup> sind die Krystalle stark gestreift, dabei öfters geschraubt. Auf einen kleinen guten Krystall fand er  $\infty P$  das rhombische Prisma mit den Winkeln  $46^\circ 30'$  und  $134^\circ$ . Mit der Aethylverbindung isomorph. — || fast oder völlig undurchsichtig, + rothbraun. Schmilzt bei  $159-160^\circ$ .

1) 0,3925 Grm. gaben 0,2535 Grm. Chlorsilber.

2) 0,2545 " " 0,1525 " "

	Rechn.	1.	2.
$C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3$	339	47,08	
3 J	381	52,92	53,1 53,0
	720	100,00.	

Die Verbindung enthält unverändertes Methylchinin.

<sup>1)</sup> Vgl. [2] 2, 493—458.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 91, 164.

<sup>3)</sup> Oversigt over k. Dansko Vidensk. Selsk. Forh. 1869, Nr. 3, 139.  
Journ. f. prakt. Chemie [3] Bd. 8.

## 146 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Kocht man sie nämlich längere Zeit mit einer grossen Menge Wasser, so verliert sie nach und nach 2 At. Jod. Die zuletzt farblose Menge giebt beim Eindampfen sehr schöne, weisse, um Centra gruppirte Nadeln von Jodmethylchinin. Nach Umkrystallisation wurden diese mit Chlorsilber digerirt, das Filtrat mit Wasserstoffplatinchlorid gefällt und der blassorange Niederschlag bei 120° getrocknet.

0,2191 Grm. von diesem gaben 0,0576 Grm. oder 26,30 p.C. Platin (Rechn. 26,27).

Die Verbindung ist in Weingeist ziemlich leicht löslich. Die braune Lösung wird wie gewöhnlich von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff entfärbt, von Quecksilber ohne Ausscheidung. In kaltem und kochendem Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Trijodid unlöslich. Es scheint nicht durch Kochen mit starkem Ammon zersetzt zu werden, auch nicht von kalter Natronlauge; durch längeres Kochen mit letzterer wird es völlig zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Von verdünnten Säuren wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Dagegen wird es leicht und vollständig durch salpetersaure Silberlösung zersetzt, besonders beim schwachen Erwärmen.

Aethylchinintrijodid:  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ,  $C_2H_5$ ,  $J_3$ .

Durch die Darstellungsweise des Jodäthylchinins, welche Strecker (a. a. O.) angiebt, erhält man zwar diese Verbindung, doch dauert es mehrere Tage, bevor sie sich in etwas reichlicher Menge ausscheidet. Wird dagegen Chinin mit Weingeist und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren (oder einfacher in dickwandigen Sodawasserflaschen) 15 Minuten auf 100° erhitzt, so bildet die Verbindung sich sehr leicht. Der Weingeist und das Jodäthyl werden abdestillirt und der Rückstand in kochendem Wasser gelöst. Das Salz ist nach einer Umkrystallisation rein. Aus diesem wird das Superjodid ganz wie die Methylverbindung dargestellt. Sowohl in äusseren wie in optischen Eigenschaften

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 147

ist es dieser völlig ähnlich. Schmilzt bei 150—151°. — Nach Hjortdahl (a. a. O.) sind die rhombischen Prismen zuweilen horizontal gestreift. Es hat die Winkel 46° 54' (Mittel von 9 Messungen dreier Krystalle) und 138° 55' (Mittel von 5 Messungen zweier Krystalle).

- 1) 0,4023 Grm. gaben 0,2362 Grm. Chlorsilber.  
 2) 0,1752 „ „ 0,1031 „ „

	Rechn.	1.	2.
$C_{20}H_{24}N_2O_8$ , $C_2H_5$	353	48,09	
3 J	381	51,91	52,0 52,1
	734	100,00.	

Die Verbindung enthält unverändertes Aethylchinin.

Wird sie mit einer grossen Menge Wasser gekocht, so giebt sie Jod ab, gleichzeitig backt aber ein Theil zusammen und wird dann äusserst schwierig zersetzt. Auf dem Wasserbade dagegen erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen halbkugelförmige Krystallgruppen von Jodäthylchinin liefert. Aus diesen wurde auf die bei der Methylverbindung angegebene Weise das weissgelbe Platindoppelsalz dargestellt.

0,2366 Grm. gaben 0,0620 Grm. = 25,88 p.C. Platin (Rechn. 25,79).

Gegen Lösungs- und Reductionsmittel, gegen verdünnte Säuren und salpetersaures Silberoxyd, gegen kochendes starkes Ammon und kalte Natronlauge verhält dieses Trijodid sich genau wie die Methylverbindung. Beim Kochen mit Natron schmilzt es zuerst und löst sich dann zu einer farblosen Flüssigkeit.

Cinchonintrijodid:  $C_{20}H_{24}N_2O$ , H, J<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O.

Wenn man eine salzsaure Lösung von Cinchonin mit Jod in Jodkalium versetzt, so fällt der rothbraune Niederschlag nach und nach als schwarzer Theer zu Boden. Dieser mit kaltem Wasser gewaschen, in möglichst wenig kaltem Weingeist gelöst, giebt nach einigen Wochen Krystalle, deren Menge mit der Zeit zunimmt, die aber auf einem

14<sup>o</sup> Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

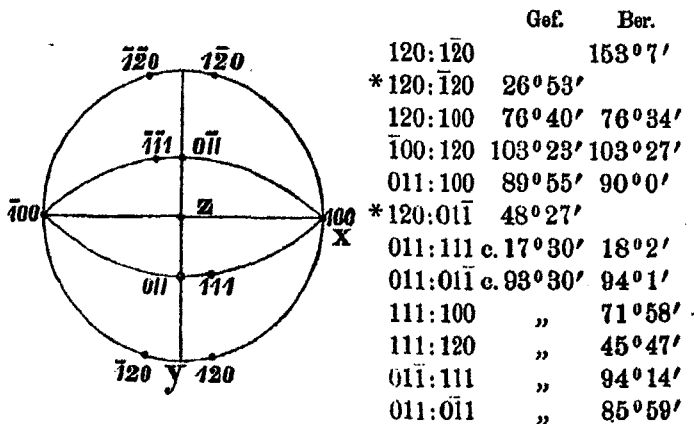
gewissen Punkte ohne nachweisbaren Grund wieder in einen schwarzen Theer verwandelt werden. Bei freiwilliger Oxydation einer wässrigen stark jodwasserstoffsäuren Lösung von Cinchonin bildet sich nur die theerähnliche Masse. Aus weingeistiger Lösung erhält man auf die letztere Weise zuweilen noch den schwarzen Theer, zuweilen aber auch sehr schöne, dunkelbraune, scharf ausgebildete Tafeln des Trijodids. Sehr leicht wird dieses erhalten durch freiwilliges Verdunsten einer völlig neutralen, weingeistigen Lösung von jodwasserstoffsäurem Cinchonin, mit einer weingeistigen Lösung von 2 At. Jod versetzt. So bilden sich schöne grosse, braune Krystalle, augenscheinlich identisch mit den durch freiwillige Oxydation gebildeten, über deren Form Hr. Dr. Topsøe mir freundlichst Folgendes mitgetheilt hat.

„Die Krystalle sind rhombisch, tafelförmig und zeigen die sphenoide Hemiedrie.

Beobachtete Formen: das Brachypinakoid, welches durch seine bedeutende Entwicklung den Krystallen ihren tafelförmigen Habitus mittheilt, ein Makrodoma, ein Makroprisma und eine Hemipyramide:

$$(100) \cdot (011) \cdot (120) \cdot x(111)$$

$$a : b : c = 1 : 0,4777 : 0,4458$$



Die Krystalle sind ausserordentlich spröde und zeigen keine Spur von bestimmter Spaltung.“

Versetzt man die lauwarmer weingeistige Lösung mit Wasser bis zur stetigen Trübung, so bilden sich beim Stehen sehr schöne, braune, diamantglänzende, rhombische Blätter mit den Winkeln  $93^{\circ} 30'$  und  $86^{\circ} 30'$ . || lichtbraun, + dunkelbraun (indem die längere Diagonale als Längensaxe betrachtet wird). In derselben Form erhält man die Verbindung, wenn man Cinchonin in heissem Weingeist löst, mit Salzsäure oder mit Essigsäure neutralisirt oder übersättigt, eine wässrige Lösung von Jod in Jodkalium zufügt und jetzt die lauwarmer Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung vorsichtig versetzt. In dieser Form ist die Bildung der Verbindung sogar ein ausgezeichnetes Reagens auf Cinchonin; denn sowohl Chinin wie Chinidin und Cinchonidin (Pasteur) geben, in dieser Weise behandelt, nur schwarze theerähnliche Massen. Die Verbindung schmilzt bei  $90^{\circ}$  bis  $92^{\circ}$ .<sup>1)</sup>

- 1) 0,5269 Grm. gaben 0,5205 Grm. Jodsilber, welche durch Glühen in einem Chlorstrom in 0,3178 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden.
- 2) 0,5402 Grm. gaben 0,3270 Grm. Chlorsilber.<sup>2)</sup>
- 3) 0,3952 Grm. gaben 0,4924 Grm. Kohlensäure und 0,1430 Grm. Wasser.
- 4) 1,250 Grm. wurden in einer U-förmigen Röhre auf  $100^{\circ}$  erhitzt, indem ein trockener Luftstrom darüber geleitet wurde, die Dämpfe wurden über glühendes metallisches Silber geleitet, um das sehr spärlich auftretende Jod zu erhalten und das entwickelte Wasser im Chlorcalciumrohre gewogen. Man erhielt 0,0274 Grm. Wasser.
- 5) 1,195 Grm. gaben in derselben Weise 0,024 Grm. Wasser.

<sup>1)</sup> Ein zäher Zwischenzustand macht diese wie andere Schmelzpunktbestimmungen der Superjodide ein wenig unsicher.

<sup>2)</sup> Die Bestimmungen fallen am genauesten aus, wenn man die weingeistige Lösung mit Zink und Ammon reducirt, dann vom Zink filtrirt, die mit Wasser versetzte Lösung eindampft, um den Weingeist und Ueberschuss von Ammoniak zu verjagen, vom ausgeschiedenen Cinchonin filtrirt und jetzt erst mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure versetzt.

# 150 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

	Rechn. 1 u. 3. 2.			
$C_{30}$	240	33,90	34,0	
$H_{37}$	27	3,81	4,0	
$N_2$	28	3,96		
$O_3$	32	4,52		
$J_3$	381	53,81	53,3	53,6
		708	100,00.	

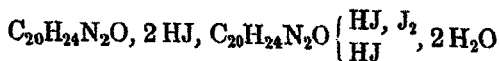
$H_2O$  Rechn.: 2,54. Gef. 4) 2,2. 5) 2,0.

Dass die Wasserbestimmung zu klein ausfällt, liegt wahrscheinlich darin, dass die Verbindung, indem sie Wasser verliert, schmilzt, und dass es schwierig gelingt, alles Wasser aus der geschmolzenen Masse auszutreiben.

Die zwei Drittel des Jods sind loser gebunden.

0,4580 Grm. wurden in Weingeist gelöst. Die Lösung wurde durch 18,00 Cc.  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsauren Natrons entfärbt. Dieses entspricht 36,0 p.C. Jod (Rechn. 35,88).

Die vollständige Entfärbung ist sehr deutlich. Ein Tropfen  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung färbt die Flüssigkeit gelb. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron von dem genannten Gehalt zersetzt erst in der Hitze die trockene Verbindung; gleichzeitig backt letztere aber theilweise zusammen und wird schwierig weiter angegriffen. Der genannte Versuch ist nicht ohne Interesse, weil eine Verbindung



fast genau dieselbe procentische Zusammensetzung haben würde. Sie würde aber nur 17,91 loser gebundenes Jod enthalten.

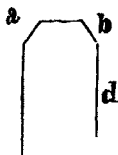
Die Verbindung verhält sich übrigens genau wie die anderen Superjodide der Chinabasen. Sie löst sich leicht, namentlich in heissem Weingeist, dagegen ist sie fast völlig unlöslich in kaltem und siedendem Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Dass sie unverändertes Cinchonin enthält, geht genugsam daraus hervor, dass die durch Behandeln mit Zink und Ammon bei den Jodbestimmungen erhaltene Base krystallinisch war, in Aether

Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 151

unlöslich, und dass die Lösung derselben in Weingeist und schwacher Salzsäure, nach Neutralisation mit schwachem Ammon, durch Zusatz von Jod in Jodkalium und vorsichtiges Fällen mit Wasser dasselbe Superjodid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften ausschied. —

Methyleinchonintrijodid:  $C_{20}H_{24}N_2O, CH_3, J_3$ .

Das Jodmethyleinchonin wird leicht gebildet durch 5—10 Minuten langes Erhitzen von Cinchonin mit Weingeist und Jodmethyl auf  $100^\circ$  in zugeschmolzenen Röhren. Indessen scheint hier eine theilweise Zersetzung stattzufinden. Die weingeistige Lösung ist roth, und die Krystalle sind, selbst nach mehreren Umkrystallisationen, schwierig farblos zu erhalten. Behandelt man nach Stahl-schmidt<sup>1)</sup> Cinchonin mit überschüssigem Jodmethyl, oder löst man Cinchonin in Weingeist, fügt Jodmethyl hinzu und dampft ab, so vereinigt sich nur ein Theil des Cinchonin mit dem Jodmethyl. Beim Auskochen der Masse mit Wasser bleibt eine nicht unbeträchtliche Menge zurück, welche von Neuem mit Jodmethyl behandelt werden muss; aber in dieser Weise erhält man die Verbindung farblos.



Das Trijodid wird ganz wie das Methylchinintrijodid dargestellt. Braune, diamantglänzende, Centimeter lange Blättchen von beistehender Form.  $ab = 82^\circ$ ,  $bd = 139^\circ$ . || d purpurbraun, + fast undurchsichtig. Schmilzt bei  $161^\circ$  bis  $162^\circ$ .

1) 0,2484 Grm. gaben 0,1580 Grm. Chlorsilber.

2) 0,3520 „ „ 0,2165 „ „

		Rechn.	1.	2.
$C_{20}H_{24}N_2O, CH_3$	328		45,88	
3 J	381		54,12	54,5 54,4
		<hr/>		
	704		100,00.	

Die Verbindung hält unverändertes Methyleinchonin.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 90, 218.

## 152 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Die durch längeres Kochen mit einer grossen Menge Wasser erhaltene Flüssigkeit wurde mit Chlorsilber behandelt; das Filtrat mit Wasserstoffplatinchlorid gefällt.

0,2774 Grm. von dem bei 120° getrockneten Platinsalz gaben 0,0744 Grm. oder 26,82 p.C. Platin (Rechn. 26,84).

Das Trijodid ist ziemlich leicht löslich in heissem Weingeist. Gegen Reductionsmittel, Lösungsmittel, Säuren und Alkalien verhält es sich genau wie Methylchinotrijodid. Durch Schütteln der weingeistigen Lösung mit Quecksilber erhält man einen in kaltem Weingeist sehr schwierig, in kochendem leichter löslichen Niederschlag, welcher beim Erkalten der heissen Lösung sich in feinen, seideglänzenden, weissgelben Nadeln abscheidet.

Aethyloinchonotrijodid:  $C_{20}H_{24}N_2O$ ,  $C_2H_5$ ,  $J_3$ .

Durch Erhitzen von Cinchonin mit Weingeist und Jodäthyl während einer Stunde auf 100° in zugeschmolzenen Röhren bildet sich Jodäthyleinchonin. Man destillirt den Weingeist ab, löst die Masse in siedendem Wasser und erhält dann beim Erkalten schöne, weisse, seideglänzende, um Centra gruppirte Nadeln.

0,4288 Grm. von diesem bei 100° getrockneten Salz gaben 0,1333 Grm. Chlorsilber oder 27,4 p.C. Jod. Die Formel  $C_{20}H_{24}N_2O$ ,  $C_2H_5J$  erfordert 27,37 p.C.

Aus dem Filtrat vom Jodsilber wurde das Silber durch schwache Salzsäure ausgeschieden. Die filtrirte Flüssigkeit gab mit Wasserstoffplatinchlorid einen blassorange, seideglänzenden, krystallinischen, selbst in kochendem Wasser sehr schwer, in heisser sehr verdünnter Salzsäure leichter löslichen Niederschlag. Aus letzterer Lösung schied er sich beim Stehen in gelben Nadeln ab.

0,6018 Grm. von dem bei 140° getrockneten Platinsalz gab 0,1591 Grm. oder 26,48 p.C. Platin. Die Formel  $C_{20}H_{24}N_2O$ ,  $C_2H_5$ ,  $H$ ,  $PtCl_6$  erfordert 26,38 p.C.

Die wässrige Lösung des Jodids wurde nicht von Ammon gefällt. Mit Silberoxyd digerirt gab sie dagegen



Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 153

eine stark alkalische Flüssigkeit, welche Ammoniak aus Salmiak austrieb. Aus allem Dessen geht mit hinlänglicher Sicherheit hervor, dass das Jodid Jodäthylcinchonin ist.

Das Trijodid wurde wie Methylchinintrijodid dargestellt. Indessen scheidet die Verbindung sich erst nach längerem Stehen der Lösung in dunkelbraunen Prismen aus. || undurchsichtig, + braungelb. Schmilzt bei 141° bis 142°.

- 1) 0,8026 Grm. gaben 0,1799 Grm. Chlorsilber.  
 2) 0,2686 " " 0,1576 " "

	Rechn.		1.	2.
$C_{20}H_{24}N_2O, C_9H_5$	887	46,94		
3 J	881	58,06	52,6	52,9
	718	100,00.		

Alle die chemischen Eigenschaften der Methylverbindung finden sich hier genau wieder.

Methylchinintrijodid:  $C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3, J_3$ .

Wegen der gegenwärtigen Verwirrung bezüglich der Namen Chinidin und Cinchonidin bemerke ich, dass hier unter Chinidin die von Pasteur so genannte, mit Chinin isomere Base zu verstehen ist, deren Krystalle beim Liegen undurchsichtig werden, und welche mit Chlor und Ammon eine grüne Färbung giebt. Die Base wurde aus einem von Menier verschriebenen Chinidin dargestellt, welches etwa zur Hälfte aus dem Chinidin Pasteur's bestand. Das Handelsproduct wurde in schwacher Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammon genau neutralisirt, dann durch eine starke Lösung von Seignettesalz alles Cinchonidin als das krystallinische Tartrat Hesse's<sup>1)</sup> abgeschieden, das Filtrat mit Ammon versetzt und der Niederschlag durch Aether aufgenommen. Durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung bildeten sich Krystalle, welche an der Luft matt wurden und mit Chlorwasser und Ammon die Chininreaction zeigten. Dass sie kein Chinin enthielten,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 185, 387.

## 154 Jørgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

dafür bürgt der sehr charakteristische und von dem der Chininverbindung ganz verschiedene Habitus des Methylchinintrijodids.

Aus dem Chinidin wird die Jodmethylverbindung dargestellt entweder durch Lösen der Base in heissem Weingeist, Versetzen mit Jodmethyl, Abdampfen, Lösen des Rückstandes in heissem Wasser und langsames Abkühlenlassen der Lösung — oder durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit Jodmethyl, wobei nach kurzer Zeit Nadeln abgeschieden werden, deren Menge schnell zunimmt und welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. In beiden Fällen erhält man die Verbindung in schönen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, dem Jodmethylchinin vollständig ähnlich. Die wässrige Lösung wird nicht durch Ammon gefällt, giebt aber durch Behandeln mit Silberoxyd ein stark alkalisches Filtrat, welches Ammoniak aus Ammoniaksalzen austreibt. Durch Digestion des Jodids mit Chlorsilber und Versetzen des Filtrats mit Wasserstoffplatinchlorid erhält man einen blassgelben Niederschlag, welcher in heisser verdünnter Salzsäure sich löst, und aus dieser Lösung beim Erkalten in scharf begrenzten, schiefen vierseitigen Prismen auskrystallisirt.

0,8765 Grm. (bei 150° getrocknet) gaben 0,2298 Grm. oder 26,23 p.C. Platin, während die Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3, H, PtCl_6$  26,31 p.C. erfordert.

Das Trijodid wird wie Methylchinintrijodid dargestellt. Braune, diamantglänzende, zuweilen ziemlich grosse Krystallblätter von beistehender Form.  $ac = 130^\circ$ ,  $ab = 98^\circ 30'$ . || undurchsichtig, + braungelb. Schmelzpunkt  $164^\circ$  bis  $165^\circ$ .

1) 0,4030 Grm. gaben 0,2397 Grm. Chlorsilber.

2) 0,3514 " " 0,2093 " "

	Rechn.	1.	2.
$C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3$	339	47,08	
3 J	381	52,92	52,6 52,7
	720	100,00.	

Die Verbindung hält unverändertes Methylchinidin.

Durch Kochen mit Wasser wird eine geringe Menge gelöst (ohne dass der Rückstand schmilzt oder zusammenbackt) unter Entwicklung von Joddämpfen. Beim fortgesetzten Kochen mit viel Wasser erhält man zuletzt eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen und Erkalten farblose Nadeln von Jodmethylchinidin abscheidet.

0,5264 Grm. von diesen (unkrystallisirt und bei 100° getrocknet) wurden mit einem bekannten Gewicht Chlorsilber digerirt. Dasselbe nahm hierdurch 0,1014 an Gewicht zu. Die Nadeln hielten also 26,8 p.C. Jod (Rechn. für wasserfreies Jodid 27,08).

Gegen Lösungs- und Reductionsmittel verhält diese Verbindung sich wie Methylchinintrijodid. Das durch Schüttern der weingeistigen Lösung mit Quecksilber gebildete Doppelsalz ist pulverig, fast weiss und selbst in kochendem Weingeist schwer löslich. Beim Erkalten und Stehen scheiden sich ziemlich grosse, hellgelbe Prismen aus. Das Trijodid scheint nicht durch starkes Ammon oder durch kalte Natronlauge zersetzt zu werden. Beim Kochen mit letzterer backt es erst zusammen und löst sich dann zu einer beim Erkalten trüben Flüssigkeit.

#### Methyleinchonidintrijodid.

Aus dem Tartrat Hesse's dargestelltes, reines Cinchonidin wurde nach Stahlschmidt mit Jodmethyl behandelt; die krystallisirte Jodmethylverbindung wurde, in Weingeist gelöst, mit der berechneten Menge Jodtinctur versetzt. Durch freiwilliges Verdunsten bildeten sich dann unansehnliche, braune, halbkugelförmige Krystallaggregate, gleichzeitig aber etwas von einem unkrystallinischen Körper, welcher die weitere Reinigung der Krystalle verhinderte.

Ueber die Superjodide schwefelsaurer Salze von Chinabasen, welche früher besonders von Herapath studirt sind, soll eine spätere Abhandlung berichten.

## III. Superjodide der Strychnosbasen.

Diese Verbindungen habe ich schon früher in einer kleinen Abhandlung<sup>1)</sup> beschrieben. Auf diese Weise ich bezüglich der Darstellung dieser Körper hin, während ich hier einige supplirende Bemerkungen folgen lasse.

Strychnintriiodid:  $C_{21}H_{22}N_2O_2HJ_3$ .

Darstellung und Eigenschaften l. c. — Nach Hjortdahl sind die Krystalle rhombisch. Die Prismenflächen  $\infty P$  sind gestreift und schwierig zu messen. Mehrere durch das Reflexionsgoniometer ausgeführte Messungen ergaben im Mittel  $\infty P : \infty P = 60^\circ$ .  $\infty \bar{P} \infty : \infty P =$  annäherungsweise  $150^\circ$ . Das zuweilen auftretende Flächenpaar  $\infty \bar{P} \infty$  ist undeutlich.  $\infty \bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ , im Mittel =  $138^\circ 35'$  (grösste Abweichung  $15'$ ), wurde unter dem Mikroskop gemessen. Einzelne Krystalle sind selten. Gewöhnlich sind drei Individuen nach den Prismenflächen zusammengewachsen. Der dadurch gebildete einspringende Winkel lässt sich an den Krystallen als eine tiefe Furche beobachten. — Dass die Verbindung unverändertes Strychnin enthält, habe ich besonders dargestellt.

Durch Entfärben der weingeistigen Lösung mit schwefeliger Säure, Versetzen mit Wasser und Ankochen des Weingeists, scheiden sich beim Abdampfen farblose Nadeln von jodwasserstoffsäurem Strychnin aus, welche, nach Umkrystallisiren, durch Behandeln mit Chlorsilber u. s. w. in Platindoppelsalz verwandelt wurden.

0,5312 Grm. (bei  $120^\circ$  getrocknet) gaben 0,0971 Grm. oder 18,28 p.C. Platin (Rechn. 18,25).

<sup>1)</sup> Overs. over det K. D. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1866, 93. Auch Ann. Chim. Phys. [4] 11, 114.

Methylstrychnintriiodid:  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ,  $CH_3$ ,  $J_3$ .



Darstellung und Analyse l. c. Rothbraune, diamantglänzende Tafeln von beistehender Form.  $ab = 105^\circ$ ,  $bd = 127^\circ 30'$ . || purpurroth, + hellgelb. Die Verbindung hält unverändertes Methylstrychnin.

Durch längeres Kochen der Verbindung mit einer grossen Menge Wasser erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen farblose Krystalle von Jodmethylstrychnin liefert.

Nach Umkrystallisation und Trocknen bei  $100^\circ$  wurden 0,8638 Grm. mit einem bekannten Gewicht Chlorsilber behandelt. Dieses nahm hierdurch 0,0705 Grm. an Gewicht zu. Die Verbindung enthielt daher 26,9 p.C. Jod (Rechn. 26,68). Das Filtrat lieferte ein blassoranges, seidenglänzendes Platindoppelsalz, wovon 0,3657 Grm. (bei  $120^\circ$  getrocknet) 0,0649 = 17,75 p.C. Platin lieferten (Rechn. 17,70).

Das Trijodid ist schwer löslich selbst in kochendem Weingeist, unlöslich in kaltem oder kochendem Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die weingeistige Lösung wird wie gewöhnlich durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure entfärbt. Mit Quecksilber geschüttelt giebt sie einen weissgelben, selbst in kochendem Weingeist schwerlöslichen Niederschlag, welcher beim Erkalten in sehr kleinen, hellgelben, schön doppelbrechenden Prismen und Blättchen sich abscheidet. Schon in der Kälte wird das Trijodid durch Stehen mit starkem Ammon zer setzt unter Bildung von blassgelben, jodhaltigen Pseudomorphosen<sup>1)</sup>. Aehnlich verhält es sich gegen kalte Natronlauge. Beim Kochen mit letzterer löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich durch Ubersättigen mit Salzsäure nicht trübt.

---

<sup>1)</sup> Ebenso verhalten sich die folgenden Strychninverbindungen. Sie können daher nicht durch Zersetzung mit Zink und Ammoniak analysirt werden.

Aethylstrychnintriiodid:  $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_5, J_3$ .

Darstellung, Analyse, Krystallform und optische Eigenschaften genau wie bei der Methylverbindung. Dass die Verbindung unverändertes Aethylstrychnin enthält, wurde in ähnlicher Weise dargethan.

Das aus dem Triiodide dargestellte weissgelbe, voluminöse Platindoppelsalz verwandelt sich während des Auswaschens in dunklere Krystalle.

0,2262 Grm. von diesen (bei  $120^\circ$  getrocknet) gaben 0,0397 Grm. oder 17,55 p.C. Platin (Rechn. 17,80).

Gegen Lösungsmittel u. s. w. verhält dieses Triiodid sich ganz wie die Methylverbindung. Das Quecksilberdoppelsalz ist jedoch etwas leichter in heissem Weingeist löslich und scheidet sich beim Erkalten in Halbkugeln von äusserst kleinen blassgelben Krystallen ab.

Bromäthylenstrychnintriiodid:  $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_4Br, J_3$ .

Wenn man eine heisse Lösung von dem nach Ménières<sup>1)</sup> dargestellten Bromäthylenstrychninbromür in Weingeist von 60 p.C. (worin es sich weit leichter löst als in solchem von 90 p.C.) mit wässriger Lösung von Jod in Jodkalium versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Triiodid in glänzenden braunen Blättchen aus. Vollständig isomorph mit der Aethylverbindung. Kaum löslich in kaltem, verdünnten Weingeist.

4,32 Grm. des Bromürs gaben 6,797 Grm. des Triiodids (Rechn. 6,811).

Wendet man statt Jod in Jodkalium eine wässrige Jodkaliumlösung an, so erhält man farblose, glänzende Blätter des Jodürs.

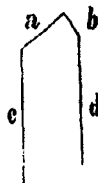
0,4041 Grm. gaben, mit feuchtem Silberoxyd behandelt, 0,2981 Grm. Brom- und Jodsilber (= 36,2 p.C. Brom und Jod), welche in 0,2031 Grm. Chlorsilber (= 36,3 p.C. Brom und Jod) verwandelt wurden. Rechn. für  $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_4Br, J = 36,38$  p.C.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 85, 230.

Amylstrychnintriiodid:  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ,  $C_5H_{11}$ ,  $J_3$ .

Darstellung, Analyse und Eigenschaften wie bei der Aethylverbindung.  $ab = 104^\circ 30'$ ,  $bd = 129^\circ$ . Das Quecksilberdoppelsalz ist kaum krystallinisch.

Amylstrychninpentajodid:  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ,  $C_5H_{11}$ ,  $J_5$ .



Darstellung und Analyse l. c. Fast schwarze diamantglänzende Prismen und Nadeln von beistehender Form.  $ac = bd = 117^\circ$ ,  $ad = 63^\circ$  bis  $63^\circ 30'$ . || undurchsichtig, + tief purpurviolett (lässt sich nur bei sehr dünnen Individuen beobachten). Ziemlich löslich in Weingeist, unlöslich in kaltem und kochendem Aether, Schwefel-

kohlenstoff und Chloroform. Das in heissem Weingeist gelöste Quecksilberdoppelsalz scheidet sich beim Erkalten amorph aus. Sonst verhält das Pentajodid sich wie die schon beschriebenen Trijodide der Strychninbasen. Weder aus Methyl-, Aethyl-, Bromäthylenstrychnin, noch aus dem Strychnin selbst liess sich ein Pentajodid darstellen.

Bruceintriiodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ ,  $HJ_3$ .

Darstellung l. c. Diamant-, fast metallglänzende, braunviolette, Centimeter lange, prismatische Krystalle. — Nach Hjortdahl ist die vorherrschende Form ein makrodiagonales Flächenpaar, welches parallel der Combinationskante eines rhombischen Prismas, stark gestreift ist. Die Combinationskante fand er  $= 157^\circ 36'$  (im Mittel von 5 Messungen mit dem Reflexionsgoniometer. Mit der Grundform des Strychnintriiodids ist die Form  $= \infty \bar{P}00 \cdot \infty \bar{P}^3_3$ . Die Krystalle sind daher nicht wie die des Strychnintriiodids nach der Hauptaxe entwickelt, sondern haben ihre Längenseite senkrecht auf dieser. Hjortdahl wählt diese Stellung, weil dann Uebereinstimmung in den optischen Verhältnissen dieser Verbindungen stattfindet: || Hauptaxe: dunkel,

## 160 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

+ Hauptaxe: licht. Für Brucintrijodid ist nämlich das optische Verhältniss: || Längensaxe: gelb, + purpurbraun. — Da die Brucinverbindungen durch Behandlung mit Zink und Ammon analysirt werden können, so habe ich durchgehends neue Jodbestimmungen vorgenommen.

0,3050 Grm. Brucintrijodid gaben 0,1695 Grm. Chlorsilber.

	Rechn. Gef.		
$C_{23}H_{33}N_3O_4$ H	395	59,90	
3 J	881	49,10	49,1
	776	100,00.	

Die Verbindung enthält unverändertes Brucin.

Durch Erwärmen mit einer grossen Menge Wasser entwickelt die Verbindung Joddämpfe und löst sich nach und nach zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle von Jodwasserstoffbrucin liefert. Nach mehrmaligen Umkrystallisationen erhält man ein völlig farbloses Product.

Von diesem verloren 0,3168 Grm. (lufttrocken) bei 120° 0,0216 Grm. oder 6,7 p.C. Wasser (Rechn. für  $C_{23}H_{26}N_3O_4HJ$ , 2  $H_2O$  = 6,45 p.C.). 0,3108 Grm. von dem durch Behandlung mit Chlorsilber u. s. w. dargestellten Platindoppelsalz gaben 0,0506 Grm. oder 16,28 p.C. Platin (Rechn. 16,42).

Das Trijodid ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in kochendem Weingeist, noch leichter in heissem Weingeist von 60 p.C. In kaltem und kochendem Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleum ist die Verbindung unlöslich. Von starkem Ammon wird beim Stehen Brucin ausgeschieden, aber selbst kochende Natronlauge greift das Jodid nur sehr schwierig an. Die weingeistige Lösung wird wie gewöhnlich durch die Reductionsmittel entfärbt, von Quecksilber unter Bildung eines in Weingeist ziemlich löslichen Doppelsalzes. Das Trijodid schmilzt nicht unter kochendem Petroleum vom Siedepunkte 230° bis 260°, sondern in höherer Temperatur unter Zersetzung.

Brucindijodid:  $C_{23}H_{26}N_3O_4HJ_2$ .

Diese nicht früher beschriebene Verbindung scheidet sich beim Stehen einer salzsauren Brucinlösung, mit Jod-



## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 161

kalium versetzt, durch langsame Oxydation in sehr dünnen, mehrere Centimeter langen, rothgelben Nadeln ab. Rhombische, nach der einen Seitenlinie des Rhombus stark verlängerte Blätter mit den Winkeln  $84^\circ$  und  $96^\circ$ . Für die Analyse wurde die mit kaltem Wasser gewaschene Verbindung im Vacuum getrocknet.

- 1) 0,3365 Grm. gaben 0,2428 Grm. Jodsilber (= 39,0 p.C. Jod), welche in 0,1492 Grm. Chlorsilber (= 39,3 p.C. Jod) übergeführt wurden.
- 2) 0,4826 Grm. gaben 0,3503 Grm. Jodsilber und 0,2139 Grm. Chlorsilber.

Hieraus folgt, dass die Verbindung chlorfrei ist.

	Rechn.		1.	2.
$C_{23}H_{26}N_2O_4H$	395	60,86		
2J	254	39,14	39,15	39,2
	649	100,00.		

Die Verbindung ist schwer löslich selbst in heissem Weingeist. Die Lösung wird wie gewöhnlich von den Reductionsmitteln entfärbt, von Quecksilber unter Bildung eines schweren, deutlich krystallinischen Doppelsalzes, welches unter dem Mikroskope sich als besen-, feder- oder sternförmig gruppirte Nadeln zeigt. In kaltem und kochendem Aether ist das Dijodid unlöslich. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Verbindung als ein Doppelsalz von Jodid und Trijodid aufzufassen. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheiden sich nämlich braune Krystalle des Trijodids ab in den für diese Verbindung charakteristischen Formen und mit den optischen Eigenschaften des Trijodids. Das Filtrat giebt, im Vacuum verdunstet und mit Wasser von  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  ausgezogen, eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen farblose Krystalle von jodwasserstoffsauerm Brucin ausscheidet. Selbst wenn man die Flüssigkeit, aus welcher das Dijodid auskrystallisiert, ein halbes Jahr unter Zutritt der Luft stehen lässt, werden die Krystalle nicht jodreicher. Die Analyse 2) bezieht sich auf ein solches Product.

Methylbrucintrijodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3, J_3$ .



Darstellung l. c. Braune, diamantglänzende Tafeln von beistehender Form.  $ab = 101^\circ$ ,  $bd = 130^\circ$ . Eine Einwirkung auf das polarisirte Licht lässt sich kaum beobachten. Bei  $100^\circ$  verändern sie nicht ihr Aussehen und verlieren nicht merkbar an Gewicht. Schmelzpunkt  $140^\circ$  bis  $142^\circ$ .

0,2216 Grm. gaben 0,1202 Grm. Chlorsilber.<sup>1)</sup>

	Rechn. Gef.		
$C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3$	409	51,77	
3 J	381	48,23	48,0
	790	100,00.	

Ziemlich leicht löslich in heissem Weingeist. Die Lösung wird wie gewöhnlich von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff entfärbt, von Quecksilber unter Bildung eines selbst in kochendem Weingeist schwer löslichen Doppelsalzes, welches beim Erkalten und Stehen in diamantglänzenden, farblosen Prismen sich abscheidet. Starkes Ammon färbt das Trijodid dunkler; beim Stehen bilden sich langsam weissgelbe Pseudomorphosen, welche sich nach und nach lösen. Natronlauge wirkt ähnlich, jedoch schneller. Durch Uebersättigen der Natronlösung mit Salzsäure scheidet sich nichts ab.

Methylbrucinpentajodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3, J_5$ .

Darstellung l. c. Dunkelbraune, diamantglänzende, rechteckige Prismen. || undurchsichtig, + licht braungelb bis purpurroth, nach der Dicke.

0,2977 Grm. gaben 0,2034 Grm. Chlorsilber.

<sup>1)</sup> Bei diesen sowie bei allen folgenden Brucinverbindungen muss man nach dem Behandeln mit Zink und Ammon das Zink mit Weingeist auskochen. Aus diesem Auszug wird man nämlich gewöhnlich eine kleine Menge Jodsilber ausfällen können.

# Jørgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 163

	Rechn.	Gef.	
$C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3$	409	39,19	
5 J	685	60,81	60,5
	1044	100,00	

Die Verbindung enthält unverändertes Methylbrucin.

Die durch mehrstündiges Kochen der Verbindung mit viel Wasser erhaltene farblose Flüssigkeit giebt beim Abdampfen glänzende, farblose Blätter von Jodmethylbrucin. Das hieraus in gewöhnlicher Weise dargestellte Platindoppelsalz wurde bei 120° getrocknet.

0,2986 Grm. gaben 0,0482 Grm. oder 16,14 p.C. Platin (Rechn. 16,04).

Das Pentajodid ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Weingeist. Die Lösung wird von den Reductionsmitteln entfärbt, von Quecksilber unter Bildung eines weissgelben, selbst in kochendem Weingeist schwierig löslichen Doppelsalzes, welches beim Erkalten in feinen, glänzenden Prismen auskrystallisirt (unter dem Mikroskope zeigen sich häufig Zwillinge mit einspringenden Winkeln).

Aethylbrucintrijodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_2H_5, J_3$ .

Darstellung l. c. Die Krystalle sind gewöhnlich sehr un deutlich entwickelt. In Masse gesehen sind sie reducirtem Kupfer ungemein ähnlich. Unter dem Mikroskope bilden sie dünne, diamantglänzende Blätter, welche nur selten das polarisirte Licht absorbiren. Verliert nicht merkbar an Gewicht bei 140°, schmilzt auch nicht bei dieser Temperatur.

0,5025 Grm. gaben 0,2970 Grm. Chlorsilber.

	Rechn.	Gef.	
$C_{23}H_{26}N_2O_4, C_2H_5$	423	52,61	
3 J	381	47,39	46,7
	804	100,00	

Beim Erhitzen mit viel Wasser scheint das Trijodid sich in Pentajodid und Jodid zu zersetzen; wenigstens wird vorübergehend eine dunkelgrüne Verbindung gebildet. Nach längerem Erhitzen erhält man eine farblose Flüssig-

## 164 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

keit, welche beim Erkalten farblose, glänzende Krystallblätter absetzt, die fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser sind. In gewöhnlicher Weise wurde hieraus ein sehr voluminöses, fast farbloses Platindoppelchlorid dargestellt. Dieses war ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und schied sich bei langsamem Erkalten in Halbkugeln von ungemein dünnen, fast farblosen (blassröthlichgelben) seideglänzenden Nadeln ab.

0,8625 Grm. von diesem (bei  $120^{\circ}$  getrocknet) gaben 0,0566 Grm. oder 15,82 p.C. Platin. Aethylbrucinplatinchlorid enthält 15,66 p.C.

Dieses Salz wird aber von Gunning<sup>1)</sup> als goldgelber Niederschlag und das Jodäthylbrucin als in Wasser unlöslich beschrieben. Ich habe mich daher davon vergewissert, dass chemisch reines Jodäthylbrucin zwar schwer, aber vollständig in kochendem Wasser löslich ist, und dass dieses Salz mit Chlorsilber und dann mit Platinchlorid behandelt, das eben beschriebene, sehr charakteristische Platindoppelsalz liefert.

Das Trijodid scheint übrigens ein Doppelsalz von Jodid und Pentajodid zu sein. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Weingeist, und wenn man diese Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, krystallisirt nach und nach das Pentajodid aus, während Jodid in Lösung bleibt. Das durch Schütteln der weingeistigen Lösung des Trijodids mit Quecksilber gebildete Doppelsalz ist sehr schwer löslich selbst in siedendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, blassgelben, diamantglänzenden, ungemein schön doppelbrechenden, rhombischen Blättern ab (mit den Winkeln  $99^{\circ} 30'$  und  $80^{\circ} 30'$ ). Gegen Alkalien verhält das Trijodid sich wie die entsprechende Methylverbindung.

Aethylbrucinpentajodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ ,  $C_2H_5$ ,  $J_5$ .

Darstellung l. c. Dunkelgrüne, metallglänzende, gewöhnlich gerade abgeschnittene, vierseitige Prismen. || pur-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 67, 46.

purroth, + undurchsichtig (dieses Verhalten lässt sich nur bei sehr dünnen Individuen beobachten). Schmilzt bei  $106^{\circ}$  bis  $108^{\circ}$  und verliert gleichzeitig Wasser. Diese Verbindung lässt sich sehr schwierig in reinem Zustande darstellen. Wird sie nämlich aus heissem Weingeist umkrystallisirt, so verliert sie jedesmal eine kleine Menge Jod ohne das Aussehen zu verändern. Dies lässt sich nicht nur durch die Analyse nachweisen, sondern nach mehrmaligen (8—10) Umkrystallisationen scheiden sich gleichzeitig mit oder bald nach dem Pentajodid die charakteristischen rothen Blättchen des Trijodids ab. Krystallisirt man andererseits aus einer stark jodhaltigen Lösung um, so enthalten die Krystalle einen Ueberschuss von Jod. Dieses ist gewiss mit den früher analysirten Proben dieser Verbindung der Fall gewesen.

- 1) 0,7274 Grm. (aus einer weingeistigen Lösung von Jodäthylbromin, mit 5 At. (1) Jod versetzt, abgeschieden) gaben 0,4806 Grm. Chlorsilber oder 58,5 p.C. Jod.
- 2) 0,5815 Grm. (3 Mal umkrystallisirt) gaben 0,3784 Grm. Chlorsilber = 57,6 p.C. Jod.
- 3) 0,4548 Grm. (8 Mal umkrystallisirt) gaben 0,2963 Grm. Chlorsilber = 57,7 p.C. Jod.
- 4) 0,4345 Grm. (6 Mal umkrystallisirt) gaben 0,2790 Grm. Chlorsilber = 56,8 p.C. Jod.

Die Verbindung, 10 Minuten auf  $110^{\circ}$  erhitzt, schmolz und verlor etwa 2 p.C. an Gewicht; bei fortgesetzter Erhitzung auf dieselbe Temperatur verlor sie nur 1—2 Mgrm. pro Stunde. Ich vermuthete daher, dass sie Wasser enthielt, welches beim Schmelzen fortging, und dass die späteren stetigen Gewichtsverluste vom Jod herrührten. Wirklich fand ich, dass die Verbindung, mit pulverigem, bei  $110^{\circ}$  getrocknetem metallischem Silber bedeckt, einen constanten Gewichtsverlust erlitt.

- 5) 0,9329 Grm. verloren in angeführter Weise in einer Stunde bei  $110^{\circ}$  0,0155 Grm., in noch einer Stunde nichts.
- 6) 0,6451 Grm. verloren in einer Stunde 0,0103 Grm., in der folgenden Stunde nichts.

Dieser Gewichtsverlust entspricht der Formel:  $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_2H_6, J_6, H_2O$  (Gef. 1,7 und 1,6 p.C. Wasser; Rechn. 1,68). Nach der Ele-

## 166 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

mentar-Analyse scheint die Verbindung dagegen 2 At.  $H_2O$  zu enthalten, von welchen dann nur eine beim Schmelzen fortgeht.

7) 0,3110 Grm. gaben 0,3146 Grm.  $CO_2$  und 0,0983 Grm.  $H_2O$ .

		Rechn. 1. u. 7. 2. 3. 4.					
$C_{25}$	300	27,42	27,6				
$H_{36}$	35	3,20	3,4				
$N_2$	28	2,56					
$O_6$	96	8,77					
$J_5$	635	58,05	58,5	57,6	57,7	56,8	
	1094	100,00.					

Indessen war es mir stets räthselhaft, dass die jod-ärmeren Krystalle ganz und gar das Aussehen des reinen Pentajodids hatten, obwohl selbst eine kleine Menge von dem im Habitus so ganz verschiedenen Trijodid sich leicht unter dem Mikroskope entdecken lassen musste. Die Erklärung liegt indessen vielleicht in folgendem Factum. Als die Mutterlaugen von 8 oder 10 Umkrystallisationen derselben Menge von Trijodid einige Wochen gestanden hatten, fanden sich einige sehr schöne, diamantglänzende, purpurbraune Nadeln ausgeschieden, welche das polarisirte Licht, obwohl ziemlich schwach absorbirten (|| purpurroth, + lichtbraun, also dem Pentajodid entgegengesetzt.). Von diesen können kleine Mengen sehr wohl dem Pentajodid beigemengt sein, ohne sich selbst unter dem Mikroskope wahrnehmen zu lassen, denn im durchfallenden Licht sind dünne Nadeln des Pentajodids auch purpurroth. Diese Nadeln hatten indessen die Zusammensetzung des Trijodids. Sie liessen sich in Aethylbrucinplatinchlorid umwandeln, und

0,3082 Grm. gaben 0,1648 Grm. Chlorsilber = 47,3 p.C. Jod (Rechn. 47,39).

Diese Verbindung ist also wahrscheinlich das eigentliche Trijodid; leider habe ich aus Mangel an Material den Unterschied zwischen den zwei polymeren Trijodiden nicht genauer studiren können.

Das Pentajodid lässt sich durch Kochen mit einer grossen Menge von Wasser in Jodid und dieses in gewöhnlicher Weise in Aethylbrucinplatinchlorid umbilden.

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 167

0,8695 Grm. des so dargestellten Platindoppelsalzes gaben 0,0575 Grm. oder 15,56 p.C. Platin (Rechn. 15,66 p.C.).

Das Pentajodid ist in kaltem Weingeist schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, in kaltem und kochendem Schwefelkohlenstoff, Aether oder Chloroform unlöslich. Beim Schütteln der weingeistigen Lösung mit Quecksilber erhält man Quecksilberjodür und aus dem Filtrat ein in heissem Weingeist lösliches, kaum krystallinisches, beim Abkühlen sich in halbkugelförmigen Körperchen abscheidendes Doppelsalz.

### Amylbrucinverbindungen.

Beim 36stündigem Erhitzen von Brucin, Weingeist und Chloramyl auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhält man nach dem Abdampfen des Weingeists und des Chloramyls eine fast farblose, strahlige Krystallmasse, welche sich in heissem Wasser leicht löst. Indessen ist diese Lösung von etwaigen Zersetzungsproducten zuweilen fast schwarz gefärbt, lässt sich aber sehr leicht durch ausgewaschene Knochenkohle entfärben. Die farblose Lösung giebt beim Abdampfen farblose, fett- bis perlgänzende Krystallschuppen von Chloramylbrucin, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen.

Das bei gewöhnlicher Temperatur lufttrockene Salz verliert neben Chlorcalcium eine reichliche Menge Wasser; das so getrocknete Salz erleidet noch bei 120° einen Verlust von 1 At. H<sub>2</sub>O.

- 1) 0,8819 Grm. (neben Chlorcalcium getrocknet) verloren bei 120° 0,0309 Grm.
- 2) 0,5355 Grm. (ebenso) verloren bei 120° 0,0181 Grm. und gaben 0,1466 Grm. Chlorsilber.

		Rechn.	1.	2.
C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	465	89,68		
Cl	35,5	6,84	6,8	
H <sub>2</sub> O	18	3,48	3,5	3,4
C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , Cl, H <sub>2</sub> O	518,5	100,00.		

## 168 Jørgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Chloramylbrucin löst sich leicht, obwohl ziemlich langsam in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. Die Lösung wird nicht durch Natron oder Ammon gefällt. Durch Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man dagegen eine stark alkalische Flüssigkeit, die Amylbrucinhydrat hält. Dieses treibt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen aus, fällt Zink- und Kupfersalze, zieht Kohlensäure aus der Luft an und bildet ein krystallinisches kohlen-saures Salz. Sowohl die Base selbst wie ihre Salze geben mit Salpetersäure eine schöne rothe Färbung. Aus einer Lösung von Chloramylbrucin fällt:

**Jodkalium:** ein weisses schwer lösliches Jodid, beim Erwärmen leicht löslich und beim Erkalten sich in seideglänzenden, doppelbrechenden Blättern abscheidend.

**Rhodankalium:** selbst aus sehr verdünnten Lösungen ein weisses, krystallinisches Sulfo-cyanat, welches unter dem Mikroskop als rectanguläre, ausgezeichnet doppelbrechende Blätter erscheint.

**Neutrales chromsaures Kali:** nach kurzem Stehen einen gelben, krystallinischen Niederschlag (unter dem Mikroskop rectanguläre, ausgezeichnet doppelbrechende Blätter).

**Saures chromsaures Kali:** selbst aus sehr schwachen Lösungen ein rothgelbes Dichromat (unter dem Mikroskop rosenrothe, rectanguläre, doppelbrechende Blätter).

**Ferrocyankalium:** gleich keine Reaction; beim Stehen gelbe, diamantglänzende, doppelbrechende Blätter.

**Ferridecyankalium:** ebenso.

**Goldchlorid:** ein käsiges Doppelchlorid, wie gefälltes Schwefelmangan gefärbt, in kaltem und kochendem Wasser unlöslich oder fast unlöslich, in heissem Weingeist ziemlich leicht löslich; beim Stehen dieser Lösung scheiden sich gelbe Krystalle ab, während gleichzeitig Gold reducirt wird.

**Wasserstoffplatinchlorid:** ein schön blassgelbes, käsiges Doppelchlorid, welches sich selbst in kochendem Wasser nur sehr schwierig löst. Beim Erkalten dieser Lösung



## Jørgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 169

scheidet es sich in kleinen, aber scharf ausgebildeten Krystallen aus. Etwas leichter in Weingeist löslich.

- 1) 0,3923 Grm. (bei 130° getrocknet) gaben 0,0581 Grm. oder 14,81 p.C. Platin.
- 2) 0,6226 Grm. (ebenso) gaben 0,0918 Grm. oder 14,67 p.C. Platin, (Rechn. für die Formel  $(C_{23}H_{26}N_2O_4, C_6H_{11})_2PtCl_6 = 14,70$  p.C.)

Amylbrucintrijodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_6H_{11}, J_3$ .

Man löst über Chlorcalcium getrocknetes Amylbrucin in Wasser, fügt eine Lösung von Jod in Jodkalium hinzu, welche auf 1 At. Chloramylbrucin genau 2 At. freies Jod enthält, wäscht den rothbraunen Niederschlag mit kaltem Wasser, löst ihn in siedendem Weingeist und erhält die Lösung in der Nähe des Siedepunktes des Weingeists, bis sich die Flüssigkeit mit braunen, diamantglänzenden Krystallblättchen erfüllt und lässt dann das Wasserbad möglichst langsam erkalten. Die Krystalle werden mit schwachem Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet. Sie haben gewöhnlich nebenstehende Form.  $ab = 101^\circ 30'$ ,  $ac = bd = 130^\circ$ .  $\parallel$  b dunkler, + lichtet braungelb.



- 1) 0,2586 Grm. gaben 0,1808 Grm. Chlorsilber.
- 2) 0,3219 „ „ 0,1627 „ „

	Rechn.	1.	2.
$C_{23}H_{26}N_2O_4, C_6H_{11}$	465	54,96	
3 J	381	45,04	44,6 44,7
	846	100,00.	

Sehr schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Weingeist löslich. Unlöslich in kaltem und kochendem Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Das in gewöhnlicher Weise dargestellte Quecksilberdoppelsalz ist auch in kaltem Weingeist löslich. Die Lösung scheidet beim Stehen fast farblose Gruppen von glänzenden Nadeln aus. Kaltes, starkes Ammon greift kaum das Trijodid an; durch längeres Kochen erhält man eine farblose Lösung. Auch kalte Natronlauge scheint ohne Wirkung zu sein; beim

## 170 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Kochen schmilzt es eigentlich nicht, sondern backt zu einer schwarzbraunen, sehr schwierig weiter angreifbaren Masse zusammen.

Amylbrucinhexajodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_5H_{11}, J_6$ .

Darstellung l. c. Nur ist es nöthig, weit mehr als die berechnete Jodmenge zu der weingeistigen Lösung des Trijodids zu setzen, sonst erhält man ein Gemenge von Tri- und Hexajodid. Eine früher gemachte Analyse eines solchen Gemenges liess mich vermuthen, dass die Verbindung ein Pentajodid wäre. Auch war es mir damals nicht bekannt, dass dieser Körper sehr leicht in Trijodid und Jod oder möglicher Weise ein höheres Superjodid zerfällt. Bläulich-grüne, gewöhnlich parallel zusammengewachsene Nadeln oder kurze, flächenreiche Formen. Sie haben Metallglanz und sind völlig undurchsichtig.

- 1) 0,2877 Grm. gaben, mit salpetersaurem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt<sup>1)</sup>, dann schwach erwärmt und mit Salpetersäure versetzt 0,2036 Grm. Chlorsilber.
- 2) 0,2235 Grm. gaben 0,1635 Grm. Chlorsilber.
- 3) 0,3696 „ „ 0,2597 „ „

	Rechn.			1.	2.	3.
$C_{23}H_{26}N_2O_4, C_5H_{11}$	465	37,90				
6J	762	62,10	62,6	62,0	62,2	
	1227	100,00.				

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich selbst in kochendem Weingeist. Beim Erkalten krystallisirt Trijodid aus. Dieses in Verbindung mit der eigenthümlichen Formel der Verbindung macht es wahrscheinlich, dass dieser Körper in ähnlicher Weise wie Brucindijodid aufgefasst werden soll. In kaltem und kochendem Aether ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Der Aether wird kaum gefärbt. Auch kalter Schwefelkohlenstoff färbt sich in Berührung mit dieser Verbindung nicht; beim Kochen

<sup>1)</sup> Die Methode mit Zink und Ammon lässt sich hier nicht gebrauchen.

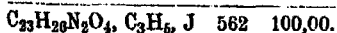
scheint eine geringe Zersetzung stattzufinden, indem der Schwefelkohlenstoff schwach violett gefärbt wird. Die weingeistige Lösung entfärbt sich wie gewöhnlich durch die Reduktionsmittel, durch Quecksilber unter Abscheidung von Jodür. Aus dem Filtrat scheidet sich nach und nach ein, mit dem aus dem Trijodid dargestellten, offenbar identisches Quecksilberdoppelsalz ab. — Durch kaltes, starkes Ammon oder Natron wird das Hexajodid schwarz gefärbt. Beim Kochen mit Ammon zersetzt es sich langsam unter Bildung eines gelben Körpers. Durch Kochen mit Natron bilden sich braune Pseudomorphosen (von Trijodid?), welche zuletzt zu einer braunen Masse zusammenbacken.

### Allylbrucinverbindungen.

Jodallylbrucin wird genau wie Jodäthylbrucin dargestellt. Es ist ziemlich leicht in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich und lässt sich daher leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Es bildet farblose, in der Mutterlauge seideglänzende, im trocknen Zustande fettglänzende Blätter, welche beim Trocknen in der Hitze gelblich werden.

- 1) 0,9465 Grm. (neben Chlorcalcium getrocknet) verloren bei 120° 0,0900 Grm., und ein bekanntes Gewicht Chlorsilber, womit es digerirt wurde, nahm 0,15 Grm. an Gewicht zu.
- 2) 0,5620 Grm. (ebenso) verloren 0,0166 Grm., und eine bekannte Menge Chlorsilber nahm 0,0885 Grm. an Gewicht zu.
- 3) 0,2831 Grm. (bei 120° getrocknet) gaben 0,5711 CO<sub>2</sub> und 0,1478 Grm. H<sub>2</sub>O.

		Rechn.	1 u. 3.	2.
C <sub>26</sub>	312	55,51	55,0	
H <sub>31</sub>	31	5,52	5,7	
N <sub>2</sub>	28	4,98		
O <sub>4</sub>	64	11,39		
J	127	22,60	22,7	22,5



1 At. H<sub>2</sub>O. Rechn. 3,10 p.C. Gef. 3,2 3,0.

Durch Behandeln mit Chlorsilber giebt die Verbindung ein farbloses Filtrat von Chlorallylbrucin. Dieses wird nicht von Natron oder Ammon gefällt. Mit Silberoxyd digerirt giebt es eine stark alkalische Flüssigkeit, welche Ammoniak aus Ammoniumsalzen austreibt, Zinksalze fällt u. s. w., und im Vacuum verdunstet, einen amorphen Firniss zurücklässt. Die Lösung des Hydrats zieht Kohlensäure aus der Luft an und bildet ein krystallinisches kohlen-saures Salz. Aus einer Lösung von Chloramylbrucin fällt:

**Jodkalium:** das genannte weisse Jodid, welches, wenn die Fällung in heisser Flüssigkeit geschieht, sich nach und nach in sehr schönen Blättern abscheidet.

**Neutrales chromsaures Kali:** beim Stehen sehr dünne, lichtgelbe, diamantglänzende, doppelbrechende Blättchen.

**Saures chromsaures Kali:** selbst aus äusserst schwachen Lösungen nach kurzem Stehen gelbe Nadeln.  $ac = 132^\circ$  bis  $133^\circ = bd$ . Der schon gebildete Niederschlag ist fast ganz unlöslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser löslich. Es färbt sich an dem Lichte bräunlich.



**Rhodankalium** giebt in einer ziemlich verdünnten Lösung sogleich eine opalisirende Trübung; nach kurzem Stehen füllt sich aber die Flüssigkeit mit mehreren Centimeter langen, farblosen, diamantglänzenden, doppelbrechenden Blättchen des Sulfoeyanats. Dieses schöne Salz löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in derselben Form ab.

**Quecksilberchlorid:** aus starken Lösungen sogleich einen weissen amorphen Niederschlag, löslich in kaltem, noch leichter in heissem Wasser. Beim Vermischen der heissen Lösungen bildet sich daher kein Niederschlag, beim Erkalten scheiden sich Halbkugeln von undeutlich krystallinischer Structur aus.

**Jodquecksilberkalium:** einen weissgelben Niederschlag, in heissem Weingeist löslich und beim Erkalten sich in sehr kleinen, schwach blassgelben, scharf ausgebildeten, diamantglänzenden Krystallen abscheidend.

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 173

Jodwismuthkalium: aus heisser, verdünnter, weingeistiger Lösung nach kurzem Stehen einen amorphen scharlachrothen Niederschlag.

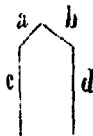
Goldchlorid: einen käsigen, fleischfarbigen Niederschlag, welcher sich kaum in kaltem Wasser löst und von kochendem zersetzt wird, indem ein Theil sich mit rother Farbe löst, während ein Theil zu einer theerartigen Masse schmilzt. In Weingeist ist er leicht löslich, besonders beim schwachen Erhitzen (durch's Kochen wird er zersetzt), und wenn die Lösung keinen Ueberschuss von Goldchlorid hält, scheidet er sich beim Erkalten und Stehen in glänzenden Rosetten von blassgelben Nadeln ab, welche sich an dem Lichte in blassgelbe Pseudomorphosen (wahrscheinlich von Gold) umwandeln.

Wasserstoffplatinchlorid: einen weissgelben, in kaltem Wasser ziemlich löslichen, in heissem ziemlich leicht löslichen Niederschlag. Bei einer nicht hinlänglichen Menge kochenden Wassers backt das Ungelöste zu einer gelbbraunen Masse zusammen. In heissem Weingeist löst das Salz sich noch leichter und scheidet sich beim Erkalten deutlichen, lichtgelben oft besenförmig vereinigten, doppelbrechenden Nadeln ab. Auch in schwacher Salzsäure löst es sich leichter als in Wasser.

1) 0,3580 Grm. (bei 120° getrocknet) gaben 0,1318 Grm. = 15,36 p.C. Platin.

2) 0,3119 Grm. (desgleichen) liessen 0,0481 Grm. = 15,42 p.C. Platin.  
(Rechn. für  $(C_{23}H_{26}N_2O_4, C_3H_5)_2PtCl_6 = 15,39$  p.C.)

Allylbrucintriiodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_3H_5, J_3$ .



Darstellung l. c. Braune, diamantglänzende Blätter, häufig von beistehender Form.  $ab = 100^\circ$ ,  $ac = 130^\circ = bd$ . || a purpurroth, + gelb.

0,2291 Grm. gaben 0,1207 Grm. Chlorsilber.

# 174 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

	Rechn.	Gef.	
$C_{23}H_{36}N_2O_4, C_3H_5$	435	58,31	
3 J	381	46,69	46,6
	816	100,00.	

Die Verbindung giebt beim Kochen mit viel Wasser Jodallylbrucin; das daraus in gewöhnlicher Weise dargestellte und aus Weingeist umkrystallisirte Chlorplatin-doppelsalz wurde analysirt.

0,3534 Grm. (bei 120° getrocknet) gaben 0,0546 Grm. = 15,45 p.C. Platin (Rechn. 15,39).

Das Trijodid verhält sich gegen Lösungs- und Reductionsmittel genau wie die Aethylverbindung. Das Quecksilberdoppelsalz ist selbst in siedendem Weingeist ziemlich schwer löslich und setzt sich beim Erkalten und Stehen in kleinen, isolirten, scharf ausgebildeten Krystallen ab, welche augenscheinlich mit den aus Chlorallylbrucin und Jodquecksilberkalium gebildeten identisch sind.

Allylbrucinpentajodid:  $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_3H_5, J_5, H_2O$ .

Darstellung l. c. Goldgrüne, metallisch glänzende, vierseitige, häufig mehrere Centimeter lange Prismen. Gewöhnlich sind sie undurchsichtig; dünne Individuen zeigen jedoch die charakteristischen optischen Eigenschaften der Superjodide: || dunkel rothviolett, + undurchsichtig. Beim Erhitzen wird die Verbindung dunkler und schmilzt bei 106° bis 108° unter Wasserverlust.

- 1) 0,4508 Grm. gaben 0,2953 Grm. Chlorsilber.
- 2) 0,2248 „ „ 0,1470 „ „
- 3) 0,8180 „ verloren in der bei Aethylbrucinpentajodid beschriebenen Weise erhitzt, in einer Stunde 0,0139 Grm., dann nichts weiter.

	Rechn.	1.	2 u. 3.
$C_{23}H_{26}N_2O_4, C_3H_5$	435	39,99	
5 J	635	58,36	58,0
$H_2O$	18	1,65	1,7
	1088	100,00.	

Gegen Lösungs- und Reductionsmittel verhält die Verbindung sich wie das Trijodid. Das Quecksilberdoppelsalz ist hellgelb, bildet sich ohne Abscheidung von Quecksilberjodür und zeigt sich unter dem Mikroskop als Halbkugeln von undeutlich krystallinischer Structur, welche ganz dem Allylbrucinquecksilberchlorid (s. o.) ähnlich sind. Von starkem Ammon wird das Pentajodid zuerst schwarz, von Natronlauge zuerst braun gefärbt; von beiden wird es beim Stehen in einen weisgelben Körper verwandelt.

### Igasurin?

Da ich auf der Pariser Ausstellung sah, dass Menier grössere Mengen von diesem etwas zweifelhaften Alkaloid ausgestellt hatte, habe ich von demselben Igasurin beschrieben, in der Hoffnung, durch Darstellung eines Superjodids die Existenzfrage dieser Base vielleicht entscheiden zu können. Ein Theil des Alkaloids wurde in schwacher Salzsäure gelöst und die Lösung stark verdünnt. Gewöhnlich giebt man an, dass die Atomzahl des Igasurins zwischen denen des Strychnins und Brucins gelegen ist. In der Voraussetzung, dass das Igasurin ein Trijodid bilde, konnte ich daher die Lösung mit so viel Kaliumsuperjodid versetzen, dass etwa die Hälfte des Alkaloids gefällt wurde. Aus dem Filtrat wurde das Uebrige durch eine neue Menge von Jod in Jodkalium abgeschieden. Die zwei Niederschläge wurden mit kaltem Wasser gewaschen und in kochendem Weingeist gelöst. Aus beiden Lösungen schieden sich braunviolette Krystalle aus, welche genau dem Brucintrijodid ähnlich sahen. Sie zeigten dieselben optischen Eigenschaften und beiderlei Krystalle hatten die eigenthümliche Form des Brucintrijodids. Sie enthielten auch dieselbe Menge von Jod.

I.	0,3961	Grm.	gaben	0,2197	Grm.	Chlorsilber	=	49,1	p.C.	Jod.
	0,4938	„	„	0,2395	„	„	=	49,1	„	„
II.	0,5248	„	,	0,2906	„	„	=	49,0	„	„
	0,2566	„	„	0,1426	„	„	=	49,1	„	„

Das Brucintrijodid enthält 49,10 p.C. Jod.

Ferner gab die Lösung des muthmasslichen Igasurins in überschüssiger Salzsäure, mit Jodkalium versetzt, beim längeren Stehen unter Luftzutritt dieselben langen, dünnen, braungelben Nadeln wie Brucin unter denselben Umständen, und diese Nadeln verhielten sich in optischer Beziehung genau wie das Brucindijodid (dem Trijodid entgegengesetzt).

(Fortsetzung folgt.)

## Ueber das Verhalten der lithionhaltigen Mineralien vor dem Spectroskop und über Auffinden des Thalliums im Sphalerit von Geroldseck im Breisgau;

von

v. Kobell.

Meine Angabe des Lithiongehaltes eines Asbolan von Saalfeld hat weitere Besprechung veranlasst und Frenzel führt an (dies. Journ. 1870, 2, 203), dass er bereits vor 4 Jahren in einem für Psilomelan geltenden Mineral aus der Schneeberger Gegend einen Lithiongehalt entdeckt habe, später ebenso in mehreren derlei Vorkommnissen aus dem Erzgebirge, so von Schwarzenberg, Johanngeorgenstadt, Eibenstock und Breitenbrunn und dass besagtem Mineral Breithaupt den Namen Lithiophorit gegeben habe. Die von Winkler angestellten Analysen hätten auch einen beträchtlichen Thonerdegehalt constatirt, 10,54—15,42 p.C., während ich noch mehr, 23 p.C., gefunden habe. Es ist über diese Beobachtungen früher nichts publicirt worden. Frenzel ist der Ansicht, dass das Lithion dieser Manganerze aus dem Feldspath des Granits, in welchem sie vorkommen, herstamme und würde sich hiernach nur im Erzgebirge lithionhaltiges Manganerz finden, auch konnte er in den Kupfer- und Kobalt-Manganerzen von Saalfeld, Rengersdorf in der Lausitz, Schlackenwalde etc. kein Lithion finden und er vermuthet daher, dass



der von mir als lithionhaltig bezeichnete Asbolan nicht von Saalfeld, sondern aus dem Erzgebirge stamme. Ich habe in mehreren, von Krantz erhaltenen Asbolanen von Saalfeld auch kein Lithion finden können, doch erkannte ich es wieder in einer Stufe von daher, welche die Universitäts-Sammlung seit langer Zeit aufbewahrt. Der Asbolan ist daran mit Quarztrümmern verwachsen. Bei weiterer Untersuchung mehrerer Psilomelane erkannte ich an einer Schneeberger Varietät (von der Gabe Gottes am Mühlberg) die Lithionreaction ausgezeichnet, während eine andere von Schneeberg sie nicht zeigte, ich erkannte sie aber auch an einer plattenförmig vorkommenden Varietät von Sayn und an einer von der Eisenzeche bei Siegen. Dagegen gaben negative Resultate Varietäten von Kamsdorf, Ilmenau, Arzberg, Wunsiedel, Horhausen und einige Ungarische aus der Gomorer Gespanschaft und von Nadabula.

Demnach ist der Lithiongehalt der Psilomelane nicht auf das Erzgebirge allein beschränkt, scheint aber doch ziemlich selten zu sein.

An den erwähnten Asbolanen sowie an dem untersuchten Psilomelan von der Gabe Gottes bei Schneeberg zeigt sich die Lithionreaction schon in einer reinen blauen Löthrohrflamme, welche schön carminroth gefärbt wird; im Spectroskop wird aber die rothe Linie erst deutlich erkannt, wenn die Probe als feines Pulver mit Salzsäure befeuchtet in den Brenner gebracht wird, ebenso ist es bei den Varietäten von Sayn und Siegen, welche die Löthrohrflamme wenig oder nicht roth färben.

Ich gebrauche zu derlei Untersuchungen eine Pincette von Platin, welche als verschiebbarer Träger an dem gewöhnlichen Trügergestell befestigt wird, für Pulver bediene ich mich eines dünnen, mit kleinen Löchern durchstochenen Platinbleches von etwa 1 Zoll Länge,  $\frac{3}{8}$  Zoll Breite, welches rinnenförmig gebogen und an einem Ende zusammengedrückt in die Pincette gesteckt wird. Auf solchem Bleche lässt sich Pulver leicht untersuchen, mit Säure be-

feuchten etc.; dasselbe wird nach dem Versuch durch Bürsten und Kochen in Salzsäure leicht gereinigt.

Ich prüfte auch den lithionhaltigen Psilomelan von Schneeberg auf alkalische Reaction nach dem Glühen, ohne eine solche zu bemerken, die übrigen genannten Varietäten reagirten mehr oder weniger stark.

Im Zusammenhang hiermit habe ich andere Lithion enthaltende Mineralien untersucht und es zeigte sich zuweilen eine unerwartete Verschiedenheit des Verhaltens vor dem Spectroskop. Man sollte vermuthen, dass wenn von einer solchen Species die Flamme des Bunsen'schen Brenners unmittelbar schön roth gefärbt wird, dann auch im Spectroskop die Lithionlinie deutlich erscheinen müsse. Es ist dieses aber nicht unbedingt der Fall und hängt z. Th. von der Art des gebrauchten Instruments ab; während das eine die Linie zeigt, geschieht es nicht bei einem andern. Mein Spectroskop zeigte, ohngeachtet der rothen Brennerflamme, bei dem erwähnten Asbolan und Psilomelan die Linie erst, wenn die Probe mit Salzsäure befeuchtet wurde und die Lithionite verhielten sich verschieden. Es zeigten die Linie unmittelbar der Cookkit von Hebron und die Lithionite von Rozena, Chursdorf, Elba, Ural (schwach), von Paris in Maine und von Utön, obwohl bei diesem die Flamme des Brenners fast nur gelblich gefärbt ist; dagegen zeigten die Lithionite von Zinnwald und von Altenberg unmittelbar die Linie nicht und doch färbten sie die Brennerflamme schön roth. Alle Lithionite zeigen aber die Linie, wenn man einige Blätter schmilzt, das Glas zerreibt und auf dem erwähnten Platinblech, mit Salzsäure befeuchtet, in den Brenner bringt. Woher es kommt, dass sich solche Verschiedenheit bei Anwendung desselben Instruments zeigt oder warum die Lichtstärke der erhitzten Proben so verschieden, ist nicht wohl zu erklären. Ein grösserer Lithiongehalt ist nicht die Ursache, dass die Linie erscheint; dieser Gehalt ist zwar nach den neueren Analysen beim Lithionit von Zinnwald z. Th. geringer als bei jedem anderen, bei der Varietät von Altenberg beträgt er aber nahe so viel, wie bei der von Rozena, andererseits

#### d. lithionhalt. Mineralien vor d. Spectroskop etc. 179

ist er beim Cookëit nur 2,82 p.C. Der Fluorgehalt scheint auch nicht von Einfluss, denn er ist beim Lithionit von Zinnwald grösser und beim Cookëit kleiner als bei anderen Lithioniten. Ebenso verhält es sich mit dem Wassergehalt, welcher zwar beim Cookëit 13 p.C. beträgt, dagegen bei dem sich ähnlich verhaltenden Lithionit von Chursdorf als Spur angegeben wird.

Der Amblygonit von Hebron färbt die Brennerflamme ausgezeichnet roth, zeigt aber unmittelbar die Linie nicht oder nur sehr schwach, man erkennt sie erst deutlich, wenn das feine Pulver auf dem Platinblech geglüht und mit Salzsäure befeuchtet in den Brenner gebracht wird. Bei solcher Behandlung zeigt auch der Triphylin die Linie sehr deutlich, besonders wenn das Befeuchten mit Salzsäure wiederholt wird, es zeigen sie auch der Petalit, Triphan (von Massachusetts und von Ratschinges bei Sterzing in Tyrol<sup>1)</sup>) und der Rubellit, doch ist bei diesen Silicaten die Erscheinung schnell vorübergehend; dauernder erhält man sie, wenn die Proben zersetzt werden. Dazu wird das feine Pulver mit Fluorammonium zusammengerieben auf einer flachen Platinschaale erhitzt und dann weiter mit Schwefelsäure bis zur Trockne und der Rückstand auf dem Bleche mit Salzsäure befeuchtet in den Brenner gebracht.

Nach dem Gesagten kann ein Lithiongehalt durch das Spectroskop in einem Mineral unentdeckt bleiben, wenn man die Untersuchung nicht mit der zersetzten und mit Salzsäure befeuchteten Probe vornimmt. Nur das Spectrum der durch Chlorlithium gefärbten Flamme zeigt die charakteristische Linie immer, auch durch ein Instrument, welches sie sonst nicht angiebt.

Ich stellte auch einige spectroskopische Untersuchungen auf Thallium an, welches man bisher nur in Pyriten und kupferhaltigen Kiesen und im Selenkupfer von Skrikerum in Schweden, dem sogen. Crookesit, bis zu einem Gehalt

---

<sup>1)</sup> Der sogen. Triphan von Passeyer ist, wie schon Naumann bemerkt hat, Zoisit. Er zeigt keine Spur von Lithion und gelatnirt nach dem Schmelzen.

## 180 Loew: Einige neue Derivate des Albumins.

von 18 p.C. gefunden hat.<sup>1)</sup> Ich untersuchte Varietäten von Sphalerit (Zinkblende) von Schemnitz, Lauterberg am Harz, Freiburg, Raibel in Kärnthen, Obernhof in Nassau, Vorderberg in Tyrol, Rauschenberg in Bayern und von Neu-Bethlehem in Pennsylvanien, ohne eine Spur von Thallium zu entdecken. Dagegen gab eine sehr deutliche Reaction die dichte Varietät von Geroldseck im Breisgau (sogen. Schaalenblende) und eine ähnliche von Herbesthal in Westphalen, doch letztere nur schwach.

Die Untersuchung solcher Blenden auf Thallium ist sehr einfach. Man hat nach meinen Versuchen nur das feine Pulver der Probe auf dem oben erwähnten Platinblech in den Brenner zu bringen. Die Flamme wird gelb gefärbt, die grüne Linie tritt aber im Spectroskop deutlich hervor, wenn Thallium vorhanden ist.

---

## Einige neue Derivate des Albumins;

von

O. Loew.

Unsere Kenntniss von solchen Abkömmlingen des Albumins, die demselben noch möglichst nahe stehen, ist bis jetzt sehr mangelhaft, obgleich zahlreiche Versuche gemacht worden sind, die bestehende Lücke auszufüllen. Der Grund des Misslingens mag hauptsächlich darin liegen, dass das Albumin bei Einwirkung verschiedener Agentien häufig in extractartige Körper übergeht, die allen Bemühungen, gut charakterisirte Verbindungen daraus abzuschneiden, grosse Schwierigkeiten entgegenstellen.

Tyrosin und Leucin sind zwar gut gekannte Derivate des Albumins, jedoch schon sehr weit entfernt stehende. Was das Protëintritoxyd und die Xanthoprotëinsäure

---

<sup>1)</sup> Schrötter fand Spuren von Thallium auch in den Lithioniten von Mülren und Zinnwald. Dazu müssen die genannten Mineralien in grösserer Menge zersetzt werden.

Mulder's betrifft, so bedürfen diese Körper erst noch weiterer Untersuchung, ehe ihre Individualität und ihre Beziehungen zum Albumin als festgestellt betrachtet werden können.

Ich erlaube mir in Folgendem einige Derivate des Albumins zu beschreiben, die noch in nächster Relation zu demselben stehen.

Wird reines fein zerriebenes Albumin in kleinen Portionen unter Umschütteln nach und nach in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure<sup>1)</sup> eingetragen, so löst es sich allmählich zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf, und zwar ohne Entwicklung brauner Dämpfe von Untersalpetersäure. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Körper in gelblichen Flocken nieder, welcher ein Substitutionsproduct des Albumins ist.

80 Grm. Albumin wurden in ein Gemisch von 90 Cc. rauchender Salpetersäure und 270 Cc. conc. Schwefelsäure eingetragen. Zur Vermeidung jeglicher Erwärmung wurde ein sehr geräumiger Kolben gewählt, der von kaltem Wasser umgeben war. Nach ohngefähr 10 Stunden wurde der Kolbeninhalt in das 15fache Volum Wasser gegossen, der ausgeschiedene flockige Körper abfiltrirt, anhaltend zuletzt mit heissem Wasser gewaschen, denn bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet<sup>2)</sup> und später die ganz lufttrockene Substanz bei 100° völlig von Feuchtigkeit befreit.

Man erhält immer blos zwei Dritttheile vom Gewicht des Albumins, indem ein anderer Theil desselben in einen löslichen Körper übergeht, welcher aus dem neutralisirten Filtrat durch Tannin gefällt werden kann.

Der neue Körper stellt ein gelbes Pulver dar, von schwach bitterem Geschmack, ist unlöslich in Wasser,

---

<sup>1)</sup> Bei weniger Schwefelsäure würde die Salpetersäure oxydirend wirken.

<sup>2)</sup> Wollte man sofort bei 100° trocknen, so würde man statt eines trockenen Pulvers eine extractartige Masse erhalten.

Alkohol und verdünnten Säuren, löslich in verdünnten Alkalien und zwar mit rother Farbe, daraus unverändert wieder fällbar. Eine grössere Concentration der Alkalien, sowie auch Erwärmen bewirkt Spaltung desselben. Wird der Körper mit möglichst wenig Ammoniak angerieben, darauf Wasser hinzugefügt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, so bemerkt man bald eine Abscheidung von Schwefel, ein Beweis für das Vorhandensein des Nitromoleküls. Beim Erhitzen verhält sich der Körper dem Albumin ähnlich, nur scheint sich eine vermehrte Menge Blausäure zu bilden.

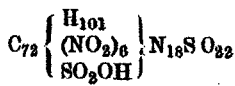
Bei der Analyse zeigte sich, dass neben einer grösseren Stickstoffmenge auch der Gehalt an Schwefel zugenommen hatte, so dass also neben der Substitution von Wasserstoff durch's Nitromolekül, auch eine Substitution durch den Schwefelsäurerest stattgefunden hat.

- 1) 0,380 Grm. gaben 0,144 Grm. Bariumsulfat = 2,92 p.C. S.
- 2) 0,912 " " 0,200 " " = 3,03 " "
- 3) 0,268 " " 38,8 Cc. Stickstoff bei 742 Mm. Druck und 9°, entspr. = 17,00 p.C. N.
- 4) 0,269 Grm. gaben 39,3 Cc. Stickstoff bei 741,5 Mm. Druck und 9°, entspr. = 17,20 p.C. N.
- 5) 0,366 Grm. gaben 0,594 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,184 Grm. H<sub>2</sub>O = 44,26 p.C. C und 5,57 p.C. H.
- 6) 0,380 Grm. gaben 0,614 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,191 Grm. H<sub>2</sub>O = 44,01 p.C. C und 5,58 p.C. H.<sup>1)</sup>

Dieser neue Körper enthält also fast 10 p.C. C weniger und nahe 1½ p.C. N und S mehr als das Albumin. Wenn man daraus mit Bezugnahme auf die Formel des Albumins eine Formel berechnet, so ergiebt sich, dass 6 At. Wasserstoff durch das Nitromolekül und ein weiteres Wasserstoffatom durch den Schwefelsäurerest vertreten sind.

Die ausgedehnten Versuche Lieberkühn's haben als Formel des Albumins: C<sub>72</sub>H<sub>112</sub>N<sub>18</sub>S<sub>22</sub> ergeben. Spätere genauere Bestimmungen des Wasserstoffs ergaben jedoch 4 At. H weniger, so dass wir also die folgende Formel haben:

<sup>1)</sup> Bei allen diesen Bestimmungen musste chromsaures Blei mit beträchtlicher Menge vorgelegten Kupfers angewendet werden.



Hexanitroalbuminsulfonsäure.

		Verlangt.	Gefunden.	
			1.	2.
C <sub>72</sub>	864	44,13	44,26	44,01
H <sub>102</sub>	102	5,21	5,57	5,58
S <sub>3</sub>	64	3,27	2,92	3,03
N <sub>24</sub>	388	17,16	17,20	17,00
O <sub>37</sub>	592	30,23		

Um zu entscheiden, ob dieser Körper den wahren Nitroproducten zuzuzählen sei, nämlich denjenigen, welche unter reducirenden Einflüssen die (NO<sub>2</sub>)gruppe gegen Amid austauschen, oder vielmehr zu derjenigen Klasse von Nitrokörpern gehöre, welche unter denselben Einflüssen die ursprünglichen Verbindungen wiedergeben, wie Nitroglycerin und Nitrocellulose, in denen der Wasserstoff von Hydroxylatomen durch (NO<sub>2</sub>) ersetzt ist, und da wegen des beträchtlichen Gehalts des Albumins an Hydroxylmolekülen der letztere Fall ebenso möglich war wie der erstere, so wurde die Hexanitroalbuminsulfonsäure der Einwirkung von Schwefelammonium unterworfen. Es musste nach meiner Meinung im ersteren Falle ein Körper von schwach basischen Eigenschaften entstehen; im letzteren Falle hätte eine Albuminsulfonsäure restiren müssen. Das Experiment hat ergeben, dass für NO<sub>2</sub> die Amidgruppe eintritt, der neue Körper hat jedoch keine basischen, sondern noch immer schwach saure Eigenschaften.

Bei meinen ersten Versuchen wurde die Nitroverbindung mit Schwefelammonium erwärmt und die Flüssigkeit verdunstet; hierbei trat jedoch Hautbildung und Oxydation ein und das Resultat war eine extractartige Masse. Ich verfuhr daher auf andere Weise:

Das Nitroproduct wurde in einer nicht zu grossen Menge Ammoniak gelöst, verdünnt und lange anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Flüssigkeit wurde

## 184 Loew: Einige neue Derivate des Albumins.

in einem Kolben<sup>1)</sup> so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Geruch nach Schwefelammonium mehr wahrnehmbar war. Der Kolbeninhalt besass nach mehreren Stunden bloß noch schwachen Ammoniakgeruch und hatte eine beträchtliche Menge Schwefel abgesetzt.

Die filtrirte Flüssigkeit giebt nun mit Essigsäure einen im Ueberschuss unlöslichen, copiösen, gelblichen Niederschlag. Salzsäure erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, der sich aber im Ueberschuss der Säure wieder löst. Man versetzt das Filtrat so lange mit verdünnter Essigsäure, bis in einer abfiltrirten Probe kein Niederschlag mehr hervorgebracht wird, was erst bei stark saurer Reaction der Fall ist; das Filtrat von diesem Niederschlag erzeugt mit Bleiacetat ein geringes Präcipitat. Der durch Essigsäure gefällte Körper wird abfiltrirt, wiederholt in Wasser suspendirt, zuletzt mit Alkohol gewaschen, und der lufttrockene Körper bei 100° völlig von Feuchtigkeit befreit.

Das so erhaltene bräunlich gelbe Pulver gab folgende Zahlen:

- 1) 0,748 Grm. gaben 0,211 Grm. Bariumsulfat = 3,92 p.C. S.
- 2) 0,248 „ „ 41,18 Cc. Stickstoff bei 14° und 742 Mm. Druck, entspr. 19,02 p.C. N.
- 3) 0,331 Grm. gaben 0,584 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,203 Grm. H<sub>2</sub>O = 48,12 p.C. C und 6,87 p.C. H.

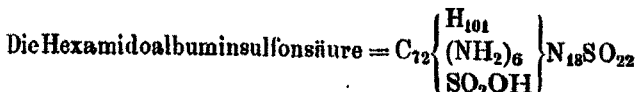
Die der Hexanitroalbuminsulfonsäure entsprechende Hexamidoalbuminsulfonsäure verlangt:

			Gef.
C <sub>73</sub>	864	48,59	48,12
H <sub>114</sub>	114	6,41	6,87
N <sub>24</sub>	336	18,90	19,02
S <sub>3</sub>	64	3,60	3,92 <sup>2)</sup>
O <sub>26</sub>	400	22,50	

<sup>1)</sup> Am besten mit durchströmendem Wasserstoff.

<sup>2)</sup> Diese Differenz von 0,3 p.C. S ist mir nur dadurch erklärlich, dass bei dem Erwärmen mit Schwefelammonium etwas Hyposulfit sich bildete, das dann beim Versetzen mit Essigsäure etwas Schwefel fallen liess; durch einen besonderen Versuch fand ich, dass die Menge äusserst gering ist.





stellt ein bräunlichgelbes Pulver von schwachem faden Geschmack dar, löslich in verdünnten Alkalien; concentrirtere zersetzen es, besonders beim Erwärmen unter starker Ammoniakentwicklung. In Ammoniak schwillt es erst gelatinös auf, bevor es sich löst. Salpetersäure übt eine sehr energische Wirkung darauf aus, und löst es unter Entwicklung rother Dämpfe. Verdünnte Säuren lösen den Körper nicht, wohl aber conc. Salzsäure, besonders leicht, wenn frisch gefällt. Das Millon'sche Reagens erzeugt keine den Albuminaten ähnliche Reaction.

Albuminsulfonsäure. Ueber das Verhalten des Albumins zu concentrirter Schwefelsäure ist nur bekannt, dass ersteres aufschwillt und sich mit der Säure verbindet. Welcher Art diese Verbindung sei, ist nicht untersucht. Ich habe gefunden, dass ein Substitutionsproduct, die Albuminsulfonsäure, entsteht. — 20 Grm. fein zerriebenes Albumin wurden mit 300 Grm. conc. Schwefelsäure unter immerwährenden Rühren in einer Reibschale und unter allmählichem Zusatz der Säure gemischt und einen Tag lang in einem verschlossenen Gefässe stehen lassen. Die gelatinöse Masse wurde alsdann mit Wasser anhaltend durchgearbeitet, die erhaltene weisse flockige Substanz mit warmem Wasser und Alkohol behandelt, sodann in verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und das Filtrat mit Essigsäure im schwachen Ueberschuss versetzt. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol stellt der Körper ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in alkalischen Flüssigkeiten, wobei es zuerst zu einer gelatinösen Flüssigkeit aufschwillt. In Ammoniak löst es sich nur äusserst langsam; diese Lösung wird durch Chlorbarium gefällt.

1) 0,562 Grm. gaben 0,141 Bariumsulfat = 3,46 p.C. S.

2) 0,762 " " 0,200 " = 3,54 " "

3) 0,540 " " 1,002 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,330 Grm. H<sub>2</sub>O =  
50,61 p.C. C und 6,77 p.C. H.

## 186 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

Die Formel der Albuminmonosulfonsäure =  $C_{72} \left\{ \begin{array}{l} H_{107} \\ SO_3OH \end{array} \right\} N_{18}SO_{24}$   
würde 3,79 p.C. S, 51,18 p.C. C, 6,99 p.C. H und 14,93 p.C. N ver-  
langen.

Ich hoffe später über diese und andere Derivate des  
Albumins Weiteres mittheilen zu können.

City-College, New-York, März 1871.

---

## Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs;

von

C. W. Blomstrand.

Ehe ich zum eigentlichen Gegenstande dieser Mit-  
theilung übergehe, möge es mir erlaubt sein, mit Hinweis  
auf eine frühere Arbeit: „Die Chemie der Jetztzeit, vom  
Standpunkte der electrochemischen Auffassung aus Ber-  
zelius Lehre entwickelt“, einige allgemeine Bemerkungen  
über die chemische Auffassung als solche vorzuschicken.

Gemäss den leitenden Grundsätzen des Systems von  
Berzelius habe ich die theoretische Chemie als die Lehre  
von den Radicalen und deren Verbindungen be-  
zeichnet. Die Vorzüge der neueren Chemie liegen in der  
vollständigeren Kenntniss von der chemischen Wirkungsart  
und dem inneren Bau der Radikale.

Das wesentlich Bezeichnende für Berzelius' Auf-  
fassung kann in mancherlei Weise seinen genügenden Aus-  
druck finden.

Ich habe hier aus besonderen Gründen den Begriff  
der Radicale in den Vordergrund gestellt. Aber mag auch  
der Ausgangspunkt ein anderer sein, das Endresultat  
bleibt der Hauptsache nach dasselbe. Mögen wir von den  
allgemeinen Principien, welche das System ausmachten, das  
eine oder andere in den Vordergrund stellen, so sind damit  
auch die übrigen mit Nothwendigkeit gegeben. Die Theorie

von Berzelius war eine allseitige, eine Theorie der Materie und nicht nur einer gewissen Zahl von Grundstoffen; sie war durchaus mit sich selbst consequent. Wo aber die Theile sich harmonisch zur Bildung des Ganzen zusammenschliessen, kann nicht der eine Theil von dem anderen fremd und abgesondert bleiben.

So führt der Begriff der Radicale mit Nothwendigkeit auch zum Erkennen der durchgängigen Bedeutung des electro-chemischen Gegensatzes.

Er hat ferner ebenso nothwendig die Annahme im Gefolge, dass die Anordnung und die gegenseitige Lagerung der Atome auf die Eigenschaften der Verbindungen einen wesentlichen Einfluss ausüben, oder auch er nöthigt unbedingt zur Annahme von wirklichen Constitutionsformeln.

Er muss endlich mit derselben Nothwendigkeit zur Befestigung der Annahme von Atomen führen, und zwar von Atomen wirklich materieller Existenz, wie die Materie selbst an und für sich mit gewissen Eigenschaften ausgerüstet oder, mit anderen Worten, dem Einflusse gewisser Kräfte unerbittlich unterworfen ist.

Die Entwicklung des Radicalbegriffes war also zu gleicher Zeit die Entwicklung des Atombegriffes, dieser ersten Grundstütze der Theorie von Berzelius, sowie der heutigen Anschauungen. Ubersieht man diesen nahen Zusammenhang oder nimmt man Atome an, die mit den qualitativen Verschiedenheiten Nichts zu thun haben, so gelangt man allerdings auch zu einer Atomtheorie, aber eher einer rein mechanischen als einer wirklich chemischen.

Mit der Entdeckung der Substitutionen in organischen Verbindungen hielt man die electro-chemische Theorie von Berzelius, sowie die verschiedenen qualitativen Begriffe, die damit zusammenhängen, für gänzlich überflüssig und nutzlos. Ein Blick in die Geschichte der Wissenschaft seit dem ersten Aufstellen der Substitutionstheorie zeigt uns zugleich hinreichend, dass mit dieser Entdeckung nur

## 188 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

einer der wichtigsten Beiträge gewonnen worden ist zur vollständigeren und tiefer gehenden Erkenntniss von der inneren Natur der Radicale oder, mit anderen Worten, dass erst dadurch eine klarere Auffassung von der Bedeutung des electro-chemischen Gegensatzes sich ermöglicht hat, indem sich damit augenfällig zu erkennen giebt, dass derselbe in den Verbindungen der Radicale seinen eigentlichen Ausdruck findet, dagegen beim Zusammen-treten der Bestandtheile zur Bildung des Radicales selbst mehr in den Hintergrund tritt.

Das Erkennen der Substitutionserscheinungen führte Berzelius zum Aufstellen der bekannten Paarungsformeln der Säuren, z. B.  $\text{HO}, \text{C}_2\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2$  für Essigsäure, derjenigen des Anilins  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{NH}_2$  genau entsprechend. Es handelte sich vom electro-chemischen Standpunkte aus um die Beantwortung der Frage: was übt in den organischen Säuren und Basen die chemische Thätigkeit aus? Die Paarungsformeln gaben zur Antwort: „wie hier das anorganische Ammoniak, so dort eine anorganische Säure.“

Gewöhnlich sieht man in diesen Paarungsformeln von Berzelius weiter nichts als einen nothgedrungenen, aber wenig glücklichen Versuch, den sehr nahe liegenden äussersten Consequenzen von der Substitutionsfähigkeit des Wasserstoffs durch Chlor u. s. w. in irgend einer Weise zu entgehen. So fand man darin einen Fall, von dem gesagt ist: „si les reactions sont contraires à une hypothèse, c'est précisément celle-là qu'on choisit“; so findet man noch jetzt, dass Berzelius eben dadurch „hâta la ruine de ses idées“.

Ich erlaube mir z. B. aus Kekulé's Lehrbuch (1, 75) Folgendes in Betreff desselben Gegenstandes zu citiren: „Während des Kampfes gegen die Substitutionstheorie hatte die Radicaltheorie ihrer selbst völlig vergessen. Die Radicale hatten sich aufgelöst zu Paarlingen; aus der Theorie der Radicale war eine Theorie der Paarlinge geworden.“

Allerdings, die Theorie der Radicale hatte sich zu einer Theorie der Paarlinge erweitert. Eben darin lag

der grosse Fortschritt, welcher mit der Entdeckung der organischen Substitution, eben weil sie eine Thatsache durchgreifender Wichtigkeit und kein Ergebniss der chemischen Speculation war, in dieser oder jener Weise sich ergeben musste.

Es braucht freilich nicht Wunder zu nehmen, dass Berzelius den wirklichen Sinn seiner eigenen Paarungsformeln besser einsah, als diejenigen Chemiker, sei es älterer oder neuerer Zeit, die mit den leitenden Principien seiner Auffassung überhaupt nichts zu thun haben wollten.

Das höchste Problem der chemischen Forschung war für Berzelius die rationelle Zusammensetzung, d. h. die Deutung des inneren Baues, der wirklichen Constitution der chemischen Körper. Mit der Kenntniss von der Existenz zusammengesetzter Radicale war zur Lösung dieses grossen Problems der erste Schritt gemacht; mit dem Auflösen der Radicale in ihre Paarungscomponenten war man diesem schwer zu erreichenden Ziele noch um einen bedeutenden Schritt näher getreten.

„In solchem aufgelösten Zustande“, heisst es weiter in der Fortsetzung des obigen Citats, „befand sich die Radicaltheorie beim Tode von Berzelius. Seine Nachfolger und Anhänger hatten nicht geringe Mühe, aus den Bruchstücken der Radicale (den Paarlingen) sich wieder Radicale zusammenzulesen.“

Allerdings, die Mühe war keine geringe, aber der Erfolg um so grösser. Eine reichere Ernte ist wohl selten auf dem Felde der Chemie zusammengelesen.

Wir verdanken die Entzifferung der Paarungsformeln einerseits Liebig, Wurtz, Hofmann, andererseits Kolbe und Frankland.

Kekulé (l. c.) findet es bemerkenswerth, dass Berzelius so vollständig von der Richtigkeit seiner Paarungshypothese überzeugt sein konnte, dass er gelegentlich der Bemerkung Liebig's zu Hofmann's Untersuchung

## 190 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

über die Chloraniline — diese Abhandlung schein ihm den definitiven Beweis zu geben, dass die chemischen Eigenschaften einer Verbindung auf keine Weise, wie die electrochemische Theorie voraussetzt, durch die Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern allein nur durch die Art ihrer Stellung bedingt werden —, einfach erwiederte: „von dem Augenblicke an, wo man eingesehen hat, dass Ammoniak in diesen Basen das Basische ist, muss es in Betreff der basischen Beschaffenheit ziemlich (nicht ganz) gleichgültig sein, ob das Ammoniak gepaart ist, z. B. mit einem Radical =  $C_{12}H_4$ , wie im Anilin, oder mit dem Chlorür von einem anderen Radical, z. B. mit  $C_{12}H_3Cl$ , wie im Chloranilin; denn es ist immer das Ammoniak, welches das Basische ausmacht.“ (Vgl. Jahresber. 1846, S. 570 ff.)

Als Liebig die Vermuthung aussprach, das Anilin sei nicht  $C_{12}H_4 \cdot NH_3$ , sondern  $C_{12}H_5NH_2$ , als Wurtz und Hofmann durch ihre erfolgreichen Entdeckungen der Ammoniake die Richtigkeit dieser Formel bewiesen und demgemäss die organischen Salzbasen überhaupt als unmittelbare Ammoniakderivate aufzufassen lehrten, wurde nur eine andere aber freilich entschieden richtigere Form demselben Gedanken gegeben: „das Ammoniak sei immer die Base“, während nach den metaleptischen Ansichten, wogegen Berzelius in die Schranken trat, „die vegetabilischen Salzbasen nicht dem Ammoniak, sondern gleichviel sämmtlichen Bestandtheilen ihre alkalische Eigenschaft verdanken.“

Die viel entfernter liegende Antwort auf die ähnliche Frage zu finden, welche durch die Paarungsformel der Essigsäure an die Wissenschaft gestellt worden war, machte sich Kolbe zur Aufgabe.

Die Entdeckung der in ganz ungewöhnlicher Weise künstlich dargestellten gepaarten Methylunterschwefelsäure,  $HO, S_2O_5 \cdot C_2H_3$ , gab die erste Veranlassung, zur Lösung des Problems den richtigen Weg einzuschlagen. Beiderseits waren chemisch thätige Säuren mit dem organischen Methylradicale in gepaarte Verbindung getreten.

Die durchgreifende Bedeutung der von Berzelius gegebenen einfachen Andeutungen erkennend, arbeitete Kolbe während einer Reihe von Jahren mit unermüdlicher Ausdauer darauf hin, das Räthsel der Paarungserscheinungen zu lösen.

Die Gegenwart des Methyls als selbstständiges inactives Paarungsglied wurde zunächst zu beweisen versucht, also auch die Richtigkeit der empirisch aufgefassten Paarungsformeln ausser Zweifel gestellt. In den chemisch thätigen Paarungsgliedern, statt Oxalsäure und Unterschwefelsäure, noch wirksame Reste der Kohlensäure und Schwefelsäure selbst zu erkennen, war allein übrig zur vollständig rationellen Deutung der eigenthümlichen Verbindungsform. Diese Annahme wurde auch bald über das Bereich der Hypothese gehoben. Die Untersuchungen Bunsen's, Frankland's und Anderer über die Metallverbindungen der Alkoholradicale haben die Wissenschaft mit einer Reihe von Körpern bereichert, deren Verbindungsart augenscheinlich ganz dieselbe ist; die Kohlensäuretheorie Kolbe's, über das ganze Gebiet der organischen Chemie durchgeführt, wurde nur ein einzelner aber vorzüglich wichtiger Fall von dem von Frankland ausgesprochenen Verbindungsgesetze, wonach die anorganischen Oxyde, Chloride u. s. w. für die Verbindungen überhaupt massgebend sind, und die Lehre von der Sättigungscapacität der Grundstoffe, der Stolz und die Ehre unserer Zeit, trat damit auch mit einem Male als nicht mehr verkennbare Wahrheit hervor.

Aus dem Studium der hypothetischen Paarungsformeln entwickelte sich die Einsicht, deren wir uns jetzt rühmen, von den quantitativen Verbindungsgesetzen der Elementaratome.

Wie es für Berzelius bei seinen Paarungsformeln sich immer um die Abscheidung des chemisch thätigen Membrums handelte, so sollte sich die volle Bedeutung derselben erst dann ergeben, wenn die wahre Natur dieses chemisch thätigen Theiles endlich erkannt wurde. Für

## 192 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

Berzelius konnte es nur heissen: wie in den organischen Basen das Ammoniak, so sind in der Methyl- und Benzolunterschwefelsäure, in der Essigsäure und Benzoesäure nur  $S_2O_5$  und  $C_2O_3$ , das, was die sauren Eigenschaften des Ganzen bedingt, oder, um einen von ihm selbst gebrauchten Ausdruck zu benutzen, was „den festen Punkt bietet, welchen die Säure gegen die Basis richtet.“ Es heisst jetzt mit etwas veränderten Worten: das Sulfuryl  $SO_2$  und das Carbonyl  $CO$  entscheiden allein über die Wirkungsart der Säuren, gleichwie das Ammoniak über diejenige der Base. Nur  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$  bieten die wirklichen Angriffspunkte dar. Die Substitution betrifft jetzt wie früher nicht den sauren, nicht den basischen Theil des Ganzen, sondern nur den daran gebundenen chemisch unactiven oder höchstens als Alkohol wirkenden Bestandtheil, mögen wir ihn übrigens Paarling nennen oder, wie sich jetzt auch sagen lässt, Vertreter des Sauerstoffs oder Wasserstoffs. Wenn Kekulé 1861 den empirischen Satz aufstellte, die Basicität einer Säure sei allein abhängig von der Anzahl der im Radicale enthaltenen Sauerstoffatome, so giebt er eigentlich demselben Gedanken Ausdruck, indem mit anderen Worten dadurch nur ausgesagt wird, dass in den zwei- und mehrbasischen Säuren 2, 3, 4 Carbonylatome oder nach der alten Ausdrucksweise 2, 3, 4  $C_2O_3$ , wie in der einbasischen Säure das eine, die Basicität der Säure, bedingen. Er hat also kein Bedenken, die Ansicht von Berzelius zu bestätigen, nach welcher die chemische Natur eines Körpers eben so wohl von der electrochemischen Natur der Bestandtheile, wie von der Art ihrer Lagerung herrühre.

Es wird wiederholt bemerkt, dass die Paarungstheorie von Berzelius „wenig Beifall fand.“ Wie dem auch sei, es beruhte wenigstens nicht auf einer unklaren Auffassung des Begriffes seitens Berzelius' selbst, oder aber darauf, dass, wie man auch behaupten will, „der Begriff an sich keinen Begriff hat.“

Die Fehler des Systems von Berzelius, die freilich nicht umhin konnten auch hier ihren nachtheiligen Einfluss



## Erklärung.

Mehrere Fabrikanten von Nahrungs- und Arzneimitteln benutzen, wie ich neuerdings in Erfahrung gebracht habe, meinen Namen zur Empfehlung ihrer Producte in einer Weise, welche auf eine Täuschung des Publikums berechnet zu sein scheint; so unter Anderen kündigt J. Paul Liebe, Apotheker in Dresden, die folgenden Präparate an: Liebig's ungegohrenes Malzextract; Liebig's Malzextracte mit Eisen, mit Jod, mit Chinin, mit Jodeisen etc.; Liebig's condensirte Milch und ein Liebe-Liebig'sches Nahrungsmittel für Säuglinge. Diess veranlasst mich zu der Erklärung, dass ich mit J. P. Liebe in Dresden und mit anderen Fabrikanten ähnlicher Produkte in keiner Art von Verbindung stehe, dass ich ihre Präparate weder untersucht noch begutachtet habe, dass ich weder der Erfinder eines Malzextractes bin, noch eine Vorschrift zur Darstellung einer condensirten Milch gegeben habe, und dass zuletzt J. P. Liebe und andere Fabrikanten meinen Namen mit ihren Fabriken eigenmächtig, ohne meine Erlaubniss und selbstverständlich gegen meinen Willen in Verbindung gebracht haben.

Das einzige Präparat, welches mit meiner Erlaubniss meinen Namen trägt, ist das in Fray-Bentos in Südamerika fabricirte Fleischextract; den Ursprung des Namens Liebig's Fleischextract habe ich vor 6 Jahren in den Annalen der Chemie u. Pharm. (Bd. 133. S. 125) auseinander gesetzt; er ist an die Bedingung geknüpft, dass die Fray-Bentos-Gesellschaft kein Extract in den Handel bringen dürfe, bevor dessen richtige Beschaffenheit und Güte von mir und Herrn Professor Dr. M. von Pettenkofer durch eine genaue Untersuchung begutachtet worden ist; diese Bedingung wird auf das Gewissenhafteste eingehalten.

München, im April 1871.

J. v. Liebig.

auszuüben, waren ganz anderer Art und beide durch die in gewissen Theilen irrige Auffassung von der chemischen Rolle des Sauerstoffs allein veranlasst.

Der erste und zwar allerdings der wesentlichste Fehler lag bekanntlich darin, dass er in diesem vorzüglich wichtigen Grundstoffe das unbedingt Massgebende für den chemischen Verbindungswerth sämtlicher Elemente und nicht nur der einen und zwar grösseren von den atomistisch vollkommen richtig erkannten Unterabtheilungen derselben zu finden glaubte. Die Aequivalenz mit Sauerstoff wurde allein berücksichtigt, die Atome der Wasserstoffgruppe nur als Aequivalente mit Sauerstoff in wirkliche Anwendung gebracht und so, wegen Ueberschätzung der Aequivalenz in einem einzelnen Falle, der allgemeine Aequivalenzbegriff ganz in den Hintergrund gedrängt.

Die allerdings leicht zu erklärende aber nicht minder irrige Vorstellung, dass der oxyd- und säurebildende Sauerstoff seiner allgemein chemischen Natur zufolge nie in's Radical eintritt, also nur als extraradicales Amphid, nicht als Radicalbilder wirkt, war der zweite wesentliche Fehler in der Auffassung von Berzelius, und zwar die qualitativen Beziehungen betreffend, wie jener die quantitativen.

Es ist nur zu bekannt, wie der erste dieser Fehler dermassen hemmend auf die Entwicklung der Atomtheorie einwirkte, dass nach und nach sogar in Berzelius' eigener Schule die ganze Annahme von Atomen in fast vollkommene Vergessenheit gerieth (die Theorie Gerhardt's war beiläufig gesagt nie eine Atomtheorie). Andererseits führten beide eine nicht minder folgenschwere Beschränkung des Radicalbegriffes herbei, indem sowohl die zwei- (und mehr-) atomigen, wie die grosse Mehrzahl der negativen Radicale gänzlich übersehen wurden.

Zur Entscheidung der sich von selbst darbietenden Frage, wie sich die Atome beim Zusammentreten zweier Oxyde entgegengesetzter Natur in veränderter Weise lagern,<sup>1)</sup> war damit ein für alle Mal der Weg abge-

<sup>1)</sup> Berz. Lehrb. 5<sup>te</sup> Aufl. 1, 456.

schnitten. Die so hoch geschätzte Bedeutung der Radicale für das Bestimmen des inneren Baues der Verbindungen war auf die positiven Vertreter der Elemente allein beschränkt. In Bezug auf die grosse Zahl von Säuren und ihrer Verbindungen konnte Berzelius nie über das Bereich der rein empirischen Addition gelangen. Eine rationelle Auffassung der Amphidverbindungen war von vornherein unmöglich.

Einige Beispiele mögen zur näheren Beleuchtung dieser Frage angeführt werden.

Die Typentheorie, für welche die Radicale sich keiner anderen Existenz erfreuen als der mehr oder minder zufälligen in den geschriebenen oder gedruckten Formeln des Chemikers, sieht im Salmiak Nichts als Ammoniak, wozu sich aus irgend einer Ursache Chlorwasserstoff addirt hat. Berzelius ging um einen Schritt weiter, erkannte das Radical Ammonium, und gelangte so, gleichwie von selbst, zur rationellen Lagerungsformel  $\text{NH}_4.\text{Cl}$  statt der empirischen Additionsformel  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ . Das Chlor war nach der Verbindung in ganz veränderter Weise gelagert, auch das vierte Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden. Eben so wenig konnte er die ganz folgerichtig aufgestellten Aetherinformeln Gay-Lussac's z. B.  $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{HCl}$  als rationell annehmen. Dass hier auch die Typentheorie die Schreib- und Ausdrucksweise Berzelius' ohne Ausnahme benutzt, zeugt allerdings nicht für Consequenz in der Auffassung. Indessen, für Berzelius war in diesen Fällen die Sache klar. Die Existenz der positiven zusammengesetzten Radicale war über jeden Zweifel gehoben. Die qualitativen Beziehungen, die Reactionen u. s. w. konnten hier auch über die Lagerung der Atome entscheiden. Nur blieb auch hier, wie bei den einfachen Körpern, die Zwei- und Mehr-Atomigkeit unberücksichtigt, sei es als überflüssig oder als wirklich unbekannt. Das Aethylen in  $\text{C}_2\text{H}_4.\text{Cl}$  war 1-aequivalentig, in ganz derselben Weise wie das Aethyl in  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{Cl}$ . Eine wirklich rationelle Formel des Glycerins war noch nicht gegeben.

Ein ganz anderes wurde das Verhältniss, wenn es sich

z. B. um die Erklärung des Additionsproductes von  $H_2O$  und  $N_2O_5$ ,  $BaO$  und  $SO_3$  handelte. Der Sauerstoff war hier in's Spiel getreten. Die  $SO_3$  war ein für alle Mal nur als Ganzes zu betrachten. Das Abscheiden des elementaren Radicals S oder  $N_2$  gab in keiner Weise Auskunft über die vor sich gehende Umlagerung. Kurz, man musste bei der empirischen Formel stehen bleiben, weil man sich keine Vorstellung machen konnte über die wirkliche Zusammensetzung des neu entstehenden Körpers. Es war eine Frage angeregt, die nicht beantwortet werden konnte.

Wir dagegen, die wir kein Bedenken tragen können, auch die Atome der Wasserstoffgruppe frei wirken zu lassen und andererseits die Existenz von negativen zusammengesetzten Radicalen ebenso natürlich als nothwendig erachten müssen, wir finden die gesuchte Antwort mehr als leicht, indem wir in den Basen und Säuren Oxyde ganz desselben Baues, aber nur qualitativ verschiedener Natur erkennen, und überhaupt nicht umhin können, bei den zusammengesetzten Vertretern der einfachen Radicale von vornherein ganz dieselben Verschiedenheiten wie bei diesen selbst zu erwarten. Wie die Erfahrung lehrt, dass bei den Elementen der Wasserstoffgruppe mit äusserst seltenen Ausnahmen die Sättigungscapacität nach ungeraden Zahlen 1, 3, 5, 7, bei denjenigen der Sauerstoffgruppe dagegen nach geraden, 2, 4, 6, 8 wechselt, so muss von selbst folgen, dass jene Grundstoffe, insofern sie als einfache Atome wirken, mit dem säurebildenden Sauerstoff entweder 1-, 3- oder 5-atomige, diese dagegen nur 2-, 4- (und 6-) atomige Radicale geben. Wie die einfachen Radicale elektrochemisch verschieden sind, so bieten die mit Wasserstoff oder Sauerstoff zusammengesetzten dieselbe Verschiedenheit dar. Wie die Angriffspunkte der mehratomigen Elemente öfters elektrochemisch verschieden wirken, so muss bei den Verbindungen derselben, die als Radicale wirken, derselbe Fall eintreten u. s. w.

Die wasserfreien Oxyde der basischen und sauren Radicale (die Anhydride der Basen und Säuren) entsprechen sich also vollständig, z. B. das Kaliumoxyd und Nitriloxyd

## 196 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

$K_2O$  und  $(NO_2)_2O$ , das Barium- und Sulfuryloxyd  $Ba.O$  und  $SO_2.O$ , das Wismuth- und Phosphoryloxyd  $Bi_2.O_3$  und  $(PO)_2.O_3$  u. s. w. Ist aber dem so, so kann z. B. beim Zusammentreten von Kali und Salpetersäure, Baryt und Schwefelsäure die Annahme einer blossen Addition nicht mehr in Frage kommen. Verbindungen wie  $\begin{matrix} K.O \\ K.O \end{matrix}, \begin{matrix} NO_2.O \\ NO_2.O \end{matrix}$ ;  $Ba.O, SO_2.O$  wären vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung geradezu undenkbar. Eine Umsetzung kann nicht ausbleiben, die Radicale müssen sich so umlagern, dass wirklich neutrale Körper, der Salpeter  $K.O.NO_2$  und schwefelsaurer Baryt  $Ba.O_2.SO_2$ , entstehen mögen. Die Amphidverbindungen sind Verbindungen verschiedener Radicale durch Vermittelung des doppelwirkenden, amphogenen Combustors.

Wie  $NH_3, HCl$  ist also  $HO, NO_2$  die empirische Ad-ditionsformel, wie  $NH_4.Cl$  ist  $K.O.NO_2$  die entsprechende Radicalformel und zu gleicher Zeit die rationelle Consti-tutionsformel. Die Salze enthalten nicht die unveränderte Basis oder Säure. Nicht die Oxyde als solche, sondern nur die Radicale entscheiden über die basischen oder sauren Eigenschaften, sowie über die Sättigungscapacität der Basis oder Säure.

Liebig und Wöhler unterschieden in den Derivaten des Bittermandelöls das Radical  $C_{14}H_5O_2$ , weil die Er-gebnisse der Erfahrung sich so am einfachsten erklärten. Eigenthümlich genug verdanken wir doch vor anderen Gerhardt, dem Gründer der Typentheorie, den entschei-denden Nachweis von den sauerstoffhaltigen Radicalen der Säuren. Um mit Anleitung von Williamson's Ent-deckungen seine mechanische Typentheorie in eine chemi-sche zu verwandeln, war die Annahme solcher Radicale nicht zu vermeiden. Die Annahme wurde durch das Ex-periment glänzend bestätigt.

Wer von keiner anderen Typentheorie wissen will, als derjenigen, die sich zur besonderen Aufgabe macht der elektrochemischen Radicaltheorie feindlich entgegenzutreten, folgert natürlich hieraus nur, dass die Radicale nicht ganz

ohne Nutzen sind als Hilfsmittel bei den Betrachtungen des Chemikers. Ein anderer muss hierin besonders augenfällige Beweise dafür sehen, dass die zusammengesetzten Radicale nicht dem Gutdünken des Chemikers sondern der bestehenden Wirklichkeit ihre Existenz verdanken. Eine chemische Betrachtung, die sich nicht den Thatsachen unterordnet, bringt wenig Nutzen.

Die hieraus sich als nothwendig ergebenden Veränderungen in der elektrochemischen Formelsprache lassen sich in folgende Zeilen kurz zusammenfassen.

Die empirisch additiven Aequivalentformeln (der Amphidverbindungen, der gepaarten Körper u. s. w.) werden, wo es noch möglich erscheint, gegen wirklich rationelle Atomformeln ausgetauscht, die in der Sättigungscapacität der Grundstoffe ihre letzte Ursache finden.

Statt  $\text{Ca. Cl}$ ;  $\text{CaO, HO}$ ;  $\text{HO, SO}_3$ ;  $\text{HO, S}_2\text{O}_5, \text{C}_2\text{H}_3$ ;  $\text{HO, C}_2\text{O}_3, \text{C}_2\text{H}_3$  wird also  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca.O}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ;  $\text{H. O. SO}_2, \text{CH}_3$ ;  $\text{H. O. CO. CH}_3$  u. s. w. geschrieben.

Dass einige Elemente, wie die Alkalimetalle und Silber zur Gruppe des Wasserstoffs gerechnet werden müssen, führt in manchen Fällen eine nicht unerhebliche Vereinfachung der Formeln herbei.

Mit der Einsicht in die volle Bedeutung der verschiedenen Verbindungsformen der Elemente, die man von Alters her gekannt, aber nicht gehörig beachtet hatte, tritt auch das gegensätzliche Verhältniss der chemisch thätigen Körper, welches Berzelius zur elektrochemischen Theorie führte, viel leichter fasslich und in bei weitem vollerm Licht hervor.

Wir sehen zunächst in den Radicalen, seien sie einfach oder zusammengesetzt, die eigentlichen Träger dieses Gegensatzes.

Während Berzelius, nach Aequivalenten des Sauerstoffs also immer nach Einheiten zählend, eine Polarität der Atome als Regel annehmen musste, die ausschliesslich in einer Richtung wirkte, erkennen wir in der grossen

## 198 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

Zahl der Elemente der Sauerstoffgruppe die normal 2-atomig wirkenden und in den so besonders wichtigen Amphiden diejenigen, worin der polare Unterschied besonders deutlich hervortritt.

Der Sauerstoff wirkt demnach als Amphid, weil er seiner inneren Natur gemäss zwei Radicale entgegengesetzter Natur zu binden strebt. Je vollständiger sich die Radicale positiver- und negativer Seits entsprechen, desto vollständiger tritt der Zustand der chemischen Ruhe oder die Neutralität ein, wie im Wasser  $H.O.H$ , im Salpeter  $K.O.NO_2$  u. s. w.

Wie Berzelius, um die multiplen Proportionen zu erklären, unter gewissen Umständen den Elementaratomen mehrere Polarisationsaxen zuerkennen musste, so liegt auch jetzt bei vollständigerer Würdigung dieser multiplen Proportionen, oder, wenn man sich lieber so ausdrücken will, nach der Entdeckung der Sättigungscapacität der Grundstoffe, in ganz derselben Weise dieselbe Nothwendigkeit vor.

So wirkt der Schwefel 2-atomig im Schwefelwasserstoff, 4- und 6-atomig in der schwefligen und der Schwefelsäure, oder nach alter Ausdrucksweise giebt es nicht nur die Verbindung  $H.S$ , sondern auch die 2- und 3-atomigen Oxyde  $SO_2$  und  $SO_3$ . Das Chlor ist ebenso in  $Cl_2O$  1-atomig, in  $Cl_2O_3$ ,  $Cl_2O_5$ ,  $Cl_2O_7$  3-, 5-, 7-atomig u. s. w.

Die Sättigungscapacität steigt regelmässig nach Aequivalenten, oder, wie wir uns jetzt ausdrücken, mit zwei und zwei Atomeinheiten, bis zur dritten und in seltenen Fällen wie beim Chlor bis zur vierten Sättigungsstufe und zwar bei der Wasserstoffgruppe in ganz derselben Weise wie in der Sauerstoffgruppe, wie in  $Cl_2O$ ,  $Cl_2O_3$ ,  $Cl_2O_5$ ,  $Cl_2O_7$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  u. s. w.

Aber dieser Wechsel des Atomwerthes betrifft nicht nur das quantitative Verbindungsvermögen des Elementaratoms. Die chemische Natur des Ganzen ist damit auch eine andere geworden. Die Veränderung der quantitativen Verbindungsart ist nur eine besondere Aeusserung der veränderten rein qualitativen Beziehungen.

Nehmen wir also an, dass in dem Atome die elektrochemisch bindende Kraft mit einer gewissen Stärke wirkt, sei es nach der positiven oder nach der negativen Seite hin, so muss dieses Quantum von Kraft, wenn es sich in einem einzigen Punkte concentrirt, in der anfänglichen Richtung stärker wirken, als wenn es zur Bindung mehrerer Atome sich auf mehrere Angriffspunkte vertheilt.

Der Unterschied des Positiven und des Negativen ist nur relativ.

Es ist hinreichend bekannt, dass die kräftig positiven Alkalimetalle K, Na, Ba etc. nur 1- und 2-atomig wirken, dass die kräftig negativen Haloide und Amphide, insofern sie als solche wirken, ebenso entschieden nur 1- und 2-atomig auftreten.

Es ergibt sich ferner bei dieser Annahme, dass die mehratomigen Elemente, mögen sie, 1- und 2-atomig wirkend, vorherrschend positiver oder negativer Natur sein, ohne Ausnahme als elektrochemisch unbestimmt bezeichnet werden müssen. Es ist somit eine leicht zu erklärende Thatsache, dass z. B. der negative Schwefel und das positive Mangan sich in Bezug auf die Eigenschaften der Verbindungen um so mehr nähern, je höher die Sättigungscapacität steigt, dass somit die Mangansäure  $MnO_3$  nur als eine Variation desselben Themas erscheint, welches sich in der Zusammensetzung der Schwefelsäure  $SO_3$  nur etwas entschiedener ausspricht, während man sich gewöhnt hat, die manganige Säure  $MnO_2$  als indifferentes Superoxyd zu bezeichnen und endlich in den Verbindungen  $MnO$  und  $H_2S$  Körper ganz entgegengesetzter Natur hat erkennen müssen.

Jedenfalls ist die Schwefelsäure, was aus dem an sich negativen Charakter des Schwefelatoms sich leicht erklärt, eine stärkere Säure als die Mangansäure. Wir können doch nicht umhin, die entschieden negative Wirkungsart des Radicals in beiden Fällen in erster Linie dem Sauerstoff anzurechnen. Der Sauerstoff ist jetzt wie früher als Säurebilder zu bezeichnen.

Noch deutlicher tritt dieser wesentliche Einfluss des



## 200 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

Sauerstoffs hervor, wenn wir Beispiele wählen, wo das als Grundlage dienende mehratomige Element, wie der vor anderen elektrochemisch unbestimmte Stickstoff, zu gleicher Zeit mit Sauerstoff und mit Wasserstoff entschiedene Radicale bildet, wie das mit Alkalimetallen wetteifernde Ammonium  $H_4N$  und das entsprechende, kräftig negative Nitylradical  $NO_2$ . Dasselbe zeigt uns der 4-atomige Kohlenstoff, welcher so hartnäckig auf der zweiten Sättigungsstufe beharrt und folglich auch nur Radicale von schwächer ausgesprochen elektrochemischer Wirkungsart entstehen lässt. Das Alkoholradical  $CH_3$  ist schwach positiv, wie das Säureradical Carbonyl  $CO$  ebenso schwach negativ.

Wir theilen also die Elemente in Bezug auf ihre Bedeutung für die Entstehung der zusammengesetzten Radicale der leichteren Uebersicht wegen in zwei Hauptgruppen: die elektrochemisch passiven, die als Grundlagen dienenden mehratomigen und eben deshalb elektrochemisch unbestimmten, wie  $C$ ,  $N$ ,  $N$ ,  $S$ ,  $S$ ,  $Cl$ ,  $Cl$ ,  $Cl$  u. s. w. und andererseits die elektrochemisch activen, die eigentlichen Bausteine des Ganzen, der Sauerstoff und der Wasserstoff.

Wie nun die einfach wirkenden Grundstoffe um so entschiedener positiv oder negativ auftreten, je weniger sich ihre elektrochemische Kraft auf mehrere Punkte theilt, so ist es auch bei ihren Vertretern, den zusammengesetzten Radicalen überhaupt der Fall. Je stärker die Säuren sind, desto entschiedener wirken auch diejenigen der Wasserstoffgruppe 1-atomig, diejenigen der Sauerstoffgruppe 2-atomig. Z. B. die Schwefelsäure  $SO_3$  ist immer 2-atomig, die Salpetersäure  $N_2O_5$  ebenso ausschliesslich 1-atomig. Eine 4-basische Säure des Radicals  $SO$  oder eine 3-basische des Radicals  $NO$  kennen wir nicht.

Treten diese niederen Complexe als selbstständige Radicale auf, so erniedrigt sich auch die Sättigungscapacität im Ganzen. Die schwache Säure des ausschliesslich 4-atomigen Kiesels wirkt ebensowohl 4- als 2-basisch,

die Phosphorsäure ist in der Regel 3-basisch, die im Vergleich mit  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  schwache Ueberjodsäure auch 5-basisch u. s. w.

Von den 3 Sauerstoffatomen der Schwefelsäure sind also zwei in anderer Weise gebunden als das leicht bewegliche und leicht austauschbare dritte. Wir sagen ganz einfach, jene gehören dem Radicale, dieses ist extraradical, d. h. die zwei Atomeinheiten, welche sich im Sulfuryloxyde durch ein bewegliches Sauerstoffatom vertreten, bieten, um mit Berzelius zu reden, jene festen Punkte dar, welche die Säure gegen die Basis richtet. Was gemeinschaftlich das Radical ausmacht, ist der gemeinschaftliche Träger des elektrochemischen Gegensatzes. Bei dem Chlorammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist augenscheinlich der Fall derselbe.  $\text{H}_4\text{N}$  ist hier nur das als Ganzes wirkende positive Radical, wie in der Salpetersäure das entsprechende negative Nitrylradical  $\text{NO}_2$ .

Bei keinem Elemente treten die Eigenschaften als Radicalbilder oder das Vermögen, in besonders inniger Bindung mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff ein elektrochemisches Ganzes zu bilden, so entschieden ausgesprochen hervor, wie beim Kohlenstoff, der Grundlage der organischen Körper, ausserdem auch dadurch besonders ausgezeichnet, dass er mit eigenthümlicher Zähigkeit das einmal Angebundene festhält. Es erklärt sich daraus ohne Schwierigkeit die Substitutionsfähigkeit des Wasserstoffs der organischen Radicale durch Chlor, Brom u. s. w., so dass nur eine etwas grössere Menge des negativen Elements in Bezug auf die Eigenschaften der Verbindung sich mehr augenfällig geltend macht.

Treten nun zwei oder mehrere Atome desselben oder verschiedener mehratomiger Elemente als Grundlage des Ganzen auf, so nennen wir das Radical oder den Körper überhaupt gepaart und die Verbindung, die im Allgemeinen bei den elektrochemisch unbestimmten mehratomigen Elementen von besonderer Festigkeit zu sein scheint, eine Verbindung durch Paarung.

## 202 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

Es scheinen bei dieser Art normaler Paarung in der Regel die sonst extraradical wirkenden Angriffspunkte der mehratomigen Elemente thätig zu sein. Dehnt sich die Bindung auch auf intraradicalen Angriffspunkte aus, wie bei dem als Doppelatom wirkenden 3-atomigen Stickstoff, wie beim Kohlenstoff in den Phenylkörpern, so scheint sie eine noch grössere Festigkeit zu erlangen.

Treten organische Radicale intraradical als eigentliche Vertreter des Wasserstoffs oder Sauerstoffs auf, so bezeichnen wir die so entstehenden mit den normal zusammengesetzten isomeren als Isokörper.

---

Dass der Einfluss des elektrochemischen Gegensatzes sich überall in ähnlicher Weise, und dass die allgemeinen Gesetze der Bindung im ganzen Bereiche der Chemie dieselben sind, hatte ich mir zur Aufgabe gestellt, in der früher citirten Arbeit durch Beispiele aus verschiedenen Gebieten der Wissenschaft nachzuweisen.

Es schien mir dabei besonders wichtig, die verschiedenen Verbindungsformen des Stickstoffs genau zu verfolgen, weil eben dieses Element zwischen dem Kohlenstoff, welcher überhaupt den organischen Körpern ihren allgemeinen Charakter verleiht, und zwischen den rein anorganischen Grundstoffen den natürlichen Uebergang bildet, indem es, wie der Kohlenstoff mehratomig und nächst diesem unter den radicalbildenden Elementen die erste Stelle einnehmend, zu gleicher Zeit, 3-atomig wirkend, an die extraradicalen Amphide augenfällig erinnert.

Um die in mancherlei Weise aufgefassten anorganischen Verbindungsformen des Stickstoffs, die wir als Metallammoniakbasen bezeichnen, zu erklären, fand ich mich veranlasst, die alte Paarungsformel von Berzelius von Anfang an in Rücksicht zu nehmen. Man braucht nur die Aequivalentformel gegen die entschieden atomistische auszutauschen.

Berzelius schrieb die zweite Basis von Reiset:  $\text{Pt NH}_2. \text{NH}_4. \text{Cl}$  d. h. als Paarung von Ammonium, in

gewöhnlicher Weise Chlor, Sauerstoff u. s. w. sättigend, mit Platinamid als chemisch unwirksamen Paarling.

Wie die alte Paarungsformel des Anilins in die Formel von Würtz oder wie die Paarungsformel der Essigsäure in diejenige von Kolbe leicht verwandelt wird, so bedarf es nur der einfachsten Handhabung des uns jetzt bekannten allgemeinen Sättigungsgesetzes, um von dieser allerdings hypothetischen aber sonst vollständig richtig aufgefassten Paarungs- und zu gleicher Zeit Constitutionsformel zu der unseren jetzigen Forderungen entsprechenden, streng atomistischen Constitutionsformel zu gelangen.

Wir erhalten, indem wir der Erfahrung gemäss das Stickstoffatom einfach wirkend und 5-atomig annehmen, für die Reiset'sche Basis die Formel:  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$

Es liegt nahe, die Blutlaugensalze, welche schon Berzelius als gepaart auffasste und ebenso die salpetrig-sauren Doppelsalze, deren nahe Verwandtschaft mit den vorigen sich nicht verkennen lässt, beide in gleicher Weise aufzufassen.

Es wäre also das gewöhnliche Kaliumplatincyanür:  $\text{K} \cdot \text{NC} \cdot \text{NC} \cdot \text{Pt}$ , und das entsprechende salpetrigsaure Salz:  $\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{NO} \cdot \text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{Pt}$ .

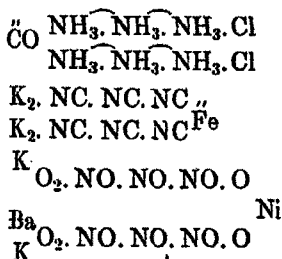
Ein Unterschied von den positiven Ammoniakcomplexen liegt augenscheinlich darin, dass, während bei diesen nur die Angriffspunkte des 5-atomigen Stickstoffs bei der gegenseitigen Bindung thätig sind, bei jenen, weil C und O nur 2-atomig wirken, eine doppelte Bindung der Atome angenommen werden muss.

Uebrigens behält im Blutlaugensalze das Cyan seinen gewöhnlichen Charakter als Haloidradical, das Nitrosyl dagegen wie auch sonst ausschliesslich als Amphidradical. Das Platin, welches so zu sagen, als Stütze des Ganzen dient, ist also im letzteren Falle nächstens an Sauerstoff gebunden.

## 204 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

Bei den Metallen der Eisengruppe kann sich die paarungserregende Kraft weiter ausdehnen. Die an einander gepaarten Stickstoffatome treten in der Regel zu 8 statt 2 auf.

Das Kobalt giebt also ein Triamin, das gewöhnliche Blutlaugensalz enthält Tricyan, die salpetrigsauren Doppelsalze des Kobalts und Nickels sind Verbindungen des Trinitrosyls:



Die normalen Paarungen des organischen Kohlenstoffs wiederholen sich also hier in den nur seltener und nur unter gewissen Bedingungen (ein paarungserregendes Metall muss dabei sein) auftretenden Complexen des 5-atomigen Stickstoffs. Diammoniak  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$ , Dicyan  $\text{NC} \cdot \text{NC}$ , Din nitrosyl  $\text{NO} \cdot \text{NO}$ , das Triammoniak, das Tricyan, das Trinitrosyl sind nur neue Variationen der gewöhnlich einfach wirkenden Complexe, Ammoniak, Cyan, Nitrosyl  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NC}$ ,  $\text{NO}$ , gleichwie sich das einfache Carbonyl  $\text{CO}$  im Oxalyl  $\text{CO} \cdot \text{CO}$ , wie sich das Methylen  $\text{CH}_2$  im Aethylen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ , Propylen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$  u. s. w. wiederholt.

Das Vermögen die Bindung der Stickstoffatome in dieser eigenthümlichen Weise zu vermitteln, kommt bekanntlich bei der Mehrzahl von eigentlichen Metallen vor. Bei keinen anderen zeigt sich dasselbe so bestimmt ausgesprochen oder zeichnet sich die Bindung so besonders durch Festigkeit aus, wie bei den oben citirten Platin- und Eisenmetallen.

Es lässt sich bei diesen gepaarten Körpern ebenso wenig wie bei anderen der Einfluss des elektrochemischen Gegensatzes verkennen. Es zielt augenscheinlich alles

darauf hin, dass durch die Anhäufung der schon an sich kräftig elektrochemisch wirksamen Stickstoffcomplexe die beziehungsweise positive oder negative Kraft des Ganzen zum vollständigeren Neutralisiren des Gegensatzes verstärken mag. Das Platindiammoniak wirkt als kräftig positives Radical, das sich durch Chlor, Schwefelsäure u. s. w. vollständig sättigt, das Eisentricyan ist schon lange als entschieden negatives Haloidradical aufgefasst, das Platindinitrosyl ist ein ebenso kräftig wirkendes Amphiradical.

Es folgt übrigens von selbst, dass in Bezug auf die eigentlichen Zersetzungen der positive Ammoniakcomplex sich anders verhalten muss, als die beiden negativen. Z. B. bei Erhitzung der Reiset'schen Basis wird ganz einfach das eine Ammoniakatom weggenommen, während das zweite die Rolle als Binder des negativen Radicals Cl, Br u. s. w. übernimmt. Die Verbindung  $Pt. NH_3. Cl$  ist noch vollständig normal.  $K. NC. R$  oder  $K. O. NO. O. R$  kann nicht existiren, die negativen Glieder  $NC. R$  u. s. w. können nicht als Radicale wirken. Dass dennoch auch  $NH_3$  nach der Regel wie das  $NC$  und  $NO$  zweifach bis dreifach gepaart auftritt, zeugt nur um so mehr für den nahen Zusammenhang zwischen den fraglichen als selbstständiges Ganzes wirkenden Stickstoffcomplexen.

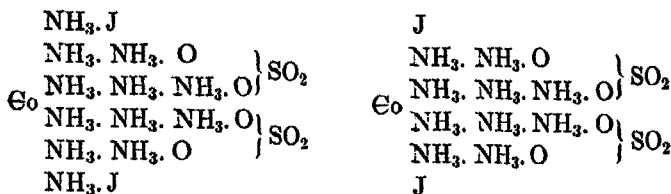
Was übrigens die Paarungsformel der besagten Base betrifft, so habe ich ihre Richtigkeit auf verschiedene bisher dargestellte Derivate derselben zu prüfen gesucht. Ich muss auf die früher citirte Arbeit, worin diese und ähnliche Fragen behandelt werden bis auf Weiteres verweisen.

Eine sehr interessante und öfters besprochene Reaction der Reiset'schen Basis ist ihr Vermögen ohne weitere Veränderung des atomistischen Baues des Ganzen 2 Atome Cl, Br u. s. w. aufzunehmen. Das 2-atomig wirkende Metall geht zum 4-atomigen über, ganz wie beim Ueberführen des Chlorürs in Chlorid durch Aufnahme von Chlor.

Die Kobaltbase, welche dem Kobaltoxydul entspricht, oder das schon genannte Kobaltriamin nimmt direct

## 206 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

Sauerstoff auf. Die Annahme lag nahe, dass gleichwie beim Platin so auch hier ein Salzbildner als Mittel zum Erheben des Metalles zur Vieratomigkeit angewandt werden konnte. Bei den entschieden positiven Eigenschaften des Kobalts liess sich voraussehen, dass sich vor anderen das Jod dazu eigne, d. h. weniger als die stärkeren Salzbilder zum Entstehen von unmittelbaren Metallverbindungen unter gleichzeitigem Losreissen der gepaarten Stickstoffatome Anlass zu geben. Ich darf doch bis jetzt auch hier die noch nicht vollständig untersuchten vielerlei in dieser Weise entstehenden Verbindungen von dem Typus des Roseo- und Luteo-kobaltiake nur ganz beiläufig erwähnen, z. B. von den mehr normal zusammengesetzten das gelbe in Ammoniak unlösliche Luteosalz und das schön weinrothe, in Ammoniak leicht lösliche Roseosalz von den Formeln:



Ebenso fehlen mir noch die näheren Details in Bezug auf die in stark glänzenden, dunkel gefärbten Krystallen auftretenden Verbindungen, welche ich beim Einwirken von Jod auf Ammoniakbasen solcher Metalle erhielt, welche wie Zink, Kupfer, Kadmium überhaupt mit Stickstoff wenig beständige Verbindungen geben.

Wenn dieselbe Reaction, welche, wie so eben angeführt wurde, die Reiset'sche Basis vorzugsweise kennzeichnet, auch bei den übrigen als analog vorausgesetzten Stickstoffverbindungen mit NC oder NO statt  $\text{NH}_3$  nachgewiesen werden könnte, so wäre allerdings für die Annahme einer völlig analogen Gruppierung der Atome eine wichtige Stütze gewonnen.

Ich versuchte also die Darstellung eines jodhaltigen Blutlaugensalzes, worin ohne weitere Veränderung in der

Lagerung der Atome nach der Formel  $\begin{matrix} K_2 \cdot Cy_3 \\ K_2 \cdot Cy_3 \end{matrix} FeJ_2$  das

Eisen einfach zur Zweiatomigkeit erhoben wäre, sah mich aber genöthigt, wegen der Schwierigkeit die höchst unbeständige Verbindung in bestimmt isolirter Form darzustellen, bei dem einzigen Beweise für ihre Existenz stehen zu bleiben, welcher sich aus dem synthetischen Versuche als solchen unmittelbar ergab.

Jedenfalls ist die Angabe von Gerdy und Reindel, „das Blutlaugensalz erleide durch Jod keine Veränderung“, nicht richtig.

Es liess sich denken, dass das Platin mit seiner weit entschiedener ausgeprägten Vieratomigkeit und der überhaupt mehr als gewöhnlich grossen Beständigkeit der einmal entstandenen Verbindungen viel bessere Gelegenheit zur Prüfung von der Richtigkeit meiner Auffassung bieten würde. Ich war aber genöthigt, für den Augenblick die Ausführung der Versuche zu verschieben und musste mich also in Betreff dieses Metalles auf die theoretische Voraussetzung beschränken, dass der früher als sogen. Platincyanidchlorkalium  $KCl + PtCy_2$  beschriebene Körper nichts anderes sei als das fragliche Analogon von Gros' Basis oder  $K_2 \cdot Cy_2 \cdot PtCl_2$ .

Wird eine Lösung des Kaliumplatincyanürs bei gelinder Erwärmung mit Jod behandelt, so färbt sich hier wie beim Blutlaugensalze die Lösung dunkelbraun, Jod wird aufgenommen und beim Erkalten der concentrirten Lösung tritt nach und nach die gesuchte Jodverbindung in grossen scheinbar quadratischen aber wahrscheinlich rhombischen dunkelbraunen Krystalltafeln auf, die sich übrigens unverändert erhalten, aber beim wiederholten Eindampfen der Lösung endlich unter Verlust von Jod zum ursprünglichen Salze wieder hergestellt werden. Meine Annahme in Bezug auf das Produkt der Einwirkung von Jod auf gewöhnliches Blutlaugensalz scheint sich hierdurch zu bestätigen.

Wird die Lösung dieses neu entstehenden Salzes mit Brom oder Chlor behandelt, so fällt Jod aus; setzt man nun



## 208 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

nach dem Abfiltriren desselben das Zuführen von dem stärkeren Salzbilder bis zum Verschwinden der braunen Farbe fort, so enthalten die Lösungen die entsprechenden Chlor- oder Bromverbindungen in vollkommen reinem Zustande und ohne alle fremde Beimischungen. Das Chlorsalz  $K_2 Cy_2 Pt Cl_2$  entspricht in allen Theilen der Beschreibung von Knop und Schnedermann; das Bromsalz bildet auch grosse tafelförmige Krystalle aber von rein gelber Farbe.

Diese Reaction, die in jeder Hinsicht ein besseres Resultat ergibt, als die früher angewandten, ist auch rücksichtlich der elektrochemischen Beziehungen von grossem Interesse, weil sie den Einfluss des mehr oder minder stark negativen Charakters der verschiedenen Salzbilder sehr deutlich hervortreten lässt. Wird Kaliumplatincyannür mit Chlor behandelt, so ist die Verwandtschaft zum Kalium noch zu stark. Das Kalium muss sich als Chlorkalium abscheiden unter gleichzeitiger Entstehung des bekannten kupferrothen Sesquicyanidsalzes, eine Reaction, die, wenn gleich in ihren näheren Details noch unerklärt, doch im Wesentlichen der Bildung des rothen Blutlaugensalzes nach derselben Weise vollständig entspricht. Das rothe Salz widersteht andererseits der fortgesetzten Einwirkung des Chlors nicht. Soll sich nicht die ganze Menge des Cyans von seiner Verbindung mit Kalium losreissen, so muss die endliche Folge das Entstehen des kräftig negativen Chlorplatincyannradicals werden, das allein stark genug ist, wenigstens eine Zeit lang dem Vereinigungsstreben des Chlors zum positiven Metalle zu widerstehen. Das Brom ist noch hinreichend negativ, um im Hauptsächlichen das nämliche Resultat zu geben, d. h. es bildet sich auch hier Sesquicyanidsalz und Bromkalium.

Das Jod dagegen kann nicht seine Verbindungskraft zum Kalium geltend machen, sondern muss, so zu sagen, mit dem schwächeren Platin vorlieb nehmen. Die Reaction bleibt also beim Erheben der Sättigungscapacität desselben durch einfache Addirung stehen.

Wird nun statt Kalium ein schwächer positives Metall in Anwendung gebracht, so wird das Verhältniss, je nach

der grösseren oder geringeren Stärke ein anderes. Z. B. das Bariumsalz giebt noch mit Brom ein vollkommen reines Additionsprodukt, während das Chlor auch hier zunächst Chlorbarium und kupferrothes Sesquicyanidsalz, und als Endprodukt unter Bildung einer bedeutenden Menge von Chlorbarium und also unter beträchtlichem Verlust an Material das gesuchte chlorhaltige Salz erzeugt. Es liess sich annehmen, dass die Verbindung eines noch schwächeren Metalls, wie etwa des Zinks, endlich auch mit Chlor ein reines Additionsprodukt geben würde. Das Chlor giebt auch mit diesem Metalle ein ganz gutes Resultat, wozu noch als besonderer Vortheil hinzukommt, dass das vollkommen unlösliche Cyanürsalz, je nachdem sich die neue Verbindung bildet, in leicht lösliche Form überführt wird.

Andererseits ist die Reaction ein hübsches Beispiel von dem wesentlichen Einflusse der einmal geweckten, vorher schlummernden Verbindungskraft, oder, mit anderen Worten, von der Bedeutung der sogen. doppelten Zersetzung zum Unterschiede von der Verbindung durch reine Addition. Wenn einmal das Platin im Cyanürsalz durch Aufnahme von Jod in die 4-atomig wirkende Modification überführt worden ist, so ist es nicht länger das Streben des Chlors sich mit Kalium zu verbinden, was im ersten Stadium über den Gang der Reaction entscheidet. Das schwächere Jod hat gleichsam einen neuen Weg für die starke Verbindungskraft des Chlors geöffnet, eine Umwerfung der Atome ist nicht mehr von Nöthen, das Jod wird verdrängt, das Chlor nimmt dessen Platz ein und mit dem Entstehen des kräftig negativen chlorhaltigen Complexes  $\text{Cy}_2\text{PtCl}_2$  ist ein gepaartes Radical entstanden, welches vielleicht ebenso vollständig wie das als Haloid einfach wirkende Chlor selbst, das positive Metall zu neutralisiren vermag.

Dass also das früher bekannte Kaliumchlorsalz nicht länger isolirt dasteht, sondern wie gewöhnlich die ganze Reihe von Salzen anderer Metalle mit sich bringt, folgt schon aus dem oben Angeführten, wie sich ferner annehmen

## 210 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

löst, dass die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, vor allem die chlor- und bromhaltigen, als kräftige Säuren wirken müssen. Eine vollständigere Beschreibung auf eine andere Gelegenheit verschiebend beschränke ich mich auf folgende Mittheilungen, die zur Bestätigung von der Richtigkeit meiner Voraussetzungen dienen mögen.

Die Salze der Chlorplatincyanwasserstoffsäure sind farblos oder hellgelb, diejenigen der bromhaltigen Säure dunkler gelb, bis rothgelb. Dass sich die Löslichkeit mit dem Eintreten des Chlors und Broms steigern muss, lässt sich schon im Voraus annehmen. Die Kalisalze sind also sehr leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol. Auch die Barytsalze sind ohne Schwierigkeit in Alkohol löslich und können daraus in grossen, wie es scheint, quadratischen Tafeln erhalten werden. Sogar die Salze der schweren Metalle sind mehr oder weniger leicht löslich. Z. B. das Chlorplatincyanzink kann mit Vortheil dargestellt werden, sowohl durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd, wie auch direct aus dem unlöslichen Cyanürsalze nach der oben genannten Methode. Es krystallisirt in Würfeln, gleich dem entsprechenden Bromsalz, welches sich durch die schön hochgelbe oder fast gelbrothe Färbung auszeichnet. Auch das Mangانبromsalz ist gelb und lässt sich in ziemlich grossen kubischen Krystallen erhalten. Das Chloreycankupfersalz scheidet sich viel schneller in kleinen anscheinend quadratischen fast farblosen spitzen Pyramiden aus. Das Bleisalz ist sehr leicht löslich u. s. w. Uebrigens verdient bemerkt zu werden, dass alle diese Salze wohl einen mehr oder minder starken Glanz besitzen, aber ganz und gar des schönen Farbenspieles entbehren, wodurch sich die reinen Cyanverbindungen so vorzüglich auszeichnen.

Die freien Säuren lassen sich durch die gewöhnliche Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure leicht erhalten. Die Bromplatinsäure ist äusserst leicht löslich und krystallisirt nur aus stark concentrirter Lösung in gelben langen Nadeln. Sie ist stark sauer und löst z. B.

## Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs. 211

mit Leichtigkeit metallisches Zink unter Bildung des entsprechenden hochgelben Zinksalzes.

Eine Analyse des Bromplatinecyanbariums mag hier angeführt werden: Berechnet nach der Formel:

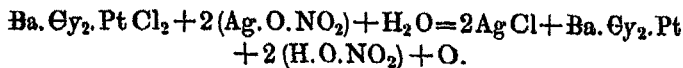
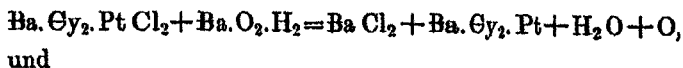
$$\text{Ba} \begin{matrix} \text{Cy. Cy} \\ \text{Cy. Cy} \end{matrix} \text{Pt Br}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$$

	Ber.		Gef.
Ba = 137	20,45	20,19	19,86
Cy = 104	15,52	—	—
Pt = 197	29,40	—	29,55
Br = 160	23,88	—	23,42
H <sub>2</sub> O = 72	10,75	—	—
	670		100,00

Allerdings müssen das Chlor und Brom ihren einmal eingenommenen Platz viel fester behaupten, als das schwächer gebundene Jod. Es zeigt sich jedoch auch hier, dass in dieser eigenthümlich combinirten Verbindungsform, worin die Wirksamkeit als zweibasische Säure fast ausschliesslich die Verbindungskraft in Anspruch nimmt, die Zweiatomigkeit des Metalls entschieden vorwaltet. So kann z. B. die freie Chlorsäure durch Einwirken von Schwefelwasserstoff auf das Kupfersalz nicht erhalten werden. Die Reaction bleibt anfangs bei der Reducirung der Chlorverbindung unter Abscheidung von Schwefel stehen. Es tritt also das eigenthümliche Verhältniss ein, dass der Schwefelwasserstoff, je nach der Menge der zu reducirenden Substanz, eine geraume Zeit auf ein überdem unlösliches Kupfersalz ohne Veränderung der lichten Farbe einwirken kann. Es kommt hiermit auch wohl überein, dass die Versuche, Sauerstoff, wozu das Platin allerdings wenig Verwandtschaft hat, statt Chlor oder Brom einzuführen, bis jetzt wenigstens sich ganz resultatlos erwiesen haben. Wird also das Chlorbariumsalz mit Barythydrat gekocht, so wird das Cyanürsalz wieder hergestellt, und ebenso beim Kochen mit überschüssigem Silbersalz, wobei die unlösliche Silberverbindung mit Chlorkalium das gewöhnliche Gmelin'sche Salz entstehen lässt. Ohne Zweifel

## 212 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

muss zu gleicher Zeit Wasserstoffsperoxyd oder vielmehr freier Sauerstoff entstehen etwa nach den Formeln:

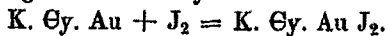


Dass die negativen additiv zugefügten Atome in den entsprechenden positiven Stickstoffcomplexen (Gros' Basis) mit weit grösserer Stärke gebunden sein müssen, ist von selbst deutlich. Das Einführen von Sauerstoff statt des Chlors wird also eher möglich, die Reduction mit Schwefelwasserstoff muss sich schwieriger ausführen lassen.

Dass die übrigen zur Platingruppe gehörenden Metalle entsprechende Verbindungen mit Cyan und den einfachen Salzbildern geben müssen, kann keinem Zweifel unterworfen sein. Wegen Mangels an hinreichendem Material von diesen seltenen Metallen habe ich damit besondere Versuche noch nicht anstellen können. Von noch grösserer Wichtigkeit scheint es mir jedoch zu sein, zum Prüfen meiner Auffassung das leichter zugängliche Gold, gewissermassen das Platin der Wasserstoffgruppe in derselben Richtung zu untersuchen. Dass hier die hauptsächlichsten Charaktere dieselben sein müssen, wie bei den entsprechenden Elementen der Sauerstoffgruppe, hatte ich keinen Grund zu bezweifeln, wenn sich auch das Gold durch seine eigenthümlich schwachen Verwandtschaften und sein weit entschiedeneres Streben, die höhere Sättigungscapacität, hier die Dreiatomigkeit, hervortreten zu lassen, auszeichnet. So giebt das Gold mit Leichtigkeit auch Cyaniddoppelsalze, während solche bei dem Platin gänzlich zu fehlen scheinen, wie auch bekanntlich das Ammoniak sehr leicht Verbindungen giebt, die auf die höchste Sättigungscapacität des Metalls hinweisen u. s. w. Aber auch hierin sah ich nur einen Grund mehr, die Existenz von Goldverbindungen vorauszusetzen, welche den im Obigen berührten Platinverbindungen entsprechen.

Allerdings konnten die bis jetzt vorliegenden Angaben zur Anstellung der Versuche wenig veranlassen. So theilt Gerdy mit (Dies. Journal 29, 181), dass Jod aus der Lösung des Kaliumgoldcyanürs Cyangold ausfällt unter Bildung von Jodkalium und Freimachung von Cyan:  $K\text{Cy}, \text{AuCy} + \text{J} = \text{AuCy} + \text{KJ} + \text{Cy}$ . Sogar das Jod sollte also hier eine vollständige Zersetzung veranlassen. Die Angabe rührt jedoch von demselben Verfasser her, welcher den Beweis hat liefern wollen, dass auch das gewöhnliche Blutlaugensalz gar keine Einwirkung von Jod erleide.

Es möchten wenige Reactionen in dem Masse charakteristisch und schwer zu verkennen sein, wie die Entstehung des Jodgoldcyanurkaliums durch directe Addition von Jod zum gelösten Goldcyanurkalium:



Auch ohne Erwärmung der Lösung tritt die Vereinigung fast augenblicklich ein. Das Jod nimmt eine röthliche Farbe an, die Flüssigkeit wird immer dunkler braun gefärbt und setzt endlich bei stärkerer Sättigung einen Brei von dunkelbraun violetten, fast haarfeinen langen glänzenden Krystallnadeln ab, die als schwerer löslich in kaltem Wasser durch Auflösung in Wärme leicht umkrystallisirt werden.

Dieses interessante Salz, welches mit gutem Recht als besonders bezeichnend für das Gold angesehen werden kann, giebt besonders augenfällig die bei den entsprechenden Platinverbindungen erwähnten Eigenschaften zu erkennen, wodurch sich die fragliche Klasse von additiven Verbindungen im Allgemeinen auszeichnen muss. Das Jod ist überhaupt lose gebunden und lässt sich in verschiedener Weise leicht entfernen.

Chlor und Brom führen beide beim Einwirken auf das Kaliumcyanürsalz vollständige Zersetzung unter Ausscheiden des gelben Goldeyanürs herbei. Aber ist nur das Jod einmal als Wegweiser da, so lassen sich auch hier die entsprechenden Chlor- und Bromcyanalze ohne Schwierigkeit herstellen. Das Bromsalz  $K. \text{Cy. Au Br}_2$  bildet gelbe, das

## 214 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

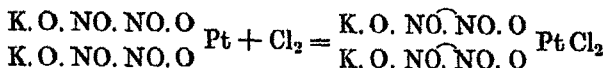
Chlorsalz K. Cy.  $\text{AuCl}_2$  fast farblose, dickere Krystallnadeln. Beide sind sowohl im Wasser wie im Alkohol sehr leicht löslich. Das Jodbariumsals, das sich auch direct herstellen lässt, bildet ziemlich schwerlösliche, dunkelbraune glänzende Krystallschuppen. Ich beschränke mich auch hier auf die Mittheilung des Resultats einer einzigen Analyse nämlich des Jodgoldcyankaliums, nach der Formel K. Cy.  $\text{Au J}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  berechnet:

	Ber.		Gef.		
K =	39,1	6,99	7,41	—	7,04
Cy =	52,0	9,29	—	—	—
Au =	196,5	35,11	35,12	35,85	35,45
J =	254,0	45,39	44,63	44,95	—
$\text{H}_2\text{O} =$	18,0	3,22			
	<u>559,6</u>	<u>100,00</u>			

Die hiermit nahe zusammenhängenden Versuche, die Existenz einer Ammoniakbase des einatomigen Goldes nachzuweisen, lasse ich für jetzt unberührt. Ich bemerke nur, dass sie nicht ganz ohne Erfolg geblieben sind.

Die im Vorigen besprochenen Versuche waren in der Absicht angestellt, die Berechtigung der Annahme einer ähnlichen Constitution der Cyandoppelsalze näher zu begründen. Es bleibt mir noch übrig, die Ergebnisse entsprechender Versuche kurz mitzuthemen, die dafür zum Beweis dienen sollten, dass auch die Doppel- und Tripelsalze der einbasischen salpetrigen Säure, als in ganz derselben Weise gepaarte Stickstoffcomplexe aufzufassen seien.

Wird salpetrigsaures Platinoxidkalki mit Chlor oder Brom behandelt, so bilden sich sehr leicht die additiven Verbindungen des vieratomigen Metalles, während nur ein verhältnissmässig geringer Theil dabei eine wirkliche Zersetzung erleidet, z. B.



Dass die stärkeren Salzbilder hier mit besserem Erfolg unmittelbar angewandt werden können, als bei den vorher erwähnten Cyanverbindungen, möchte aller Wahr-

scheinlichkeit nach mit dem kräftiger negativen Charakter in Zusammenhang stehen, wodurch hier der sauerstoffreiche als Radical wirkende Metallstickstoffcomplex sich auszeichnen muss. Das Chlor hat von vornherein weniger Anlass das Kalium anzugreifen.

Beide Salze sind ziemlich schwerlöslich und krystallisiren sehr leicht aus warm gesättigter Lösung in deutlich ausgebildeten kurzen Prismen; das Bromsalz mit hochgelber, das Chlorsalz mit heller gelber Farbe.

Folgendes Ergebniss der Analyse des bromplatinsalpetrigsauren Kalis mag angeführt werden, berechnet nach der Formel:

K. O. NO. NO. O		
K. O. NO. NO. O	Pt Br <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> O:	
	Ber.	Gef.
K = 12,47		—
Pt = 31,41		31,79
Br = 25,51		25,71
N = 8,93		—
O = 10,20		—
H <sub>2</sub> O = 11,48		—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	100,00	

Nach den alten additionellen Aequivalentformeln würde das chlorplatinsalpetrigsaure Kali folgenden Ausdruck erhalten:  $2 \text{KO}, \text{NO}_3 + \text{Pt O}_2, 2 \text{NO}_3 + \text{Pt Cl}_2$ . Es wäre also ein Tripelsalz von Platinchlorid mit salpetrigsaurem Platinoxydkali. Mit Anleitung dieser Formel gäbe es allerdings wenig Anlass die Existenz der Verbindung vorauszusetzen. Die atomistische Paarungsformel ist unbedingt der molekularen Aequivalentformel vorzuziehen.

In einer Abhandlung über die Verbindungen der salpetrigen Säure mit einigen Platinbasen (Svenska Vet. Ak. Handl. 1864) beschreibt Lang einen eigenthümlichen, als salpetrigsaures Platinoxydulammoniak bezeichneten Körper, welcher beim Auflösen des salpetrigsauren Platinoxydulkalis in kaustischem Ammoniak entsteht, und durch seine Eigenschaften, sowohl von dem salpetrigsauren Salze der ersten Basis Reiset's als von dem Doppelsalze der zweiten Basis Reiset's mit Platinoxydul sich bestimmt unter-



## 216 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

scheidet. Ich fand mich veranlasst (l. c. 353), die von Lang gegebene Aequivalentformel  $\text{Pt O, NO}_3 + \text{NH}_3$  in die atomistisch rationale umzuschreiben und wollte somit in der eigenthümlich indifferenten Substanz eine in gewöhnlicher Weise gepaarte Verbindung erkennen, welche zwischen den reinen Paarungsproducten einerseits des Ammoniaks, andererseits des Nitrosyls den natürlichen Uebergang bildet.

War die Formel richtig, so liess sich bei der überhaupt ungewöhnlichen Beständigkeit der gepaarten Platinverbindungen die Möglichkeit einer Addition von zweiatomigem Chlor oder Brom ohne Zersetzung des Ganzen anzunehmen.

Die Voraussetzung hat sich in Allem bestätigt. Chlor und Brom geben sehr leicht die gesuchten Verbindungen:



während auch hier eine verhältnissmässig sehr geringe Menge unter Entstehung anderer Verbindungen zersetzt wird.

Das Bromsalz bildet ziemlich grosse bald mehr in die Länge gezogene bald kürzere prismatische Krystalle von hochgelber Farbe. Das Chlorsalz tritt entschiedener in der letzteren Form auf mit Farbe und Glanz denjenigen des Strohhalmes vollkommen ähnelnd.

Ich habe auf diese Verbindungen ein ganz besonderes Gewicht gelegt; sie waren auch die ersten der hier erwähnten, womit Versuche angestellt wurden, weil damit die Existenz von Platinbasen angezeigt werden sollte, in welche das Ammoniak als inactives Paarungsglied eingeht; es ist damit zu gleicher Zeit, wenn auch nur indirect die Berechtigung der Gründe bewiesen, die ich zu Gunsten der Berzelius'schen Auffassung gegen die Ansicht von Claus angeführt hatte, nach welcher das Ammoniak in sämtlichen bis jetzt bekannten Metallammoniakbasen als unwirksames Paarungsmitglied (inactiver Paarling) anzusehen wäre.

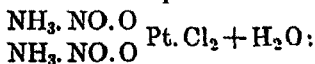
Andererseits tritt hierin die wirkliche Bedeutung einer Verbindung durch Paarung sehr deutlich zu Tage. Das Ammoniak ist nicht im eigentlichen Sinne des Wortes chemisch thätig, aber seine positive Kraft macht sich nichts desto weniger unverkennbar geltend. Das negative Paarungsmembrum wird gleichsam neutralisirt, und die Angriffspunkte des vieratomigen Platins erlangen in erhöhtem Grade die Fähigkeit positiv zu wirken. Der gepaarte Körper als solcher, nicht ausschliesslich ein besonderer Theil desselben ist der electrochemisch wirksame, wenn auch die nähere Art der Anlagerung der Atome immer einen wesentlichen Einfluss ausübt. Durch die Paarung werden Atome oder Atomcomplexe zu einem gemeinschaftlich wirkenden Ganzen vereinigt.

Obgleich also die Chlor- und Bromatome hier in ganz derselben Weise gebunden sind oder richtiger, obgleich sie ganz denselben Platz einnehmen, wie die additiv zugeführten Chlor- und Bromatome in den Platincyanverbindungen, so wird doch das Verhältniss bei doppelten Zersetzungen ein wesentlich anderes. Nur in diesem Falle tritt z. B. bei Behandlung mit Silbersalz ein wirklicher doppelter Austausch ein, während bei den als Säuren wirkenden Complexen mit NO oder NC der Salzbilder einfach subtrahirt wird. Kurz, das Platinnitrosaminchlorid verhält sich in Allem wie das Salz einer wirklichen Basis oder mit anderen Worten, es steht zu der ursprünglichen Substanz Platonitrosamin in demselben Verhältnisse wie z. B. das Aethylenchlorid  $C_2H_4Cl_2$  zu dem freien Aethylen  $C_2H_4$ .

Es wird somit das entsprechende schwefelsaure Salz erhalten nach der Formel:  $(NH_3 \cdot NO \cdot O)_2 Pt. Cl_2 + Ag_2. O_2. SO_2$   
 $= (NH_3 \cdot NO \cdot O)_2 Pt. O_2. SO_2 + 2 Ag Cl.$

Es krystallisirt in gelben glänzenden ziemlich schwer löslichen Nadeln. Nach Aequivalentformeln geschrieben wäre es:  $PtO_2, 2NO_3 + PtO_2, 2SO_3 + 2NH_3.$

Die Analyse des Chlorplatinnitrosamins gab:



## 218 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

	Ber.	Gef.
Pt	= 47,82	47,06
2 NH <sub>3</sub>	= 8,25	—
N <sub>2</sub>	= 6,80	—
O <sub>4</sub>	= 15,33	—
Cl <sub>2</sub>	= 17,23	17,21
H <sub>2</sub> O	= 4,37	—
	<u>100,00</u>	

Ich hatte mich in Bezug auf die Paarungen des fünfatomigen Stickstoffs in der öfters citirten Schrift auf die oben genannten Verbindungsformen: die Ammoniakbasen die Cyansalze und die Doppel- und Tripelsalze der salpetrigen Säuren beschränkt. Das Vorhandensein des allgemeinen Gesetzes, dessen durchgreifende Bedeutung nachzuweisen ich für den Augenblick mir zur Aufgabe gestellt hatte, war damit, insofern es sich um dieses beispielsweise angeführte wichtige Element handelte, hinreichend bewiesen. Mittlerweile lag es nahe anzunehmen, dass alles, was rücksichtlich der Paarungserscheinungen für das Cyan selbst, das Ammoniak und die Nitrosylsäure Gesetzmässiges gefunden war, auch für die mit dem Cyan so nahe verwandten Stickstoffcomplexe, Rhodanwasserstoffsäure und Cyansäure gelten müsste.

Bekanntlich schrieb Berzelius die beiden als Säuren wirkenden Stickstoffverbindungen HC<sub>2</sub>NS<sub>2</sub> und HO, C<sub>2</sub>NO, d. h. jene als die Wasserstoffsäure eines selbständigen schwefelhaltigen Radicals, diese als die normale Amphid-säure des einfachen Cyanradicals. Es ist freilich am einfachsten beide Säuren in einerlei Weise aufzufassen, aber wir können sie dann entweder laut der Rhodanformel von Berzelius H.NCS und H.NCO, oder der Cyansäureformel entsprechend H.S.NC und H.O.NC schreiben, um nicht zu sagen, dass hier wie beim Cyan selbst die Existenz von wesentlich verschiedenen isomeren Verbindungen möglich ist, wie z. B. neben dem gewöhnlichen Rhodan als Schwefelcyan  $\overset{\text{III}}{\text{S}}\overset{\text{II}}{\text{NC}}$  gesetzt, ein specifisch organisches Rhodan  $\overset{\text{IV}}{\text{S}}\overset{\text{III}}{\text{NC}}$  u. s. w.

Nehmen wir an, wozu wir allerdings genug Gründe

## Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs. 219

haben, dass wir in der anorganischen Chemie nur mit wirklichen Stickstoffverbindungen zu thun haben, d. h. mit Radicalen, worin nur Stickstoff die chemische Thätigkeit ausübt, so ist es für die uns jetzt vorliegende Frage vollkommen gleichgiltig, ob diese oder jene Formulierungsweise vorzuziehen sei. Der Stickstoff mag an das zweiatomige Radical CS oder CO, oder wie im Cyan selbst an den zweiatomigen Kohlenstoff C gebunden sein, es muss ihm mit ganz demselben Recht, das in Rede stehende Vermögen zuerkannt werden, fünfatomig wirkend sich selbst zu binden, oder an sich selbst gepaart polymer aufzutreten. Der Rhodanwasserstoff und die Cyansäure sind allerdings beide entschieden einbasische Säuren, aber müssen nichts desto weniger wirkliche Doppelsalze bilden können.

Rücksichtlich des Rhodans ist das Vorhandensein dieses Vermögens schon von Alters her bekannt. Es sind uns auch hierbei vor anderen die Doppelsalze des Platins bemerkenswerth; sie sind auch die einzigen, womit ich bis jetzt einige Versuche in der fraglichen Richtung angestellt habe.

Das Ergebniss dieser Versuche erklärt sich leicht beim ersten Blicke auf die Beschreibung Buckton's von den Rhodanplatinverbindungen, indem wir sogleich darin eine bestimmte Verschiedenheit von den Cyanverbindungen bemerken müssen, weshalb hier die beiden von vornherein denkbaren Salzserien ohne Schwierigkeit erhalten werden können, während beim Cyan wie beim Ammoniak die dem Oxyde entsprechenden Verbindungen entweder gänzlich fehlen oder wenigstens nicht normal auftreten. Es ist demnach wenig bemerkenswerth, dass z. B. das Brom auf Kaliumplatinrhodanür wesentlich anders einwirkt als auf die entsprechenden Cyanürsalze. Es addirt sich das Brom nicht, sondern führt nur das Rhodanür in Rhodanid über, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Bromkalium neben anderen Zersetzungsproducten. Dass die Reaction so äusserst leicht vor sich geht, wie der Versuch zeigt, rührt wohl auch davon her, dass das Rhodanidsalz  $K_2(S.Cy.S)_2$   $Pt(S.Cy)_2$  schwerer löslich ist als die Rhodanürverbindung:

## 220 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten

$K_2(S. Cy. S)_2 Pt$ . Eine ziemlich concentrirte Lösung des letzt genannten Salzes giebt also beim Zusatze des ersten Tropfens Brom sogleich eine Fällung von den leicht zu erkennenden goldglänzenden Krystallschuppen des Kaliumplatinrhodanides.

Dass, wie soeben bemerkt wurde, das Rhodan sehr leicht vollständig gesättigte Platinverbindungen giebt, während nur die Angriffspunkte des zweiatomigen Metalls ein entschiedener ausgesprochenes Vermögen zeigen, das Cyan und das Ammoniak zu binden, konnte, beiläufig gesagt, gewissermassen zur Stütze für die Ansicht dienen, dass die Formel  $S.NC$ , nach welcher das Metall unmittelbar an Schwefel gebunden wäre, der Formel  $NCS$  vorzuziehen sei, nach welcher der Stickstoff den Zusammenhang vermittelt. Es ist hinreichend bekannt, dass, nächst den Salzbildnern, vor anderen Elementen der Schwefel die sogenannten edlen Metalle mit besonderer Stärke bindet.

Was endlich die Doppelsalze der Cyansäure betrifft, so war hier die durch Versuche zu entscheidende Hauptfrage die, ob solche wirklich existiren oder nicht. Bei Kenntniss von der leichten Zersetzbarkeit dieser Säure war eine grössere Beständigkeit bei den gesuchten Verbindungen kaum zu erwarten.

Cyansaures Kaliumplatinoxydul oder meiner Auffassung nach das platocyansaure Kali:  $K_2.O_2.Cy_2.O_2.Pt$  scheint allerdings zu entstehen, wenn Lösungen von cyansaurem Kali und Platinchlorürkalium vermischt werden. Jedenfalls zersetzt sich aber die Verbindung sehr leicht unter Abscheidung einer dunkelbraunen humusartigen Substanz. Die Verwandtschaft des Platins ist also zu schwach, um hier dem gepaarten Complexe die sonst gewöhnliche Stärke mitzutheilen.

Ist die Cyansäure, wie auch eben ihre Unbeständigkeit zu beweisen scheint, wirklich eine Sauerstoffsäure  $O.NC$  und nicht  $NCO$ , so war zu erwarten, dass ein unedles Metall, vorausgesetzt, dass es, gleichwie das Platin, das besondere Vermögen besitzt, die Entstehung gepaarter Radicale zu vermitteln, im vorliegenden Falle

mehr befriedigende Resultate geben würde. Ich wurde also veranlasst, mit einem Kobaltsalze denselben Versuch anzustellen.

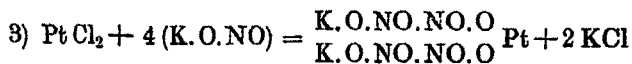
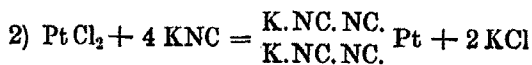
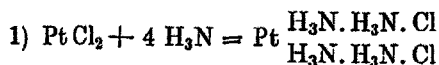
Vermischt man Lösungen von cyansaurem Kali und essigsaurem Kobaltoxydul, so wird die Flüssigkeit intensiv blau und scheidet allmählich grosse, dunkel lasurblaue quadratische Krystalle des gesuchten Salzes ab, gewöhnlich tafelförmig, seltener spitze Pyramiden.

Das Salz ist viel beständiger als die Platinverbindung und lässt sich ohne weitere Zersetzung durch Auflösung im warmen Wasser umkrystallisiren. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $K_2.O_2.Cy_2.O_2.Co$ , was insofern bemerkenswerth ist, als allerdings eher triplicirtes Cyan zu erwarten wäre. Die überhaupt schwache Verbindungskraft dieser Combinationsform des Cyans scheint sich also auch in dem schwächeren Paarungsvermögen auszusprechen.

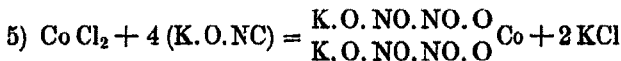
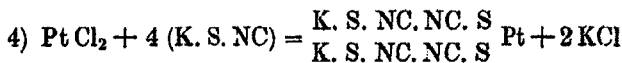
Die Analyse, mit der Berechnung nach der Formel:  
 $K.O.NC.NC.O$   
 $K.O.NC.NC.O$  Co verglichen, gab:

	Ber.	Gef.
K <sub>2</sub>	25,57	25,86
Co	19,35	19,34
4 NC	34,10	—
O <sub>4</sub>	20,08	—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00	

Um die oben mitgetheilten Resultate kurz zusammenzufassen, will ich zunächst die einander völlig entsprechenden Bildungsreactionen für die in Rede stehenden gepaarten Metallstickstoffverbindungen zum besseren Vergleich neben einander stellen:

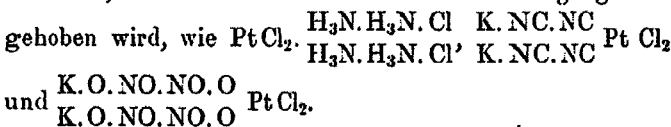


## 222 Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten



Bei den schwieriger zersetzbaren Verbindungen ist das unmittelbar erhaltene Anhydrid des Platinchlorürs das unbedingt beste Material für die Darstellung, indem man z. B. nur mit einer Lösung von salpétrigsaurem Kali zu kochen braucht, um sogleich salpétrigsaures Kali zu erhalten. Nur bei dem cyansauren Salze, welches keine Erhitzung verträgt, muss man das Kaliumsalz der Platinchlorürwasserstoffsäure anwenden und zwar auch, wie oben gesagt, ohne besonders guten Erfolg.

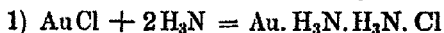
Nur bei den drei erstgenannten Platincomplexen ist es mir gelungen, additive Verbindungen mit Salzbildern darzustellen, indem das Metall auf die zweite Sättigungsstufe gehoben wird, wie  $\text{Pt Cl}_2$ .



Hieran reihen sich die Salze der gepaarten Ammoniaknitrosylbase, wie  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N. NO. O} \\ \text{H}_3\text{N. NO. O} \end{array} \text{Pt. Cl}_2$ .

Diese Derivate der ursprünglichen Verbindungen und ihre Bedeutung für die elektrochemische Auffassung überhaupt ist der nächste Gegenstand meiner Darstellung gewesen.

Uebrigens habe ich einiger entsprechenden Versuche mit dem Golde erwähnt, die ich als Beispiele des in Rede stehenden Verbindungsgesetzes auch bei den Elementen der Wasserstoffgruppe vorgenommen habe. Die Bildungsreactionen für die gepaarten Verbindungen wären hier:

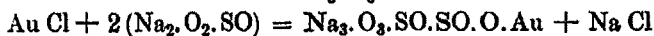
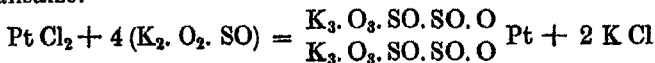


Bei der Ammoniakverbindung bleibt die Paarung bei einem Atome Stickstoff stehen, also nach der Formel:

$\text{Au Cl} + \text{H}_3\text{N} = \text{Au. H}_3\text{N. Cl}$ , entsprechend der zweiten Base Reiset's.

Natürlich ist von den fraglichen Stickstoffcomplexen  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{NC}$ ,  $\text{NO}$  das  $\text{H}_3\text{N}$  der einzige, wovon nur ein Atom genügt, um mit Pt oder ähnlichen Metallen ein gepaartes Radical zu geben.  $\text{R. H}_3\text{N. Cl}$  ist eine gesättigte Verbindung des fünfatomigen Stickstoffs.  $\text{K.NC.R}$  kann nicht existiren. Dass nicht desto weniger Combinationen mit 2 (wie bei Pt) oder 3 Atomen (wie bei Co, Ni)  $\text{H}_3\text{N}$  besonders leicht entstehen, macht die Analogie mit  $\text{NC}$  und  $\text{NO}$ , wovon mindestens 2 Atome zugegen sein müssen, nur um so augenfälliger.

Dass auch in der anorganischen Chemie nicht nur Stickstoff, sondern auch andere mehratomige Elemente, die Fähigkeit besitzen, gepaarte Verbindungen zu geben, die in derselben Weise ein schwach positives Metall als grundlegendes Glied erfordern, habe ich kein Bedenken getragen anzunehmen. Ich beschränke mich hier, des Vergleiches wegen, auf die Mittheilung von den wahrscheinlichen Bildungsformeln der platin- und goldschwefligsauren Alkalisalze:



Die Platinsalze werden nach obiger Formel äusserst leicht erhalten.

Ich habe diese Versuche angestellt, um weitere Belege für den einfachen Satz zu gewinnen, dass die atomistische Auffassung einerseits, was wohl jetzt kaum des Beweises bedarf, in Bezug auf die ältere additive ihre volle Berechtigung habe, und andererseits ebenso unbedingt auf die Annahme einer nach bestimmten Gesetzen wechselnden Sättigungscapacität, wie auf ein genaues Achtgeben auf die elektrochemischen Beziehungen Anspruch mache.

Berzelius blieb bei den additiven Formeln:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $2\text{CrO}_3$  u. s. w. stehen, weil man überhaupt bei den Verbindungen höherer Ordnung über die nähere Lagerung der Atome sich noch keine bestimmte Vor-



stellung machen konnte. Formeln wie  $2(KO, NO_3) + PtO_2$ ,  $2NO_3 + PlCl_2$  wären dieser Auffassung nach allerdings ungewöhnlich aber übrigens ganz in der Ordnung. Für die modern typische Auffassung ist ebenfalls, aber aus rein theoretischen Gründen irgend eine additive Formel hier vollkommen unzulässig. Die Sättigungscapacität darf nicht wechseln, die qualitativen Begriffe sind nicht in der Natur, nur in den Betrachtungen des Chemikers begründet.

Die nähere Beschreibung und Analyse verschiedener hier nur angedeuteter Verbindungen wird später folgen.

## Ueber die Producte der sauren Gährung von Waizenkleie;

von

**August Freund.**

Als ich vor mehreren Monaten, nach der von Keller<sup>1)</sup> empfohlenen Methode, Propionsäure darzustellen versuchte, erhielt ich statt der gehofften Propionsäure, der Hauptsache nach, eine auf dem wässerigen sauren Destillate obenauf schwimmende ölige Flüssigkeit, von deren Bildung weder Keller, noch Förster<sup>2)</sup> (der ebenfalls nach der Angabe Keller's Propionsäure darstellen wollte, statt derselben jedoch hauptsächlich Ameisensäure gefunden haben will) Erwähnung thun.

Es schien mir daher nicht uninteressant, die flüchtigen sauren Producte einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und erlaube ich mir im Nachstehenden hierüber zu berichten.

A. Für den ersten Versuch brachte ich 1,26 Kilogr. Waizenkleie mit 12,6 Kilogr. zuvor auf 50° C. erwärmten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 73, 205.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der org. Chemie von Dr. H. Kolbe 1, 776.

Wasser nebst 315 Grm. Abschnitzeln gegerbten Leders und etwa 0,5 Kilogr. gepulverter Kreide zusammen, und überliess das Gemenge an einem mässig warmen Orte der Gährung.

B. Gleichzeitig wurde ein ebensolches Gemenge, jedoch mit ungegerbtem und nur mittelst Kalk entfettetem Leder der Gährung unterworfen.

In beiden Gemischen war nach etwa 20 Tagen, während welcher Zeit häufig umgerührt, und auch von Zeit zu Zeit die Temperatur beobachtet wurde, die Gährung beendet.

Die Temperatur während der Gährung war grösstentheils 25° oder wenig niedriger.

Nach beendeter Gährung wurde das Flüssige durch Leinwand gepresst, der Pressrückstand mit heissem Wasser nachgewaschen, das Spülwasser mit der Hauptmasse vereinigt und sodann mit einer Sodalösung so lange versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entstand.

Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf bis zur Honigeconsistenz eingedampft, und dann mit der nöthigen Quantität Schwefelsäure, welche mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, so lange destillirt (später unter Zusatz von Wasser) bis das Ueberdestillirende nur noch wenig sauer schmeckte.

Das Destillat bestand (ebenso von A wie B) aus einer wässerigen stark sauren Flüssigkeit, auf welcher eine nicht unbedeutende Menge ölicher Substanz obenauf schwamm.

Zunächst wurde das Destillat von A wie folgt weiter behandelt.

Die ölige Schicht, circa 70 Grm. (unentwässert) tragend, wurde von der wässerigen Flüssigkeit abgehoben, und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium fractionirt destillirt.

Dieselbe begann bei 150° zu sieden, alsbald stieg jedoch der Siedepunkt auf 170°, und bei 220° war die Destillation beendet. Unter 170° ging nur wenig über, zwischen 170—190° etwa 26 Grm., zwischen 190—202° 16,7 Grm. und über 202° (bis 220°) etwa 1,5 Grm. Aus

diesen Daten liess sich vermuthen, dass ich es möglicher Weise mit einem Gemenge von Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure zu thun hatte.

Da jedoch die erste Destillation mir wenig Hoffnung gab, bei der geringen Menge von Flüssigkeit, durch wiederholtes Fractioniren eine Säure von constantem Siedepunkt zu erhalten, so wurden die überdestillirten Fractionen einstweilen bei Seite gestellt, und die wässrige Flüssigkeit, in welcher möglicher Weise Propionsäure sein konnte, in Angriff genommen.

Zunächst wurde dieselbe, behufs der Trennung etwa vorhandener Ameisensäure, mit einer zur völligen Neutralisation nicht hinreichenden Menge Bleioxyd digerirt.

Während des Neutralisirens wurde wenig eines Salzes von pflasterartiger Consistenz ausgeschieden, und die von demselben abgossene Lösung liess beim Erkalten nadel förmige Krystalle eines in Wasser schwer löslichen Salzes fallen.

Die von denselben abfiltrirte Lösung der Bleisalze wurde nun, um die an Blei nicht gebundene Säure nicht zu verlieren, in einer mit Kühler und Vorlage verbundenen Retorte bis zur Honigsdicke eingesengt.

Das hierbei erhaltene saure Destillat wurde mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und (da das Natronsalz nicht krystallisiren wollte) zur Trockene gebracht, hierauf mit Schwefelsäure, die zur Hälfte mit Wasser verdünnt war, zersetzt.

Die abgeschiedene Säure wurde mit eingesenktem Thermometer destillirt, wobei unter  $150^{\circ}$  6,5 Grm., zwischen  $150$ — $165^{\circ}$  7 Grm. und als Rückstand im Kölbchen 2 Grm. erhalten wurden.

Auch diese Fractionen wurden einstweilen bei Seite gestellt, um später mit ähnlichen weiter behandelt zu werden.

Die zur Honigdicke eingedampften Bleisalze wurden nun mit 93procentigem Weingeist in der Wärme behandelt und warm filtrirt. Das hierbei auf dem Filter gebliebene Salz, wurde mit dem bereits erwähnten nadel förmigen, in Wasser schwer löslichen, sowie auch einer kleinen Menge

aus dem pflasterartigem Salze durch Behandeln mit Alkohol erhalten vereinigt, mit Alkohol gewaschen, und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Es besass alle Eigenschaften des Ameisensauren Bleioxyds, und gab bei der Verbrennung Zahlen, welche mit den für das Ameisensaure Bleioxyd berechneten gut übereinstimmen.

0,971 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2869 Grm. Kohlensäure, 0,063 Grm. Wasser und 0,7195 Grm. im Schiffehen zurückgebliebenes Bleioxyd.

	Berechnet für	gefunden
	$C_2H_2PbO_4$	
C	8,08	8,06
H	0,67	0,72
Pb	69,69	68,79 <sup>1)</sup>

Die vom Ameisensauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung wurde vom Alkohol durch Abdestilliren befreit und das zurückgebliebene Salzgemenge (eine honigartige fadenziehende Masse, aus welcher durch Lösen in Wasser und freiwilliges Verdunsten nur undeutliche, warzenförmige Krystalle erhalten werden konnten) mit Kohlensaurem Natron zersetzt.

Die vom Kohlensauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung gab beim Eindampfen Krystalle von Essigsäurem Natron, welche von der Mutterlauge getrennt wurden, und als diese keine weiteren Krystalle mehr absetzte, so wurde dieselbe zur Trockene gebracht und mit Schwefelsäure zersetzt.

Die von der Lösung des doppelt-schwefelsauren Natrons abgehobene Säure gab bei einer fractionirten Destillation circa 17,5 Grm. unter 150°, 8,7 Grm. zwischen 150—165° und ebensoviel zwischen 165—200° siedender Flüssigkeiten.

<sup>1)</sup> Der zu gering gefundene Bleigehalt erklärt sich aus einer geringen Menge während der Verbrennung verspritzter Substanz, da jedoch die für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen, sowie auch sonstige Eigenschaften des Salzes, keinen Zweifel über die Identität mit Ameisensaurem Bleioxyd zuliessen, so wurde eine directe Übereinstimmung für überflüssig erachtet.

Schon aus diesen Daten war ersichtlich, dass, wenn überhaupt bei dieser Gährung Propionsäure gebildet wurde, die Menge derselben sehr gering sein konnte, denn nur in den unter  $150^{\circ}$  siedenden Antheilen, im Ganzen etwa 26 Grm. betragend, wäre dieselbe zu suchen gewesen.

Ich unterwarf nun das Product der Gährung B (mit ungegerbtem Leder) einer ähnlichen Behandlung und erhielt nahezu dieselben Mengen ähnlich siedender Flüssigkeiten.

In beiden Gemischen musste somit die Gährung dieselbe gewesen, und vorzüglich Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt, als jener der Propionsäure gebildet worden sein.

Die über  $150^{\circ}$  siedenden Antheile beider Gührungen wurden vereinigt, mit Chlorecalcium nochmals entwässert und fractionirt destillirt. Da jedoch selbst durch wiederholtes Fractioniren, keine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte erhalten werden konnte, so wurde die ganze Quantität, circa 87 Grm. in fünf Fractionen getheilt.

- |    |          |                   |        |      |       |
|----|----------|-------------------|--------|------|-------|
| a. | zwischen | $150-165^{\circ}$ | (circa | 17,5 | Grm.) |
| b. | „        | $165-175^{\circ}$ | ( „    | 14,5 | „ )   |
| c. | „        | $175-190^{\circ}$ | ( „    | 12,4 | „ )   |
| d. | „        | $190-198^{\circ}$ | ( „    | 17,5 | „ )   |
| e. | „        | $198-220^{\circ}$ | ( „    | 25,0 | „ )   |

Die erste musste der Hauptsache nach aus Butter-säure bestehen, die zweite möglicher Weise aus Butter- und Valeriansäure, die dritte und vierte konnten Gemenge von Valerian- und Capronsäure, — die fünfte endlich, (da sie grösstentheils zwischen  $198-205^{\circ}$  übergang, und erst gegen das Ende der Destillation, wahrscheinlich in Folge Ueberhitzung der Siedepunkt auf  $220^{\circ}$  stieg) nahezu reine Capronsäure sein.

Die verschiedene Löslichkeit der Butter-, Valerian- und Capronsäure schien mir ein Mittel an die Hand zu geben, um durch successives Waschen mit Wasser diese Säuren von einander zu trennen, oder doch wenigstens die am schwersten lösliche Capronsäure zu isoliren.

Es wurden zu diesem Zwecke die vier letzten Fractionen vorerst mit so viel Wasser versetzt, als dieselben,

bis zur anfangenden Trübung, aufzunehmen vermochten. (*b* nahm dabei am meisten — *e* am wenigsten auf.)

Hierauf wurde jede derselben mit einer ihrem Gewichte gleichen Menge Wasser geschüttelt, nach dem Klären dann die wässerigen Schichten vorsichtig ausgehoben und gewogen, und diese Operation so lange wiederholt, bis das in Lösung Gehende constant blieb. (Beiläufig 1 : 80.) In der Fraction *e* trat dies schon nach vier Waschungen ein, — in den anderen Fractionen erst nach neun Waschungen.

Von *b* blieben nach dem Waschen nur wenige Tropfen, — von *e* circa 3 Grm., von *d* 8 Grm. zurück, während von *e* nur wenig in Lösung ging.

Die nach dem Waschen zurückgebliebenen Mengen wurden vereinigt und mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Etwas über 100° begann die Flüssigkeit zu sieden, und es gingen dabei einige milchig getrübte Tropfen über, alsbald stieg jedoch der Siedepunkt auf 199° (worauf die Vorlage gewechselt wurde), und bei 205° war bis auf etwa 1,5 Grm. Alles überdestillirt. Bei einer abermaligen Destillation konnten etwa 26 Grm. zwischen 201—203° siedender Flüssigkeit erhalten werden, ausserdem etwa 7,3 Grm. wässeriger, zwischen 199—201° siedender Säure, und gegen 3 Grm. Rückstand.

Dieser Lotztere wurde mit Barytwasser neutralisirt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, wobei ein in dünnen, durchsichtigen, an der Luft trüb werdenden Blättchen krystallisirendes Salz resultirte, welches bei der Analyse sich als capronsaurer Baryt erwies.

0,2645 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben im Porzellanschiffchen mit Sauerstoff verbrannt 0,3515 Grm. Kohlensäure 0,1435 Grm. Wasser und 0,130 Grm. Rückstand im Schiffchen, welcher unmerklich grau gefurbt war und beim Auflösen in Salzsäure aufbrauste.

Der direct gefundene Kohlenstoff = 36,24 % ist zu gering, nimmt man jedoch den Rückstand im Schiffchen als kohlen-sauren Baryt an, so lassen sich daraus noch

## 230 Freund: Ueber die Producte der sauren

2,99 % Kohlenstoff berechnen, womit sich dann derselbe zu 39,23 % ergänzt. Wasserstoff gefunden 6,03 %.

0,2247 Grm. desselben Salzes gaben 0,1445 Grm. schwefelsauren Baryt = 37,81 % Ba.

Capronsaurer Baryt verlangt: 39,24 % C., 5,99 % H u. 37,33 % Ba.

Nachdem ich so die Capronsäure der Hauptsache nach isolirt hatte, versuchte ich auch die in den unter 165° überdestillirten Antheilen und in den von *b*, *c*, *d* und *e* resultirenden Waschwässern enthaltenen Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, und zwar nach der von Liebig empfohlener Methode der partiellen Sättigung, von einander zu trennen, überzeugte mich jedoch, dass auf diesem Wege eine scharfe Trennung nicht zu bewerkstelligen sei.

Als ich nämlich ein Gemenge, worin voraussichtlich Essig- und Buttersäure enthalten war, zur Hälfte mit kohlensaurem Kali neutralisirt hatte und dann der Destillation unterwarf, konnte ich in dem Destillate, neben Buttersäure, auf das Bestimmteste Essigsäure nachweisen, trotzdem in dem Salzurückstande neben der Hauptmenge der Essigsäure, auch noch Buttersäure zurückgeblieben war.

Ein gleiches Resultat erhielt ich bei Anwendung von kohlensaurem Natron, nur blieb in diesem Falle mehr Buttersäure an Natron gebunden, so dass sich kohlen-saures Natron noch weniger empfiehlt.

Eben so wenig lässt sich mittelst partieller Sättigung eine vollständige Trennung der Buttersäure von der Capronsäure bewerkstelligen.

Zur Ueberzeugung gelangt, dass es gegenwärtig ausser wiederholt fractionirter Destillationen kein sicheres Mittel zur Trennung der Fettsäuren gebe, vereinigte ich alle durch Schwefelsäure aus den Natronsalzen abcheidbaren Säuren; die Menge derselben erschien mir jedoch unzureichend, um mittelst fractionirter Destillation zum Ziele zu gelangen. Ich liess demnach eine grössere Partie Weizenkleie ([C.] 2,1 Kilogr. derselben mit der nöthigen Menge Wasser und Kreide, nebst 420 Grm. Abfälle ungegerbten Leders, — [D.] 1,68 Kilogr. hingegen mit dem von den ersten Gärungen resultirenden kohlen-sauren

Kalk als Ferment) vergähren, um mir die genügende Menge Material zu verschaffen. — Um Aufschluss darüber zu erlangen, ob die Art des zugesetzten Ferments auf die Bildung der Säuren von irgend welchem Einflusse ist, wurden auch jetzt die gegohrenen Flüssigkeiten, jede gesondert verarbeitet, nach Art wie dies bei A und B geschah.

C gab bei dieser Gelegenheit 125 Grm. öligen Säuregemisches neben einer grösseren Menge wässriger Säuren, welche wie bei A an Bleioxyd gebunden, nach Abscheidung des Ameisensauren Bleioxyds in Natronsalze umgewandelt wurden. Diese wurden dann durch Krystallisiren so weit wie möglich von essigsäurem Natron befreit und schliesslich mit Schwefelsäure zerlegt.

Es wurden so noch circa 79 Grm. des Fettsäuregemenges gewonnen. — D in gleicher Weise behandelt gab bei der ersten Destillation 114 Grm. öligen Säuregemisches und 61,2 Grm. eines ähnlichen Gemisches aus dem wässrigen Destillate.

Beide Säuregemische von C, zusammen 204 Grm. beratend, wurden vereinigt und ohne vorheriges Entwässern, zum Zweck der Abscheidung der Hauptmenge von Capronsäure fractionirt (in drei Fractionen getheilt).

- I. unter 170° aufgefangen (94,2 Grm.)
- II. zwischen 170—198° aufgefangen (43,0 Grm.)
- III. „ 198—215° „ (66,7 „ )

Die Fractionen II. und III. wurden zuerst mit so viel Wasser versetzt, als sie bis zur anfangenden Trübung aufzunehmen vermochten (bei II. betrug dies 6,56 Grm., bei III. 2,6 Grm.), dann wurden dieselben mit je 70 Grm. Wasser geschüttelt, die wässrigen Schichten nach dem Klären vorsichtig herausgehoben und gewogen, und diese Operation so oft wiederholt, bis das Gelöste constant blieb, was bei III. nach fünf, bei II. nach zehn Waschungen eintrat.

Die Löslichkeit von III. nahm beiläufig in dem Verhältnisse wie 1 : 36 : 55 : 60 : 69 : 80 ab; bei II. wie 1 : 11 : 13 : 16 : 26 : 30 : 36 : 55 : 60 : 70 : 80. — Von II.



ging das Meiste in Lösung und blieben circa 14,5 Grm. zurück; von III. hingegen löste sich nur wenig (circa 5,5 Grm.).

Die nach dem Waschen zurückgebliebene Säure, der fractionirten Destillation unterworfen, gab etwa 52,5 Grm. zwischen 200—202° unter 735 Mm. Druck siedender Capronsäure, wobei der grösste Theil bei 201° (corrig. 206°) überdestillirte.

In gleicher Weise wurde mit dem Säuregemisch von D verfahren, und aus demselben circa 48 Grm. Capronsäure erhalten.

Die gewonnene Capronsäure war vollkommen farblos, von schwachem nicht unangenehmem Geruche, hatte ein spec. Gewicht von 0,981 bei 16° und erstarrte bei einer Temperatur von — 18° vollständig zu einer weissen krystallinischen Masse, welche erst bei — 2° vollkommen geschmolzen war.

- I. 0,618 Grm. (von der Gährung C) gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 1,4051 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,5716 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,3621 Grm. (von der Gährung D) gaben ebenso, 0,8272 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,3367 H<sub>2</sub>O.

C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> verlangt:	gefunden:	
	I.	II.
C 62,07	62,01	62,30
H 10,34	10,27	10,33
O 27,59	—	—

Von noch nicht beschriebenen Salzen der Capronsäure wurden das Zink- und Kupfersalz dargestellt und analysirt.

#### Capronsäures Zinkoxyd.

Bringt man zu einer Lösung von essigsäurem Zinkoxyd Capronsäure, so entsteht alsbald ein krystallinischer Niederschlag (ein Verhalten, welches weder Valeriansäure noch auch Buttersäure zeigt, und somit zur Erkennung der Capronsäure, resp. Unterscheidung von der Valeriansäure dienen kann), der in der darüber stehenden Flüssigkeit beim Erwärmen sich theilweise löst und beim Erkalten daraus in Blättchen krystallisirt. In reinem, kochendem Wasser ist das Salz nur sehr wenig löslich, leicht hin-

gegen in erwärmtem Alkohol, aus welchem es in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln und zwar wasserfrei krystallisirt.

Dasselbe Salz entsteht beim Digeriren einer alkoholischen Lösung der Säure mit Zinkoxyd.

I. 0,4575 Grm. auf die letztere Art dargestellten Salzes gaben 0,8125 Grm. Kohlensäure und 0,302 Grm. Wasser.

II. 0,452 Grm. (mittelst essigsauren Zinkoxyd dargestellt) gaben, mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt, 0,1253 Zinkoxyd.

Capronsäures Zinkoxyd

verlangt:	gefunden:	
	I.	II.
C 48,81	48,44	—
H 7,46	7,93	—
Zn 22,08	—	22,25
O 21,70	—	—

### Capronsäures Kupferoxyd.

Capronsäure bildet in einer Lösung von Kupferacetat nach dem Umschütteln blaugrüne, untersinkende Oeltropfen, welche nach kurzer Zeit krystallinisch werden. Das Salz ist in Wasser fast unlöslich und kann somit durch Waschen damit leicht rein erhalten werden. Aus Alkohol, worin dasselbe leicht löslich, krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in dunkelgrünen kleinen Rhomboëdern, wasserfrei.

0,3405 Grm. gaben 0,6132 Grm.  $\text{CO}_2$ , 0,232 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,0875 Grm. im Schiffchen zurückgebliebenen Kupferoxyds.

Capronsäures Kupferoxyd

verlangt:	gefunden:
C 49,08	49,11
H 7,50	7,57
Cu 21,61	20,52 <sup>1)</sup>
O 21,81	

Nachdem die Identität der Capronsäure auf diese Weise hinreichend constatirt war, wurden die von C und D resultirenden Waschwässer mit Soda neutralisirt,

<sup>1)</sup> Der zu gering gefundene Kupfergehalt erklärt sich aus dem Umstande, dass einige Flitter des Kupfers unoxydirt blieben, was sich beim nachherigen Lösen in Salzsäure zeigte.

dann zur Trockene verdunstet und aus dem Salzgemenge mittelst Schwefelsäure die Säuren abgeschieden, sodann mit solchen von den beiden ersten Gährungen, wie auch den von C und D resultirenden, unter  $170^{\circ}$  siedenden Antheilen vereinigt, hierauf mittelst Chlorcalciums von der Hauptmenge des Wassers befreit, und nach dem Abdestilliren noch mit wasserfreier Phosphorsäure vollends entwässert.

Die mit Phosphorsäure entwässerte Flüssigkeit, worin also ausser geringen Mengen von Essig- und Capronsäure die Gesamtmenge etwa gebildeter Propionsäure neben Butter- und möglicher Weise auch Valeriansäure enthalten sein konnte, betrug circa 172 Grm.; sie wurde aus einem Kölbchen mit Wurtz'schem Ansatzrohr der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei  $116^{\circ}$  begann die Flüssigkeit zu siedern, der Siedepunkt stieg jedoch bald auf  $118^{\circ}$ , wo er kurze Zeit stationär blieb, und als derselbe  $120^{\circ}$  erreicht hatte, wurde die Vorlage gewechselt. Von  $120^{\circ}$  an stieg der Siedepunkt ununterbrochen bis zu  $160^{\circ}$ , ohne auch nur einen Augenblick bei  $141^{\circ}$  stationär geblieben zu sein. Ebenso wenig konnte ein Constantbleiben des Siedepunktes bei irgend welcher Temperatur beobachtet werden, nachdem die Hauptmenge der Buttersäure überdestillirt war.

Dieser Umstand machte das Vorhandensein der Propion- wie auch jenes der Valeriansäure mindestens zweifelhaft, und die spätere Untersuchung derjenigen Fractionen, welche in der Nähe der Siedepunkte dieser Säuren aufgefangen waren, liess die Abwesenheit derselben ausser allem Zweifel erscheinen.

Fraction	I.	$116-120^{\circ} =$	7,2 Grm.
„	II.	$120-130^{\circ} =$	7,8 „
„	III.	$130-150^{\circ} =$	5,8 „
„	IV.	$150-155^{\circ} =$	1,0 „
„	V.	$155-162^{\circ} =$	113,7 „
„	V.	$162-165^{\circ} =$	13,0 „

Das nach dem Abnehmen der Fraction V im Kölbchen Zurückgebliebene wurde der geringen Menge wegen in

einen kleineren Destillirapparat gebracht und gab dann noch

VI. zwischen  $170-187^{\circ} = 3,7$  Grm.

VII. „  $187-205^{\circ} = 17,5$  „

Aus der Fraction V. wurden bei wiederholter Destillation circa 90 Grm., zwischen  $160-160,5^{\circ}$  bei 724 Mm. Druck (corrig.  $163,5-164^{\circ}$ ) siedender Buttersäure erhalten, welche ein spec. Gewicht von 0,965 bei  $14,5^{\circ}$  besass, und in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz, also bei circa  $-22^{\circ}$  vollkommen erstarrte.

Das Barytsalz derselben krystallisirte beim freiwilligen Verdunsten in schönen langen Nadeln. 0,432 Grm. hiervon (bei  $100^{\circ}$  getrocknet) gaben 0,319 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 43,42 p.C. Ba. — Wasserfreier buttersaurer Baryt verlangt 44,05 p.C. Ba.

Es wurden nun diejenigen Fractionen, in welchen Propion- und Valeriansäure enthalten sein konnten, auf das Vorhandensein dieser Säuren geprüft.

Zunächst wurde die Fraction III. ( $130-150^{\circ}$  Siedepunkt) mit Barythydrat neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Da der propionsaure Baryt in heissem 85procentigem Weingeist löslich sein soll, während essigsaurer Baryt, wie ich mich überzeugte, dies nur in geringem Grade ist, so wurde die trockene Salzmasse mit Weingeist übergossen, wobei sich herausstellte, dass dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur grossentheils in Lösung ging, der geringe Rest dann aber selbst beim Kochen sich nur unmerklich löste.

Die weingeistige Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols eine gummiartige Masse, welche in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich war und daraus weder beim Eindampfen noch auch beim freiwilligen Verdunsten krystallisirte, sondern wieder gummiartig eintrocknete. Sie wurde nochmals in Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung fractionirt gefällt. Von der ersten Fällung ging, (nach dem Abwaschen derselben mit kaltem Wasser) mit heissem Wasser behandelt ein Theil a. leicht in Lö-

236 Freund: Ueber die Producte der sauren

sung, fiel jedoch beim Erkalten in undeutlichen blumenkohlartig vereinigten Krystallen heraus, das schwerer lösliche b. konnte hingegen in deutlichen zugespitzten Blättchen erhalten werden.

Die zweite Fraction verhielt sich beim Behandeln mit heissem Wasser ähnlicher und wurde von dieser das leichter lösliche c. für die Analyse verwendet.

a. 0,4245 Grm. (bei 90° getrocknet) gaben 0,3257 Grm. CO<sub>2</sub>, 0,1025 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,2485 Grm. im Schiffchen zurückgebliebenes Silber.

b. 0,2008 Grm. gaben 0,1809 Grm. CO<sub>2</sub>, 0,0645 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,1105 Grm. Ag.

c. 0,2095 Grm. gaben 0,1297 Grm. CO<sub>2</sub>, 0,041 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,1305 Grm. Ag.

Die für b. gefundenen Zahlen stimmen vollständig für buttersaures Silber,

	welches verlangt:	gefunden:
C	24,62	24,57
H	3,59	3,57
Ag	55,38	55,03

a. würde allenfalls einem mit buttersaurem Silber unreinigten propionsauren Silber entsprechen, aber ebenso gut einem Gemenge oder Doppelsalze von essig- und buttersaurem Silber.

Propionsaures Silber

	verlangt:	gefunden für a:
C	19,89	20,92
H	2,76	2,68
Ag	59,67	58,54

Da jedoch die für c. gefundenen Zahlen wieder dem essigsauren Silber annähernd entsprechen,

essigsaures Silber

	verlangt:	gefunden für c:
C	14,37	16,88
H	1,80	2,17
Ag	64,67	62,29

so kann mit Rücksicht auf die geringe Menge der innerhalb 130 und 150° überdestillirten Fraction III. wohl kaum ein Zweifel obwalten, dass dieselbe nur ein Gemenge von Essig- und Buttersäure war und keine Propionsäure enthielt.

Die zwischen 120—130° aufgefangene Fraction II. wurde gleichfalls in Barytsalz umgewandelt, aus welchem durch Behandeln mit Weingeist eine viel geringere Menge gummiartigen Salzes gewonnen werden konnte; das in Alkohol Unlösliche (resp. sehr schwer Lösliche) hatte hingegen alle Eigenschaften des essigsäuren Baryts, krystallisirte aus Wasser in schönen durchsichtigen Prismen, und 0,538 Grm. desselben (getrocknet bei 100°) gaben 0,691 schwefelsäuren Baryt entsprechend 53,48 p.C. Baryt, was mit der berechneten Menge von 53,72 p.C. übereinstimmt.

Die erste, innerhalb 116 und 120° aufgefangene Fraction erstarrte in Schnee gestellt vollständig und schmolz dann erst bei circa + 16°, konnte somit als nahezu reine Essigsäure angesehen werden.

Nun wurde die zwischen 170—187° aufgefangene Fraction VI. auf das Vorhandensein der Valeriansäure geprüft.

Zu diesem Zwecke wurde dieselbe mit kohlensaurem Natron neutralisirt, hierauf mit Silbernitrat fractionirt gefällt, und die erhaltenen Silbersalze nach sorgfältigem Waschen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die erste Fraction war viel schwerer löslich als die zweite, — beide konnten übrigens nur in mikroskopischen, nach dem Trocknen äusserst voluminösen Blättchen erhalten werden.

Das schwerer lösliche Salz a. gab bei der Verbrennung Zahlen, welche mit jenen für capronsaures Silber berechneten hinlänglich übereinstimmen, das leichter lösliche b. hingegen erwies sich als mit capronsaurem Silber wenig verunreinigtes Butyrat, was dafür spricht, dass die zwischen 170—187° aufgefangene Fraction VI. aus einem Gemenge von Butter- und Capronsäure bestand.

- a. 0,2645 Grm. (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,3054 Grm. CO<sub>2</sub>, 0,1155 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,1275 Ag.  
 b. 0,366 Grm. gaben 0,3379 Grm. CO<sub>2</sub>, 0,125 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,1995 Grm. Ag.

Capronsaures Silber

	verlangt:	gefunden für a:
C	32,29	31,49
H	4,96	4,85
Ag	48,43	48,20

## Buttersaures Silber

	vorlangt:	gefunden für b:
C	24,02	25,18
H	3,59	3,79
Ag	55,88	54,51

Bei allen vier Gährungen wurden demnach ausser Ameisensäure, blos Säuren mit paarem Kohlenstoffgehalt gebildet, d. h. nur Essig-, Butter- und Capronsäure, und zwar erhielt ich von 6,3 Kilogr. Weizenkleie, circa 127 Grm. reiner, innerhalb 200—202° siedender Capronsäure, 89,5 Grm. reiner Buttersäure, ausserdem noch beiläufig 35 Grm. weniger reiner Buttersäure und ebenso viel unreiner Capronsäure. Das ameisensaure Bleioxyd betrug 210 Grm., entsprechend 65 Grammen Ameisensäure; — die Essigsäure mochte circa 80—100 Grm. betragen.

Ich muss hier noch hervorheben, dass der Gährung der Weizenkleie, wie mich ein späterer Versuch belehrte, Milchsäurebildung vorangeht, und die Fettsäuren (Butter- und Capronsäure) auch hier, wie bei der Gährung von Traubenzucker nach der Bensch'schen Methode, unmittelbar aus Milchsäure gebildet werden.

Als ich nämlich in letzter Zeit zwei Partien Weizenkleie, je von 3,36 Kilogramm. gähren liess, und als Ferment den von den beiden mittleren Gährungen resultirenden kohlen-sauren Kalk benutzte, die ganze Quantität desselben jedoch so vertheilte, dass für die eine Partie Kleie  $\frac{3}{4}$ , für die andere hingegen nur  $\frac{1}{4}$  davon verwendet wurde, fand ich, dass nach scheinbar beendeter Gährung beider Partien, in derjenigen mit  $\frac{1}{4}$  Ferment nur sehr wenig Fettsäuren vorhanden waren, die Hauptmenge hingegen aus Milchsäure bestand.

Bei diesen letzten zwei Gährungen wollte ich nämlich auch die neben den flüchtigen Säuren gebildeten Producte ins Bereich meiner Untersuchung ziehen und schlug deshalb zur Aufarbeitung der gegohrenen Flüssigkeiten einen von dem vorigen etwas verschiedenen Gang ein. Dieselben wurden zunächst (um sie ohne Verlust der flüchtigen Säuren, da sie trotz überschüssigen Kreidezusatz

sauer waren) mit Kalkmilch neutralisirt, hierauf im Sandbade eingeengt, mit der zur Ausfällung des Kalks gerade nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt, und nach dem Abfiltriren des Gypses aus einer Retorte destillirt.

Beim Neutralisiren der mit  $\frac{1}{4}$  Ferment gegohrenen Flüssigkeit mit Kalkmilch, gestand dieselbe zu einem Brei, welcher sich beim Erwärmen verflüssigte und dann filtrirt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Erkalten eine grosse Menge milchsauren Kalks, welcher durch einmaliges Umkrystallisiren, rein weiss erhalten werden konnte.

Die Mutterlauge, mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt, gab, wie bereits erwähnt, nur wenig flüchtige Säuren; — aus der in der Retorte gebliebenen sauren Flüssigkeit wurde das Zinksalz dargestellt und analysirt.

2,0545 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei  $100^{\circ}$  C. 0,3695 Grm. an Gewicht, entsprechend 17,99 p.C. Krystallwasser. — Milchsaures Zinkoxyd verlangt 18,21 p.C.

0,4595 Grm. bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt: 0,5060 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1715 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  — entsprechend 30,03 p.C. C. und 4,15 p.C. H. — Milchsaures Zinkoxyd verlangt: 29,63 p.C. C. und 4,11 p.C. H.

Die mit mehr Ferment gegohrene Flüssigkeit gab 280 Grm. concentrirten Säuregemisches, welches der Hauptsache nach (dem Siedepunkte nach zu schliessen) aus Buttersäure zu bestehen scheint, dessen nähere Untersuchung ich jedoch auf spätere Zeit verschieben musste.

---

Das Ergebniss meiner Untersuchung ist folgendes: die Gährung der Waizenkleie ist eine Milchsäure-Gährung, und es entstehen dabei von flüchtigen Säuren, ausser Ameisensäure, nur Essig-, Butter- und Capronsäure, hingegen keine Propion- und Valeriansäure. Es dürfte demnach die Angabe Keller's, wornach bei der Gährung von Waizenkleie vorzugsweise Propionsäure entstehen soll, auf einem Irrthume beruhen, veranlasst durch den Umstand, dass Keller eben nicht die



## 240 Claus u. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel

Propionsäure selbst rein dargestellt hat, sondern auf das Vorhandensein derselben aus einem Silbersalze schloss, welches aus einer Säure dargestellt wurde, die er durch partielle Sättigung, des aus dem rohen Natronsalze abgetrennten Säuregemisches mit kohlensaurem Natron, und nachherige Destillation, erhalten hat, — d. i. aus einer Säure, welche meinen hierüber gemachten Erfahrungen zufolge unmöglich rein gewesen sein kann.

Ich gedenke noch einige Gührungen, namentlich bei verschiedenen Temperaturen vor sich gehende, zu studiren, und sollte es mir dann gelingen unter den Producten Propionsäure nachzuweisen, so werde ich nicht ermangeln, dies sofort zur Kenntniss zu bringen, da eine vortheilhaftere Darstellungs-Methode, als die aus Cyanäthyl, sicherlich sehr wünschenswerth ist.

Chemisches Laboratorium der k. k. Oberrealschule zu Lemberg  
im März 1871.

## Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel (SCL) auf Anilin bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff;

von

Ad. Claus und W. Krall.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass in der Einwirkung von Chlorschwefel auf organische Amine vielleicht eine allgemeine Reaction zugänglich gemacht werden könnte, die sich benutzen liesse, um Anhaltspunkte für die Constitution der zusammengesetzteren organischen Basen zu gewinnen, schien es uns von Interesse, zunächst das Verhalten von Chlorschwefel gegen Anilin zu studiren. — Wie wir bereits in einer vorläufigen Notiz in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin (3, 527) mitgetheilt haben, zeigten uns unsere ersten Versuche, dass sich die gewünschte Reaction zwischen Anilin und

## auf Anilin b. Gegenwart v. Schwefelkohlenstoff. 241

Chlorschwefel nicht so einfach ausführen liesse, wie wir gehofft hatten: denn im reinen Zustand kann man die beiden Körper nicht zusammenbringen, auch unter dem solidesten Abkühlen nicht, ohne dass eine, so gut wie vollkommene, Zersetzung des Anilins erfolgt. Im Anfang tritt beim langsamen Eintragen von gut gekühltem Chlorschwefel auf Zusatz eines jeden Tropfens Zischen, lebhaftes Spritzen und starkes Erwärmen ein; das Anilin färbt sich braun und immer dunkler; es wird zäh und dickflüssig; nach einiger Zeit entwickeln sich Ströme von salzsaurem Gas und endlich resultirt, wenn man mit dem Zutropfeln des Chlorschwefels so lange fortgefahren hat, als noch Reaction erfolgt, nach dem Erkalten eine schwarze, theerige Masse, aus der Wasser wohl geringe Mengen eines schmutzig violett-braunen Farbstoffs auszieht, die aber im Wesentlichen nur aus Schwefel, Kohle und ganz unbehandelbaren Theeren besteht.

Nach diesen Erfahrungen schien es der einfachste Weg, um die so energische Einwirkung zu mässigen, ein möglichst indifferentes Lösungsmittel anzuwenden, und als solches Verdünnungsmittel bot sich zunächst Schwefelkohlenstoff dar, zumal wir durch besondere Versuche die früheren Angaben von Fordos und Gélis<sup>1)</sup> und von Carius<sup>2)</sup> bestätigend, denselben gegen Chlorschwefel vollkommen indifferent fanden. — Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurde daher das Anilin etwa mit seinem 3—4fachen Volum Schwefelkohlenstoff gemischt, der diese Mischung enthaltende Kolben mit kaltem Wasser gekühlt, und tropfenweise der mit wenigstens seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnte Chlorschwefel eingetragen. Die Reaction war gegen die früheren Erscheinungen bedeutend gemässigt. Wenn auch immer unter starkem Spritzen und Zischen eine Erwärmung bis zum lebhaften Sieden des Schwefelkohlenstoffs erfolgt, so ist

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 32, 392.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 106, 300.

## 242 Claus u. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel

doch die Entwicklung von salzsaurem Gas sowohl, wie die von Schwefelwasserstoff nun vollständig vermieden.

Bei Beginn der Reaction tritt nach jedesmaligem Zugeben des Chlorschwefels eine dunklere Färbung der Flüssigkeit ein, die aber durch kräftiges Schütteln schnell zum Verschwinden gebracht werden kann und einer hellgelben Farbe Platz macht. — Nach einiger Zeit nimmt die energische Einwirkung des Chlorschwefels ab, es hört allmählich das Aufschäumen von abdestillirendem Schwefelkohlenstoff auf, und die braunrothe Färbung bleibt jetzt constant. Ein Ueberschuss von Chlorschwefel wurde in den ersten Versuchen, sobald dieser Punkt erreicht war, noch zugegeben und nun erstarrte das Gemisch zu einer undurchsichtig braunen Masse; durch einen quantitativen Versuch liess sich feststellen, in welchem Verhältniss der Chlorschwefel die beschriebene Reaction hervorbringt; es zeigte sich, dass auf 30 Grm. Anilin nahezu 20 Grm. Chlorschwefel verbraucht werden, was etwa gleichen Aequivalenten entspricht.

Bei dem jetzt vollständigen Ausbleiben einer Entwicklung von freier Salzsäure war zu vermuthen, dass diese sich mit entsprechenden Mengen unveränderten Anilins zu salzsaurem Anilin verbunden habe; daher wurde die erstarrte braune Masse mit verhältnissmässig viel Wasser geschüttelt, wobei sich eine violette wässrige Lösung über der dunkelbraun gefärbten Schwefelkohlenstofflösung abschied. Auf dem Scheidetrichter von letzterer getrennt und zur Trockne verdampft, resultirte eine ziemliche Menge einer krystallisirten Substanz, die leicht und sicher als salzsaures Anilin erkannt wurde. — Die braun gefärbte Schwefelkohlenstofflösung lässt man zum Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs über Nacht stehen, und erhält nun eine braune, dickflüssige, angenehm nach Hyacinthen und Bittermandelöl riechende Masse, aus der sich reichliche Krystalle ausgeschieden haben, die aber sowohl an ihrer Krystallform, als auch durch vorgenommene qualitative Reactionen als Schwefel erkannt wurden.

Das Object zur näheren Untersuchung bildet demnach

die schmierig braune Substanz, welche, zur weiteren Reinigung mit absolutem Alkohol behandelt, in demselben sich vollständig löst; sowohl durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung als auch durch partielle Fällung derselben mit Wasser, gelingt es nicht, reinere, zur näheren Untersuchung einladende Producte zu erzielen, indem in beiden Fällen stets schmierige, harzartige Körper resultiren.

Durch den, diese Substanzen stets begleitenden, angenehmen Geruch, der an Phenylolanür erinnert, wurden wir veranlasst, zu versuchen, ob der wohlriechende Körper sich etwa isoliren lasse. Zu dem Ende wurde eine Quantität der durch Verdunsten des Alkohols erhaltenen braunen, schmierigen Masse der Destillation mit Wasser unterworfen. Diese ging im Anfang ganz ruhig vor sich, der harzige Körper schmolz in dem siedenden Wasser und mit den sich verdichtenden Wasserdämpfen gingen reichliche Tropfen eines dicken, gelblichen Oels über, eine Erscheinung, die so lange fort dauerte, bis die Harzmasse immer fester wurde und dadurch selbstverständlich in der Retorte heftiges Stossen hervorrief. Die Destillation wurde nun unterbrochen und das erhaltene Oel auf dem Scheiderichter von dem überdestillirten Wasser getrennt; schon nach kurzer Zeit erstarrte das Oel zu einer gelben, halbfesten, krystallinischen Masse, die sich leicht als aus mehreren Körpern bestehend zu erkennen gab.

Um für diese eine einfache Trennung zu bewirken, wurde die ganze Masse in Alkohol gelöst und die Lösung einem langsamen Verdunsten überlassen, in der Hoffnung, dass sich dann der krystallisirende Körper zuerst ausscheiden und die ölarartige Substanz in reinem Zustand zurückbleiben würde. Allerdings fing auch schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer krystallisirenden Masse, die sich efflorescirend an den Wandungen des Gefässes in die Höhe zog, an; allein mit einem reinen Körper hatte man es in derselben gewiss nicht zu thun, denn die Krystalle waren durch ein fest anhaftendes, braunes Oel stets gelblich gefärbt; und nach einigen Tagen, als die Verdunstung

des Alkohols bis zu einem gewissen Grad erfolgt war, schied sich dann allmählich eine verhältnissmässig grosse Quantität eines braunen dünnflüssigen Oels ab, aus dem aber fortwährend noch neue Mengen eines krystallisirenden Körpers herausfielen.

Hiernach konnte es denn nicht zweifelhaft sein, dass man es nicht mit einer, sondern mit wenigstens zwei neu entstandenen, aber noch vermengten Substanzen zu thun hatte, und ein weiterer Beleg dafür war, dass, wenn die alkoholische Lösung des überdestillirten Oels mit etwa dem gleichem Volumen Wasser versetzt und die milchige Mischung zum Kochen erhitzt wurde, ein gelbes, dünnflüssiges Oel sich abschied, während aus dem beim Erwärmen klar gewordenen wässerigen Alkohol sich beim Erkalten Krystalle des eben erwähnten weissen Körpers, aber bedeutend reiner, als beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, abschieden. Die nächste Aufgabe: eine vollkommene Trennung der beiden Substanzen, behufs einer genauen Untersuchung derselben, zu erzielen, erschien durch öftere Wiederholung des fractionirten Fällens der alkoholischen Lösung mit Wasser und mehrmaliges fractionirtes Krystallisiren der so getrennten Theile ausführbar; allein drei, mit den auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Krystallen ausgeführte Elementaranalysen gaben eine derartige Differenz sowohl in den Kohlenstoff-, als auch in den Wasserstoff-Bestimmungen, dass die Unmöglichkeit einleuchtete, auf dem bisher befolgten Weg den krystallisirenden Körper vom Oel vollständig zu trennen.

Was das beim partiellen Fällern mit Wasser aus alkoholischer Lösung zuerst ausgeschiedene, dünnflüssige Oel anbelangt, so war demselben der oben erwähnte, aromatische Geruch allerdings eigen; wurde es aber etwa bis 120° erhitzt, so verschwand dieser und machte einem ungemein stechenden, aufs deutlichste an Phenylsenföls erinnernden Geruch Platz. Wenn es nun auch später gelang, durch fractionirte Destillation die Gegenwart des Phenylsenföls in dem erhaltenen Product nachzuweisen, so boten sich doch in dem damaligen Stadium

unserer Arbeit zu wenig Anhaltspunkte, um das Auftreten des genannten Oels irgendwie erklären zu können.

Während der Ausführung der im Vorhergehenden beschriebenen, nicht immer ganz in der gleichen Weise vorgenommenen Reactionen, hatten wir öfters die Beobachtung zu machen Gelegenheit, dass die Ausbeute sowohl an der krystallinischen, als an der öartigen Substanz quantitativ bedeutend verschieden war, je nachdem von dem Augenblicke an, wo die braune Färbung des Gemisches aus Anilin, Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel nicht mehr verschwand, noch eine grössere oder geringere Menge Chlorschwefel zugesetzt wurde; im ersteren Falle nahm die Menge des krystallisirenden Körpers proportional dem vermehrten Zusatz von Chlorschwefel ab, während die Quantität des Oels dem entsprechend grösser wurde.

Diese Wahrnehmung gab der Vermuthung Raum, dass die Bildung des weissen, krystallisirenden Körpers die primäre, und die des Oels die secundäre sei, indem ersterer durch die Einwirkung des Chlorschwefels auf Anilin und letzteres durch die weitere Zersetzung des ersten Productes mittelst überschüssigen Chlorschwefels entstanden wäre und dass das Constantbleiben der rothen Färbung mit der secundären Reaction zusammenhänge; und daher erschien es nöthig, zunächst einmal festzustellen, wie gross die Menge Chlorschwefel sei, welche von dem Anilin verbraucht wird bis zu dem Zeitpunkt, wo sich durch Schütteln eben noch die gelbe Färbung wieder herstellen lässt.

Ein derartiger Versuch ergab, dass nur ungefähr 12 Grm. Chlorschwefel auf 30 Grm. Anilin, also etwa 1 Molekül Chlorschwefel auf 2 Mol. Anilin die Reaction bedingen, wobei dann freilich auch noch bei der weiteren Untersuchung der erhaltenen Masse von dem stechend riechenden Oel, jedoch verhältnissmässig nur sehr geringe Mengen, nachgewiesen werden konnten; und die oben ausgesprochene Ansicht, dass bei Anwendung gleicher Moleküle Chlorschwefel und Anilin eine complicirtere

## 246 Claus u. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel

Zersetzung stattfindet, wurde nun durch die folgenden drei Versuchsreihen aufs Schlagendste nachgewiesen: —

Bei Versuch I. kamen zur Einwirkung: 1 Mol. Chlorschwefel auf 2 Mol. Anilin (oder 11 Grm. SCl auf 30 Grm.  $C_6H_7N$ ).

Bei Versuch II. wurden 2 Mol. Chlorschwefel und 3 Mol. Anilin angewandt (oder 15 Grm. SCl und 30 Grm.  $C_6H_7N$ ).

Bei Versuch III. endlich wurden gleiche Mol. Chlorschwefel und Anilin zur Einwirkung gebracht (oder 22 Grm. SCl und 30 Grm.  $C_6H_7N$ ).

Die beiderseitige Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff wurde in stets gleichbleibenden Verhältnissen (Anilin mit dem dreifachen, und Chlorschwefel mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff) beibehalten.

**Versuch I:** Die Reaction ging den oben beschriebenen Erscheinungen analog vor sich; die letzten Tropfen Chlorschwefel liessen sich fast ohne energische Einwirkung zugeben und behielt die Masse noch nach dem Schütteln etwas braune Färbung, die aber nach zwölfstündigem Stehen vollständig verschwunden war.

Die Untersuchung des so erhaltenen Productes wurde in verschiedenen Versuchen nach zwei Methoden vorgenommen, bei denen sich wesentlich dieselben Resultate erzielen liessen; einmal nämlich brachte man die breiartige Masse in eine Schale und liess dieselbe zum freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bei mittlerer Temperatur stehen. Die eingetrocknete Substanz von hellgelber Farbe liess sich leicht zu einem lockern Pulver zerreiben und diesem wurden die in Wasser löslichen Theile durch kaltes Wasser entzogen. — In der Lösung war fast reines salzsaures Anilin enthalten und man konnte kaum eine Spur eines gebildeten Farbstoffes an der Färbung erkennen. Der in Wasser unlösliche Theil wurde mit heissem Alkohol behandelt und löste sich unter Zurücklassung einer beträchtlichen Menge Schwefel; aus der kalt gewordenen alkoholischen Lösung krystallisirte der weisse bereits oben beschriebene Körper in grossen Mengen aus. —

## auf Anilin b. Gegenwart v. Schwefelkohlenstoff. 247

Die Mutterlauge von demselben war braun gefärbt und hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols sehr geringe Mengen einer schmierigen, braunen Masse, welche mit Wasser der Destillation unterworfen, nur Spuren des flüssigen Oels lieferte. —

Ein derartiger Versuch, bei welchem auf 60 Grm. Anilin 22 Grm. Chlorschwefel angewandt waren, wurde benutzt, um die Menge des ausgeschiedenen Schwefels quantitativ zu bestimmen. Diese ergab sich zu 14 Grm., also um beinahe die Hälfte mehr, als in dem angewandten Chlorschwefel enthalten war: **ein directer Beweis, dass bei der Reaction der Schwefelkohlenstoff eine theilnehmende Rolle spielt.** —

Die zweite Methode der Behandlung bestand darin, dass man die breiartige Masse auf ein Filter brachte und die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Substanz (salzsaures Anilin) durch fortgesetztes Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff im reinen Zustande isolirte; diese wurde gewogen und zur Chlorbestimmung benutzt. Aus 30 Grm. Anilin und 11 Grm. Chlorschwefel blieben ungelöst 23 Grm.; beim Auflösen derselben in Wasser hinterblieb eine nicht sehr bedeutende Menge einer flockigen, harzartigen Substanz, die jedoch nur als verunreinigendes Nebenproduct aufgefasst werden kann und daher nicht weiter beachtet ist; die wässrige Lösung diente zur Chlorbestimmung. Nach Ansäuern mit Salpetersäure wurde sie mit salpetersaurem Silber gefällt, und die aus dem erhaltenen Chlorsilber berechnete Chlormenge stellte sich auf 6,02 Grm.

In der angewandten Menge von Chlorschwefel sind der Berechnung nach 5,8 Grm. Chlor enthalten, so dass unzweifelhaft der ganze Chlorgehalt des Chlorschwefels aus der Reaction in Form von salzsaurem Anilin hervorgeht; das kleine Plus von Chlor, was hier gefunden wurde, mag wohl daher rühren, dass, weil man befürchten musste, in Folge des langsamen Eingiessens etwas von dem Chlorschwefel zu verlieren, von diesem Körper ein kleiner Ueberschuss zugegeben wurde.



## 248 Claus u. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel

Vom salzsauren Anilin hätten aus der oben beschriebenen Reaction 20,9 Grm. entstehen müssen. — Auch die hiergegen im Versuch erhaltene Differenz findet leicht ihre Erklärung in der geringen Menge des harzartigen Productes, welches nebenher entstanden war.

**Versuch II:** Nach Eintreten des Constantbleibens der rothen Färbung liess sich das letzte Drittel des Chlorschwefels scheinbar wirkungslos zugeben: Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs jedoch resultirte ein braungelbes, etwas schmieriges Product, welches auf dieselbe Weise, wie in Versuch I. behandelt, des krystallisirenden Körpers bedeutend weniger, dagegen des harzigen Rückstandes und dem entsprechend des mit Wasser überdestillirenden Oels mehr gab. — Auf diesen Versuch müssen wir später noch näher zurückkommen.

**Versuch III:** Gleiche Aequivalente Chlorschwefel und Anilin wurden angewandt: Nach Zugabe etwa der Hälfte des Chlorschwefels hörte das Zischen und Aufspritzen der Flüssigkeit auf und ohne sehr beträchtliche Erwärmung, die wenigstens in keinem Verhältniss zu der bei Beginn der Reaction stand, liess sich der Rest des Chlorschwefels auf einmal eintragen. Die durch Verdunsten vom Schwefelkohlenstoff befreite, in diesem Fall dunkelbraune, zähe Masse, wurde analog Versuch I. und II. behandelt; die Ausbeute an krystallisirendem Körper war eine sehr geringe, während durch Destillation mit Wasser eine verhältnissmässig grosse Quantität an Oel erhalten wurde.

Das in der Retorte nach vollständigem Abdestilliren des Oels restirende Wasser zeigte in diesem Fall eine schwach saure Reaction und hinterliess beim fast vollständigen Eindampfen einen krystallinischen Rückstand. — Auf Zusatz von kaustischem Kali entstand ein flockiger, nach geringem Schütteln käsiger zusammenballender Niederschlag; beim Zugeben von wenig conc. Salpetersäure resultirte ebenfalls ein weisser Niederschlag, der sich im Ueberschuss und beim Kochen löste: mit salpetersaurem Silber wurde ein ungemein voluminöser Niederschlag erhalten, der in seinem Aeussern nicht wie reines Chlorsilber

erschien, und auf Zusatz von Ammoniak nur theilweise gelöst wurde, während das ungelöst Bleibende eine Veränderung erlitten zu haben schien.

Wie sich aus den späteren Angaben ergeben wird, erklären sich diese Reactionen so, dass neben salzsaurem Anilin noch das, in kaltem Wasser schwer lösliche, salzsaure Salz einer neuen Base gebildet war, welches beim ersten Behandeln mit kaltem Wasser im Rückstand geblieben, sich bei der Destillation mit Wasser in der kochenden Flüssigkeit gelöst hatte. Auch in diesem Falle wurde der Chlorgehalt des salzsauren Anilins, das mit kaltem Wasser ausgezogen war, bestimmt. Er ergab sich bei Anwendung von 22 Grm. Chlorschwefel auf 30 Grm. Anilin zu etwas mehr als 6 Grm., so dass demnach etwa die Hälfte des im Chlorschwefel zugegebenen Chlors mit der Hälfte des angewandten Anilins zu salzsaurem Anilin zusammengetreten war. — Die andere Hälfte des Chlors muss also in Verbindung mit der neuen Base gesucht werden, doch wurde bei diesem Versuch von der weiteren quantitativen Bestimmung abgesehen.

Nach den bei den eben beschriebenen drei Versuchsreihen erhaltenen Resultaten erschien es nun für die nächste Aufgabe, vor Allem grössere Quantitäten des krystallisirenden Körpers nach Versuch I. darzustellen.

Da wir jedoch bei den früheren Analysen, trotz mehrmaligen Umkrystallisirens aus Alkohol, so bedeutend differirende Resultate, sowohl in der Kohlenstoff- als Wasserstoff-Bestimmung erhalten hatten, so suchten wir nach einer weiteren Reinigungsmethode. Nun hatte sich im Laufe der Untersuchung herausgestellt, dass der krystallisirende Körper, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, in kochendem Wasser löslich ist: und, wenn wir auch mit sehr grossen Mengen von Wasser aufkochen mussten, so gelang es doch, etwa 4—5 Grm. der Substanz auf diesem Wege in vollständig reinem Zustande als blendend weisse Krystalle zu erhalten: nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden diese der Elementaranalyse unterworfen. —

## 250 Claus u. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel

Dieselbe gab folgende Resultate:

- I. 0,2336 Grm. Substanz gaben 0,5836 Grm. Kohlensäure und 0,1233 Grm. Wasser.  
II. 0,2258 Grm. Substanz gaben 0,5661 Grm. Kohlensäure und 0,1094 Grm. Wasser.

	1.	2.	Mittel.
Kohlenstoff	68,15	68,58	68,34
Wasserstoff	5,86	5,41	5,64
Schwefel <sup>1)</sup>	—	—	13,72
Stickstoff	—	—	12,30
			<hr/> 100,00

Diese Resultate stimmen so genau mit der Zusammensetzung des von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> entdeckten Sulfo-carbanilids, dem ein Procentgehalt zukommt von:

Kohlenstoff	68,42
Wasserstoff	5,24
Schwefel	14,03
Stickstoff	12,29

überein, dass, nach Vergleichung der Eigenschaften des von uns erhaltenen Productes mit den von Hofmann angegebenen, kein Zweifel bleiben kann, dass der weisse krystallisirende Körper wirklich Sulfo-carbanilid ist und die Erklärung seines Entstehens ist eine um so leichtere, als, wie die bei Versuch I. ausgeführte Schwefelbestimmung aufs Deutlichste beweist, der Schwefelkohlenstoff an der Reaction activ Theil nimmt.

Nachdem also so der als **primäres** Product bezeichnete krystallisirende Körper als Sulfo-carbanilid erkannt worden, schien es für das Studium der **secundären** Producte, wie sie sich nach Versuch III. ergeben hatten, der geeignetste Weg zu sein, reines Sulfo-carbanilid für sich der Einwirkung von Chlorschwefel, in Schwefelkohlenstoff-

---

<sup>1)</sup> Die Schwefelbestimmung wurde ausgeführt durch Oxydation des krystallisirenden Körpers mit conc. Salpetersäure bei mehrstündigem Erhitzen, die Stickstoffbestimmung volumetrisch.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **70**, 145.

lösung, auszusetzen und zwar in der Art, dass gleiche Aequivalente zur Wirkung kamen.

Da jedoch auf dem Wege, wie wir zum Sulfocarbanilid gekommen sind, dieser Körper nur durch mehrerlei Manipulationen in reinem Zustande erhalten werden kann, so zogen wir es vor, Sulfocarbanilid anzuwenden, welches nach Hofmann's Vorschrift durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Anilin in alkoholischer Lösung erhalten und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in vollkommen reinem Zustand dargestellt war. — Zehn Grm. Sulfocarbanilid wurden ungefähr mit der sechsfachen Menge Schwefelkohlenstoff übergossen, worin sich jedoch nur ein kleiner Theil des ersteren auflöst<sup>1)</sup>, der Kolben mit Wasser gekühlt und tropfenweise drei Grm. Chlorschwefel zugegeben. Die Temperaturerhöhung war eine geringe und die Reaction eine äusserst glatte: die bei jedesmaligem Eintröpfeln des Chlorschwefels entstehende stark gelbe Färbung der Lösung verschwand beim Durchschütteln des Gemisches, bis die Suspension des Sulfocarbanilids ganz verschwunden, und statt dessen eine gelbe, klumpig zusammengeballte Masse gebildet war. Von der letzteren wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen, und der Rückstand zur Entfernung des noch etwa anhängenden Schwefelkohlenstoffs vollständig ausgetrocknet, wobei er ein hellgelbes Pulver bildete. Mit Wasser mehrmal gekocht, löste sich dieses zum grössten Theil auf und liess eine harte gelbe Masse zurück, die, mit heissem, absolutem Alkohol behandelt, sich wieder zum grössten Theil löste und nur einen Rückstand von reinem Schwefel hinterliess. Der wässrige Auszug wurde heiss filtrirt, beim Erkalten setzten sich bereits Krystalle eines chlorwasserstoffsäuren Salzes ab. Beim vollständigen Eindampfen der Flüssigkeit restirte eine reichliche Quantität einer krystallinischen Masse, die wieder in Wasser gelöst und mit kaustischem Kali gefällt,

---

<sup>1)</sup> Reines Sulfocarbanilid ist in Schwefelkohlenstoff schwer löslich, während das, mit den harzartigen und öllartigen Verunreinigungen vermengte, bedeutend an Löslichkeit zu gewinnen scheint.

## 252 Claus u. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel

einen flockigen Niederschlag gab, der sich bei kräftigem Durchschütteln vollständig käsigt zusammenballte, anfangs als weiche, später aber zu harter Krystallmasse erstarrend.

Auf den ersten Blick war zu erkennen, dass man hier denselben Körper unter Händen hatte, welcher in der Versuchsreihe III. aus dem Rückstand des Destillationswassers hatte gewonnen werden können.

Die gefällte, gut mit Wasser ausgewaschene Base wurde mit heissem Alkohol aufgenommen und schied sich aus der heiss filtrirten Lösung zunächst beim Erkalten in schönen langen Nadeln ab, während dann später, beim Eindunsten der Lösung, die Krystallisation schöner grosser rhombischer Krystalle erfolgte.

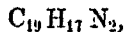
Die mit der nochmals umkrystallisirten Substanz vorgenommene Analyse führte zu dem Resultat, dass hier die von Merz und Weith<sup>1)</sup> entdeckte, von Hofmann<sup>2)</sup> als Triphenylguanidin erkannte Base entstanden war, was übrigens schon aus der charakteristischen Krystallform gleich als Vermuthung auffallen musste.

Eine mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, bei vorgelegter metallischer Kupferspirale, ausgeführte Verbrennung gab folgendes Resultat:

0,2595 Grm. Substanz gaben 0,7574 Grm. Kohlensäure und 0,1449 Grm. Wasser, welches entspricht:

Kohlenstoff	79,61
Wasserstoff	6,20
Stickstoff	14,19

Diese procentische Zusammensetzung giebt die von Hofmann aufgestellte Formel:



welche verlangt:

Kohlenstoff	79,44
Wasserstoff	5,92
Stickstoff	14,63

<sup>1)</sup> Zeitschr. Chem. N. F. 4, 513 u. 609.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 2, 455,

Zur weiteren Feststellung wurde das salzsaure Salz untersucht, welches einen Wassergehalt von 5,19 p.C. zeigte und getrocknet aus 89,26 p.C. Base und 10,74 p.C. Salzsäure bestand. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Angaben von Merz und Weith fast genau überein.

Als besonders charakteristisch ist noch hervorzuheben, dass aus der verdünnten, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von Salpetersäure das salpetersaure Salz ausgeschieden wird, welches in viel kochendem Wasser gelöst, in kleinen, aus dicken Nadeln bestehenden Krystallen erhalten werden kann. (Vgl. Vers. III).

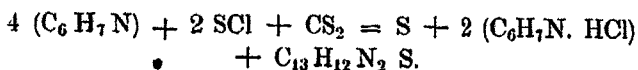
Der Körper, welcher in Schwefelkohlenstoff unlöslich, beim Extrahiren der klumpigen Masse mit kochendem Wasser ungelöst geblieben war, sich aber nachher in siedendem Alkohol gelöst hatte, wurde leicht als unverändertes Sulfocarbanilid erkannt. Es war klar, dass dieser Theil desselben sich der Reaction dadurch entzogen hatte, dass das sich ausscheidende salzsaure Triphenylguanidin denselben eingeschlossen und vor der Einwirkung des Chlorschwefels geschützt hatte: Man führte daher weitere Versuche in der Weise aus, dass bei Anwendung der oben genannten Menge von Chlorschwefel und Sulfocarbanilid, der erstere in überschüssigem Schwefelkohlenstoff gelöst und nun nach und nach das fein gepulverte Sulfocarbanilid eingetragen wurde; dabei liess sich dann leicht erreichen, dass eine vollständig glatte Reaction erzielt wurde.

Die Schwefelkohlenstofflösung, aus der sich das salzsaure Triphenylguanidin abgeschieden hatte, wurde dem freien Verdunsten überlassen und so erhielt man das schon oben erwähnte, stark reizend riechende Oel, in welchem Krystalle von Schwefel sich ausgeschieden hatten.

Aus dieser Masse wurde durch Destillation mit Wasser das Oel leicht in reinem Zustande erhalten und konnte dann, was nach dem ganzen Verlauf der Reaction nicht zweifelhaft, als das von Hofmann entdeckte **Phenylsenföl** bestimmt werden. Die Eigenschaften desselben, besonders die Reaction, beim Erwärmen mit Anilin schnell

254 Claus u. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel zu Sulfocarbanilid zu erstarren, liessen eine Analyse überflüssig erscheinen.

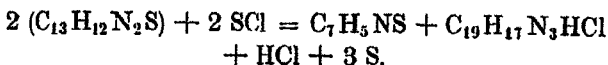
Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich demnach mit voller Sicherheit, dass für die Einwirkung zwischen Chlorschwefel und Anilin der Schwefelkohlenstoff nicht als indifferentes Lösungsmittel fungirt, sondern activ daran Theil nimmt: Und zwar treten zunächst 4 Mol. Anilin, 2 Mol. Chlorschwefel und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff in Wechselwirkung nach der Gleichung:



Das ist im Wesentlichen, wenn man davon absieht, dass nicht Schwefelwasserstoff, sondern statt dessen Chlorwasserstoff und Schwefel gebildet wird, wenigstens für das aus dem Anilin entstehende Derivat dieselbe Reaction, welche auch Schwefelkohlenstoff allein ohne die Gegenwart von Chlorschwefel bewirkt: Nur ist hier der Verlauf der Reaction ungemein beschleunigt und fast momentan beendigt, während man sonst zu ihrer Vollendung in der Kälte Wochen, in der Wärme wenigstens stundenlanges Erhitzen bedarf. — Uebrigens kann man über die eigentliche Rolle, die der Chlorschwefel in unserer Reaction spielt, noch verschiedener Ansicht sein: denn wenn es wohl auch das Natürlichste ist, zumal bei der so energischen Einwirkung des Chlorschwefels auf reines Anilin, anzunehmen, dass von ihm der ganze Anstoss zur Umsetzung ausgeht, in der Art, dass er zuerst einem Theile des Anilins Wasserstoff zur Bildung von Salzsäure entzieht, und dass dann erst die Veranlassung zur Umsetzung des Anilinrestes ( $C_6H_6N$ ) mit Schwefelkohlenstoff gegeben wird; so lässt es sich doch andererseits auch wieder ganz gut denken, dass schon vor dem Zusatz des Chlorschwefels beim Auflösen des Anilins in Schwefelkohlenstoff die erste Bildung von Sulfocarbanilid erfolgte und nun beim Hinzukommen des Chlorschwefels nur in Folge der, bei sei-

ner Umsetzung mit dem gebildeten Schwefelwasserstoff entstehenden Temperaturerhöhung eine energische Beschleunigung der ersteren Reaction bewirkt wurde: so dass der Chlorschwefel also mit der Sulfocarbanilidbildung selbst chemisch direct in unsern Versuchen gar nichts zu thun hätte — für die letztere Ansicht lassen sich wenigstens die Thatsachen anführen, dass beim Auflösen von Anilin in Schwefelkohlenstoff fast momentan nach dem Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten stets deutliche Schwefelwasserstoffreaction nachgewiesen werden kann, und dass, wenn man in diese Lösung den Chlorschwefel sehr langsam einträgt, gleichfalls der Geruch von Schwefelwasserstoff zwischenflurch wahrzunehmen ist.

Wendet man mehr Chlorschwefel, als der obigen Gleichung entspricht, an, so wirkt dieser auf das Sulfocarbanilid zersetzend ein, und zwar ohne dass bei diesem zweiten Vorgang der Schwefelkohlenstoff mit zur Wirkung käme, nach der Gleichung:



Und diese Reaction des Chlorschwefels auf Sulfocarbanilid ist demnach ganz analog der Einwirkung von freiem Jod, wie sie Hofmann (a. a. O.) kennen gelehrt hat. —

Mit dieser Bildung von Triphenylguanidin und Phenylsenföl scheint jedoch die Reaction des Chlorschwefels noch keineswegs beendet zu sein, sondern es scheinen bei Anwendung von mehr als 1 Mol. Chlorschwefel auf 1 Mol. Anilin auch diese Verbindungen, oder doch wenigstens eine derselben, noch einer weiteren Zersetzung anheimzufallen: dafür spricht wenigstens die Thatsache, die wir bei einigen vorläufigen Versuchen, in welchen ein Ueberschuss von Chlorschwefel zur Anwendung kam, beobachten konnten, dass fast nur theerartige, schmierige Körper als Producte erhalten wurden. — Näheres über diese letzteren können wir jedoch noch nicht mit Sicherheit angeben,



der Eine von uns ist eben gerade mit eingehenderen Untersuchungen in dieser Hinsicht, nämlich über die Reaction zwischen Chlorschwefel und Triphenylguanidin einerseits, und Phenylsenföf andererseits, beschäftigt.

## Nachschrift

über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin

von

Ad. Claus.

Im Anschluss an die vorstehende Arbeit, die schon Anfangs Juli 1870 soweit beendet war, und deren gemeinschaftlicher Fortsetzung Herr Dr. Krall leider durch den Ausbruch des Krieges entzogen wurde, habe ich noch eine Reihe weiterer Versuche mit Anwendung anderer Lösungs- resp. Verdünnungs-Mittel ausgeführt. — Es hat jedoch keins derselben den von mir gewünschten Zweck, eine einfache, glatte Umsetzung des Anilins durch Chlorschwefel zu erzielen, erfüllt und aus diesem Grunde unterlasse ich es, etwas Näheres über diese Versuche hier anzuführen: Ich werde bei einer andern Gelegenheit darauf zurückkommen. Für jetzt möchte ich hier nur kurz hervorheben, dass es mir gelungen ist, in höchst einfacher Weise die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin unter Abschluss eines jeden andern Körpers wenigstens soweit zu studiren, um mich überzeugen zu können, dass dieselbe nicht in der ursprünglich gehofften Art vor sich geht und dass also der Chlorschwefel nicht als allgemeines Reactiv zur Untersuchung organischer Amine anwendbar scheint.

Stellt man Anilin und Chlorschwefel in zwei gesonderten flachen Gefässen in eine Schale, die durch eine Glocke von der Communication mit der Luft abgeschlossen ist, so beobachtet man bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit, dass die sich entwickelnden Dämpfe in

Reaction treten. Während der Chlorschwefel verhältnissmässig rasch verschwindet, nimmt das Anilin eine immer dunkler werdende Farbe und dickere Consistenz an. Auf etwa 80 Grm. reines Anilin wurden 6 Mal neue Mengen (immer 8 bis 10 Grm.) Chlorschwefel nachgegeben und nach Verlauf von ungefähr 10 Wochen wurde der Versuch unterbrochen. — Die Wandungen der Gefässe sind nun mit einer dicken Schicht von Schwefel überzogen und an einzelnen Stellen, namentlich in den Gefässen, in denen ursprünglich das Anilin und der Chlorschwefel sich befand, findet man dichte Massen weisser, haarfeiner, nadelförmiger Krystalle von salzsaurem Anilin, die wie ein Schimmelüberzug aussehen: das Anilin selbst ist in eine dicke, braungrüne, fast schwarze, theerige Masse verwandelt, die sich in kochendem Alkohol mit Zurücklassung von fast reinem Schwefel zu einer dunkeln schmutzig grünen Flüssigkeit löst. — Durch Kochen dieser Lösung mit Wasser erhält man nach dem Erkalten ein Salzsäure-haltiges, schwarzes, im Anfang noch knetbares Harz, das aber beim Auswaschen mit Wasser allmählich hart und spröde wird. In der davon abgossenen wässrigen Lösung sind nicht unbedeutende Mengen von salzsaurem Anilin enthalten.

Das Harz selbst scheint ein Gemenge von verschiedenen Farbstoffen zu sein, denn wenn man die Fällung seiner alkoholischen Lösung (die unter Zusatz von etwas Salzsäure zum kochenden Alkohol erhalten wird) mit Wasser mehrmals wiederholt, derart, dass man nicht zu viel Wasser zusetzt und nicht bis zum vollständigen Verdampfen des Alkohols kocht: so erhält man zuerst ein fast rein violett gefärbtes, später ein mehr bräunliches Filtrat, während das dabei ausgeschiedene Harz sich immer wieder mit schmutzig grüner Farbe in Alkohol auflöst. Dieser letztere grüne Körper ist unbedingt das Hauptproduct, welches bei dieser Art der Einwirkung des Chlorschwefels auf Anilin gebildet wird: allein derselbe repräsentirt, wie es scheint, durchaus keinen brillanten Farbstoff, und da er auch nur schwierig und umständlich im reinen

Zustände erhalten werden kann, so bin ich vor der Hand von einer weiteren Untersuchung desselben abgestanden. — Für den Zweck dieser Arbeit genügte es ja, nachgewiesen zu haben, dass der Chlorschwefel unter Schwefelabscheidung dem Anilin Wasserstoff entzieht und damit die Bildung von complicirter zusammengesetzten Farbstoffen veranlasst.

Nicht uninteressant erscheint mir die Frage, in welcher Weise die sogen. Nitrilbasen, aus welchen kein typischer Wasserstoff entzogen werden kann, von Chlorschwefel zersetzt werden. — Ist die dabei eintretende Reaction den Umsetzungen des Anilins, wie sie im Vorstehenden beschrieben sind, analog, das heisst wird aus den Nitrilbasen eine der, mit dem Stickstoff verbundenen, Kohlenstoffgruppen durch den Chlorschwefel entzogen, so kann man sich nicht nur die Entdeckung einer grossen Reihe neuer, höchst interessanter Körper versprechen — sondern dann ist auch wenigstens bis zu einem gewissen Grade für diese Nitrilbasen auf diesem Wege die ursprüngliche Absicht, die ich mit meinen Untersuchungen zu erreichen bestrebt war, wirklich zu erzielen, nämlich die Natur von wenigstens einer der in diesen Alkaloiden enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen mit Sicherheit festzustellen.

Ich habe mit dem Cinchonin und dem Chinin derartige Versuche, sowohl mit Anwendung von Schwefelkohlenstoff, als auch ohne dieselbe bereits begonnen, und indem ich natürlich auch noch andere Alkaloide in meine Untersuchungen zu ziehen mir vorbehalte, hoffe ich in Bälde wenigstens für einen oder den andern dieser Körper Näheres berichten zu können.

Freiburg i. Br., April 1871.

---

## Ueber die Bildung durchsichtiger, dem Steinsalze ähnlicher Salzwürfel;

von

L. A. Buchner.

Es ist bekannt, dass beim Eindampfen einer Auflösung von Chlornatrium unter den gewöhnlichen Umständen dieses Salz nie in dem natürlichen Steinsalze gleichartigen durchsichtigen Würfeln krystallisirt. Beim Salzsieden, auch wenn dieses noch so langsam geschieht, bilden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Würfel, welche sich während des Einsiedens, indem sich am Rande derselben neue Würfelchen anlegen, zu weissen undurchsichtigen würfeligen Krystallen von der bekannten Mühltrichterform vergrössern. Nicht anders ist es, wenn man eine Lösung von Kochsalz bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft verdampfen lässt; hat die Flüssigkeit den gehörigen Grad der Sättigung erreicht, so bilden sich ebenfalls an der Oberfläche der Flüssigkeit Gruppen von allmählich zu Boden fallenden undurchsichtigen kleinen Würfeln. Daraus folgt, dass das natürliche Steinsalz sich unter anderen Bedingungen gebildet haben muss, als das durch Eindampfen einer Salzlösung künstlich gewonnene Kochsalz.

Mohr hat vor ein paar Jahren durch einige Beobachtungen, welche in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, 1868, 135, 667 in einem Aufsätze „*Ueber Steinsalzbildung*“ beschrieben sind, die Bedingungen ausgemittelt, unter welchen das Kochsalz aus einer reinen Lösung in durchsichtigen Würfeln wie das Steinsalz zu krystallisiren vermag. Er bemerkte nämlich in einer gesättigten Kochsalzlösung, welche mehrere Monate lang in einem hohen Glase an einem kühlen Orte stehen geblieben war, eine Anzahl regelmässiger kleiner Würfel auf dem Boden des Glases. Da die Krystalle hier fest hafteten, alle einzeln sassen und nicht in Krusten zusammenhingen,

## 260 Buchner: Ueber die Bildung durchsichtiger,

so war klar, dass dieselben sich nicht an der Oberfläche der Salzlösung, sondern auf dem Boden gebildet hatten. Es musste in diesem Falle eine den Sättigungspunkt überschreitende Concentration, eine Uebersättigung der Salzlösung stattgefunden haben, deren Ursache Mohr durch die Annahme erklärt, dass eine Salzlösung in Berührung mit anderen Körpern, z. B. Glas, eine grössere Menge Kochsalz müsste enthalten können, als wenn noch Kochsalz vorhanden ist.

Um diess zu prüfen, wurde eine durch längere Berührung mit reinem Steinsalze vollkommen gesättigte Kochsalzlösung in einem offenen Becherglase auf einer empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Schon nach einigen Stunden war eine Gewichtsabnahme bemerkbar, aber erst am dritten Tage zeigten sich Spuren von Krystallen und die Salzflüssigkeit, welche anfangs nahe 150 Grm. wog, hatte 0,282 Grm. Wasser verloren. Diese konnten nach dem bekannten Löslichkeitsverhältniss für Chlornatrium<sup>1)</sup> 0,102 Grm. Kochsalz lösen, und diess war die Menge, welche die Flüssigkeit in Berührung mit Glas mehr enthalten konnte, als in Berührung mit Steinsalz. Wurde nun das Glas bedeckt, um fernere Verdunstung zu verhindern, so wuchsen die Krystalle langsam, bis die Flüssigkeit wieder auf ihre normale Sättigung mit Kochsalz zurückgegangen war. Diese Ausgleichung konnte nur allmählich durch Diffusion geschehen, indem die an den Krystallen befindliche Flüssigkeit ärmer an Gehalt wurde und durch die ungleiche Dichtigkeit mit den höheren Schichten diffundirte. Gegen Ende musste die Diffusion immer langsamer stattfinden, weil der Unterschied in der Dichtigkeit immer abnahm, und wenn die Lösung auf das normale specifische Gewicht 1,025 zurückgekommen war, so hörte

---

<sup>1)</sup> Der Unterschied der Löslichkeit des Kochsalzes in kaltem und warmem Wasser ist bekanntlich gar nicht gross; 100 Theile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 35,87 Thle. und bei 100° nur 39,92 Th. Chlornatrium auf.

die Diffusion und das Wachsen der Krystalle auf. Ist aber die Verdunstung nicht gehemmt, dann tritt zunächst an der Oberfläche der auf den normalen Grad der Sättigung gelangten Flüssigkeit wieder Uebersättigung ein, die Lösung diffundirt nach unten, bis endlich der Zustand der Uebersättigung in der ganzen Flüssigkeit vorhanden ist.

Geschieht nun die Verdunstung sehr langsam, so dass die Uebersättigung an der Oberfläche Zeit hat, bis auf den Boden zu diffundiren, so setzen sich die Krystallwürfel eher an das feste Glas als an die flüssige Lösung ab. Geht aber die Verdunstung rasch vor sich, so wird die Flüssigkeit früher übersättigt, als sie bei dem geringen Unterschied im specifischen Gewichte diffundiren kann, was alles Mohr durch Versuche bestätigte. Er brachte die durch sehr langsames Verdunsten der Salzlösung erhaltenen Kochsalzwürfel in eine gesättigte Lösung von reinem Steinsalz. Geschah die Verdunstung im offenen Glase in der Sommerwärme etwas rasch, so bedeckte sich der Boden mit Krystallmehl und die Würfel selbst wurden mit kleinen Würfeln übersäet. Wurden diese abgewischt und aufs Neue in gesättigte Salzlösung gebracht, dann aber für eine langsame Verdunstung gesorgt, so wuchsen die Würfel ganz regelmässig und blieben dabei vollkommen glasartig durchsichtig. Ebenso vergrösserte sich ein wirklicher Steinsalzwürfel in gesättigter, sehr langsam verdunstender Salzlösung binnen vier Monaten beinahe um das Achtefache seines Gewichtes, ohne an Glanz und Durchsichtigkeit, sowie an Regelmässigkeit der Form zu verlieren.<sup>1)</sup>

Die Theorie der Steinsalzbildung besteht also nach Mohr darin, dass die Kochsalzlösung durch Verdunstung eine Uebersättigung annehmen kann, die aber in Berührung mit Kochsalz nicht bestehen zu bleiben vermag. An der Oberfläche findet durch Verdunstung die Uebersättigung statt, durch Diffusion gelangt sie an den Boden

---

<sup>1)</sup> Nach einer brieflichen Mittheilung des Hrn. Mohr.

der Flüssigkeit, wo die Steinsalzkrystalle liegen und der übersättigten Lösung ihren Ueberschuss von Kochsalz wieder entziehen, wodurch diese leichter gewordene Flüssigkeit mit der oberen übersättigten wieder wechselt, dies findet so lange statt, als die Verdunstung dauert, und die Salzmenge, welche sich in der Flüssigkeit über den Sättigungspunkt ansammelt, wird ihr am Boden immer wieder durch Steinsalzbildung entzogen.

Ich hatte in letzter Zeit ebenfalls Gelegenheit einige Beobachtungen über die Bildung regelmässiger durchsichtiger Salzwürfel zu machen. Während Mohr die Bedingungen der Steinsalzbildung in reiner Kochsalzlösung ausmittelte, sind aber meine Beobachtungen über die Entstehung durchsichtiger Krystalle und zwar nicht nur von Chlornatrium, sondern auch von diesem isomorphen Chloriden mit Salzgemischen gemacht worden. Dieselben mögen einen Beitrag zur Kenntniss der noch nicht häufig wahrgenommenen Krystallisation solcher dem natürlichen Steinsalze ähnlicher durchsichtiger Würfel bilden und zugleich zeigen, welche scharfe Trennung verschiedener Salze bisweilen durch Krystallisation stattfindet.

So beobachtete ich, dass sich sehr schöne Kochsalzwürfel auf dem Boden eines Fasses gebildet hatten, in welchem ein paar Jahre lang Salzmutterlauge von der Saline zu Berchtesgaden in meinem Laboratorium stehen geblieben war. Das Fass war, nachdem man den zur Analyse nöthigen Theil der Mutterlauge herausgenommen hatte, wieder gut verschlossen worden, aber mit der Zeit sickerte ein Theil der Flüssigkeit am unteren Theile des Fasses heraus und kam hier zur Verdunstung, was durch das poröse Ziegelpflaster, auf welchem das Fass stand, begünstigt wurde.

Als man hierauf das schadhaft gewordene Fass öffnete und seines flüssigen Inhaltes entleerte, fand man auf dem Boden eine grosse Menge der regelmässigesten Salzwürfel, theils lose, theils zu Krusten vereinigt, wovon ein Fragment von Herrn v. Kobell als ein wahres Kabinetsstück zur Demonstration künstlicher Steinsalzbildung in der

Mineraliensammlung der k. Universität dahier aufbewahrt wird. Diese Salzwürfel, wovon einige eine ziemlich bedeutende Grösse haben, sind zwar nicht vollkommen klar, sondern wegen Einmischung ganz geringer Spuren von Schlammtheilchen schwach opalisirend, lassen aber in Beziehung auf Glanz, Glätte der Flächen und Schärfe der Kanten nichts zu wünschen übrig.

Diese Salzwürfel bildeten sich ganz unter den von Mohr ausgemittelten Bedingungen für die Steinsalzbildung. Eine Verdunstung nach Oben konnte in dem gut verschlossenen Fasse nicht stattfinden, mithin war auf der Oberfläche der gesättigten Salzlösung auch keine Krystallisation möglich. Diese erfolgte sehr langsam und ruhig in den untersten Schichten der Flüssigkeit, wo in Folge des Durchsickerns durch die Poren des Fasses Verdampfung und Uebersättigung der Salzlauge statt hatte. In dem Maasse als das Salz herauskrystallisirte und die Lauge wieder auf den früheren Grad der Sättigung zurückkehrte, trat auch durch weiteres Durchsickern und Verdunsten von Wasser wieder Uebersättigung der die Salzkryställchen umgebenden Flüssigkeit ein; die Salzwürfel konnten hier mitten in einer lange auf ziemlich gleichem Grade der Concentration bleibenden Flüssigkeit langsam unter Bedingungen wachsen, welche zur Bildung regelmässiger Krystalle kaum günstiger gedacht werden können.

Eine zweite Beobachtung der Bildung durchsichtiger Kochsalzwürfel machte ich an einer Mischung von flüssigem Eisenchlorid und Chlornatrium, welche ich herstellte, um zu sehen, ob sich nicht durch langsame Verdampfung derselben ein Doppelsalz in Krystallen erhalten lasse, welches als blutstillendes Mittel besser angewendet werden könnte, als das immer mehr oder weniger freie Säure enthaltende flüssige Eisenchlorid, welches auf den Wunden einen brennenden Schmerz verursacht. Nachdem die Mischung in der Wärme concentrirt worden war, schied sie in der Kälte ein Haufwerk kleiner Kochsalzkrystalle ohne Eisenchlorid aus. Die davon abgegossene dicke Eisenflüssigkeit blieb dann bei gewöhnlicher Temperatur mehrere



## 264 Buchner: Ueber die Bildung durchsichtiger,

Wochen lang in einer mit Papier bedeckten Schale stehen und als sie hierauf in ein anderes Gefäss gegossen wurde, fanden sich auf dem Boden der Schale ganz schöne kleine Kochsalzwürfel, welche nach dem Abpressen zwischen Fließpapier vollkommen klar und farblos wie das reinste Steinsalz erschienen.

Auch hier krystallisirte das Chlornatrium, welches dieser Beobachtung zufolge zum Eisenchlorid noch weniger Verwandtschaft zeigt als das Chlorammonium, offenbar auf dem Boden und nicht an der Oberfläche der Flüssigkeit, wo nicht wohl eine Uebersättigung stattfinden konnte, weil im Gegentheil hier Feuchtigkeit aus der Luft angezogen und die Lösung dünner wurde; denn es ist bekannt, dass eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid beim Stehen an der Luft noch viel Wasser aufnimmt und dadurch dünnflüssig wird. Ich glaube, dass gerade die Eigenschaft des Eisenchlorides, den es umgebenden Medien Wasser zu entziehen, in dem gegebenen Falle die Bildung regelmässiger Kochsalzkrystalle begünstigt hat. Hier befand sich eine gesättigte Lösung von Eisenchlorid neben einer solchen von Kochsalz; indem die Theilchen der ersteren denjenigen der letzteren in den unteren Schichten der Mischung langsam Wasser entzogen, trat bei diesen eine allmähliche Uebersättigung und mithin die Bedingung zu einer regelmässigen Krystallbildung ein. Auch andere zerfliessliche Salze scheinen aus derselben Ursache der Steinsalzbildung günstig zu sein. Bei der oben beschriebenen Bildung von schönen Steinsalzwürfeln in einer Salinenmutterlauge befanden sich die Theilchen der gesättigten Kochsalzlösung in Berührung mit denjenigen einer concentrirten Lösung des Chlormagnesiums, welches bekanntlich eines der hygroskopischsten Salze ist und deshalb der damit gemischten Kochsalzlösung Wasser entziehen kann.

Ebenso wie das Chlornatrium lässt sich nach meiner Erfahrung auch das Chlorkalium in ganz durchsichtigen Würfeln erhalten, wenn man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit sehr langsam verdunstet und die Krystallisation am Boden stattfindet.

Bei einer gerichtlichen Untersuchung hatte ich ein wässeriges, aus dem Blute einer mit Cyankalium vergifteten Frau gewonnenes Destillat auf Blausäure zu prüfen, zu welchem Zwecke ein Theil der Flüssigkeit mit Kalilauge, dann mit wenigen Tropfen Eisenoxydoxydullösung vermischt und zuletzt mit Salzsäure angesäuert wurde, wobei wirklich die bekannte Berlinerblau-Bildung erfolgte. Diese Mischung blieb in einem mit Papier bedeckten Becherglase in einem Schranke zufällig mehrere Monate lang stehen; als mir das Glas wieder in die Hand kam, war der Inhalt desselben zu einer festen Masse eingetrocknet, in deren Mitte mehrere kleine, aber vollkommen farblose und durchsichtige Würfel von Chlorkalium, umgeben von Berlinerblau lagen; am Rande dieses Verdampfungsrückstandes befand sich eine Efflorescenz einer eisenhaltigen Salzmasse. Auffallend war hier die scharfe Scheidung der in der Salzlösung suspendirten Theilchen des Berlinerblaus von den herauskrystallisirenden Salzwürfeln, welche keine Spur Berlinerblau einschlossen. Auch die Stellen des Glasbodens, an welchen die Salzwürfel lose adhärirten, waren fast vollkommen frei von Berlinerblau; sie stellten nach Herausnahme der Krystalle von Berlinerblau scharf umgränzte farblose Quadrate dar, die Flächen bezeichnend, womit die Würfel auf dem Glase lagen.

Mit Theertheilen verunreinigten Salmiak hat man schon öfters in wohl ausgebildeten braun gefärbten Würfeln krystallisirt erhalten, aber aus einer reinen Auflösung krystallisirt dieses Salz in der Regel nicht deutlich. Glasartig durchsichtige, obwohl nicht vollkommen regelmässige Krystalle von Chlorammonium fand ich in einem Glase vor, in welchem viele Jahre lang eine Auflösung von Kupferchlorid und Salmiak, der sogenannte Köchlin'sche Kupferliquor, *Liquor Cupri ammoniato-muriactici*, aufbewahrt worden war. Wegen nicht vollkommenen Verschlusses dieses Glases mit einem Glasstöpsel verdunstete nach und nach das Wasser der Flüssigkeit und die Salze blieben im krystallisirten Zustande zurück. Auch bei dieser Krystallisation fand theilweise eine scharfe Trennung der

Salze statt. Die den grössten Theil des Bodens vom Glase bedeckenden Salmiakkrystalle erschienen nicht nur durchsichtig, sondern auch ganz farblos und kupferfrei; alles Kupferchlorid war, mit einem Theile Chlorammonium zu Kupfersalmiak verbunden, an den Seiten als wohl ausgebildete blaue oktaëdrische Krystalle abgelagert.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen beweisen also, dass auch aus gemischten Salzlösungen dem Steinsalze ähnliche durchsichtige Salzwürfel krystallisiren können, wenn die Verdunstung des Wassers sehr langsam erfolgt und die Krystallisation des Salzes am Grunde der Flüssigkeit vor sich geht. Auch das natürliche Steinsalz hat sich aus einer gemischten Salzlösung abgelagert. Ja es scheint den oben beschriebenen Beobachtungen zufolge die Gegenwart gewisser anderer, besonders hygroskopischer Salze die Steinsalzbildung eher zu begünstigen, als zu hemmen. Das bei der Krystallisation aus gemischten Lösungen stattfindende gegenseitige Abstossen ungleichartiger Moleküle neben gleichzeitiger Anziehung der gleichartigen bringt, wie obige Fälle zeigen, manchmal eine scharfe Trennung der aus der Lösung krystallisirenden Salze hervor.

---

## Ueber die Structurformeln;<sup>1)</sup>

von

Ad. Claus.

Die Schlussbemerkung meiner S. 123 veröffentlichten Notiz „Ueber die chemische Constitution der Diglycol-

---

<sup>1)</sup> Obwohl nicht einverstanden mit manchen wichtigen Punkten dieser Besprechung meines Aufsatzes über die Structurformeln (s. S. 127), enthalte ich mich doch weiterer Erörterungen, einmal weil die angeregten Fragen im Augenblicke durch theoretische Betrachtungen nicht zu erledigen, dagegen zur Entscheidung auf experimentellem Wege hinlänglich reif sind, und sodann, weil der Herausgeber eines wissenschaftlichen Journals als solcher seine Ansichten und Ueberzeugung gegen die Auslassungen und selbst gegen Angriffe anders denkender Mitarbeiter nicht zu verfechten hat. Ich werde fortan diesen objectiven Standpunkt fest halten.

säure etc.“ hat Kolbe veranlasst, daran eine kleine Abhandlung anzuschliessen, in der er sich über die Verschiedenheit seiner chemischen Anschauungen von den Ansichten derjenigen Chemiker, welche Strukturformeln schreiben, ausspricht. Ich glaube aus den hierbei von Kolbe gegebenen Ausführungen schliessen zu müssen, dass er die von mir vertretene Ansicht nicht so ausgelegt hat, wie ich sie in der That gemeint habe, und wenn ich daher nochmals mit einigen Bemerkungen auf diesen Gegenstand zurückzukommen mich veranlasst sehe, so geschieht das lediglich in der Absicht, eine gegenseitige Verständigung anzubahnen. —

Zunächst sagt Kolbe: „Ich bin entgegengesetzter Meinung und habe berichtigend zu bemerken, dass auch ich auf der Atomigkeitslehre fusse“. Eine Berichtigung meiner Ansicht kann ich damit durchaus nicht zugeben, denn wenn ich behauptete, dass eben zwischen unseren und Kolbe's Anschauungen kein so wesentlicher Unterschied bestehe, wie man ihn so oft angenommen findet, so hatte ich dabei ja gerade die Thatsache im Auge, dass bei beiden Anschauungen die Basis dieselbe ist, nämlich eben die Atomigkeitslehre: — Und dass ich zu dieser Ansicht nicht erst neuerdings gekommen bin und ebenso wenig den Einfluss Kolbe's auf die Entwicklung der Atomigkeitslehre verkannt habe, das kann ich am besten belegen durch das folgende Citat aus meinen theoretischen Betrachtungen des Jahres 1866<sup>1)</sup>, denn dort heisst es bei Gelegenheit der Atomigkeitslehre: „Was hier Kekulé zuerst ausgesprochen hat, das ist von Kolbe in allen seinen Betrachtungen bei der Aufstellung seiner Formeln schon lange vorher zu Grunde gelegt worden, und wenn auch z. B. das Gesetz von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs von ihm nicht früher in directen Worten zusammengefasst ist, so gebührt ihm doch jedenfalls das Verdienst, derartige Betrachtungen, wie sie jetzt mehr und mehr in der Chemie zur Anerkennung und Anwendung

<sup>1)</sup> Bericht der naturf. Ges. in Freiburg, 4, 134.

gelangen, zuerst für die chemische Forschung zugänglich gemacht und eingeführt zu haben.“ —

Nachdem Kolbe sodann seine Anschauungen an den Homologen des Methylalkohols entwickelt hat, fährt er fort: „Diejenigen Chemiker, welche Structurformeln schreiben, statuiren, falls ich recht unterrichtet bin, und wie auch in ihren Structurformeln ausgesprochen liegt, keine Rangunterschiede der gleichnamigen Bestandtheile einer Verbindung; deshalb müssen ihnen manche einfache Zusammensetzungs-Verhältnisse unverständlich bleiben.“ Ich glaube hierauf nicht nur in meinem Namen, sondern im Namen aller Chemiker, welche Structurformeln schreiben, erwidern zu müssen, dass wir allerdings Rangunterschiede, um diesen Ausdruck beizubehalten, für gleichnamige Bestandtheile derselben Verbindung nicht nur statuiren, sondern dass dieselben auch in unsern Formeln ausgesprochen liegen: Nur führen wir diese Rangunterschiede nicht, wie Kolbe das für die Kohlenstoffatome thut, auf die weiter oder weniger weit gehende Einschachtelung der durch sie zusammengehaltenen Gruppen, der sogen. Radikale, zurück, sondern wir leiten den Werth und den Rang der einzelnen Kohlenstoffatome von ihrer Bindungsart, also von ihrer wirklichen chemischen Leistung, wenn ich so sagen darf, ab: und dadurch, dass wir die von einem Kohlenstoffatom gebundenen (oder um es bescheidener auszudrücken, von uns gebunden gedachten) anderen Atome mit dem ersteren zusammenschreiben, drücken wir dessen Functionen direct aus, und finden nun hiermit die Rangunterschiede für die einzelnen Kohlenstoffatome in unsern Formeln deutlich ausgesprochen, auch ohne sie durch die verschiedene Grösse der Schrift zu bezeichnen. — Für den Aethylalkohol z. B.

ist in der Structurformel:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{H}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  deutlich ausgedrückt, dass

die beiden Kohlenstoffatome verschieden chemisch gebunden sind, dass sie damit verschiedene Functionen und also auch verschiedenen Rang haben: und vollkommen mit Kolbe übereinstimmend erkennen wir an, dass das mit 3 Wasser-

stoffatomen verbundene Kohlenstoffatom für die ganze Verbindung eine ganz andere und zwar für den chemischen Charakter der Verbindung untergeordnetere Bedeutung hat, als jenes dominirende, durch seine Bindung mit  $H_2$  und  $OH$  die alkoholische Natur bedingende, andere Kohlenstoffatom. — Allein wir führen eben diesen Rangunterschied allein auf die Bindungsart und die dadurch bedingte chemische Leistung zurück, und nehmen demgemäss an, dass, wenn das im Aethylalkohol untergeordnete Kohlenstoffatom in die gleiche Bindung, wie das dominirende, übergeführt wird, damit jeder Rangunterschied aufhört und im Glycol beide Kohlenstoffatome

gleichwerthig sind, wie die Formel  $\begin{array}{c} C \quad H_2 \\ | \quad | \\ \quad OH \\ | \quad | \\ C \quad H_2 \\ | \quad | \\ \quad OH \end{array}$  es ausdrückt.

Freilich ist diese Ueberführung des Aethylalkohols in Glycol, da sie praktisch nicht einfach ausführbar ist, als Beispiel zur Illustration unserer Ansicht nicht gerade gut gewählt: schlagender tritt dieselbe hervor in der Ueberführung der Essigsäure in Oxalsäure (durch Trichloressigsäure). — In der Essigsäure steht es mit dem Rangunterschied der 2 Kohlenstoffatome ähnlich wie im Alkohol, in der Oxalsäure dagegen sind beide von gleichem Rang, und bei der Ueberführung der ersteren in die letztere wird die Rangausgleichung nach meiner Ansicht einzig und allein durch die Bindungsänderung des vorher untergeordneten Kohlenstoffatoms bewirkt, ohne dass man sich irgend eine sonstige Aenderung in den Beziehungen der beiden Kohlenstoffatome zu denken hat. — Erst in dieser letzteren Hinsicht scheint mir der wesentliche Unterschied unserer, oder wenigstens meiner Anschauungen denen Kolbe's gegenüber hervorzutreten: denn, insofern ich Kolbe richtig verstehe, nimmt er für den Uebergang der Essigsäure in Oxalsäure, da er in der letzteren ebenfalls die beiden Kohlenstoffatome von gleichem Rang betrachtet, noch eine weitere Aenderung in der gegenseitigen Stellung der beiden Kohlenstoffatome

an. — In höchst scharfer Weise klärt hierüber das von Kolbe vortrefflich gewählte Beispiel des gechlorten Propylchlorids auf: Wir würden diese Verbindung von der

Strukturformel:  $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  Propylenchlorid nennen: Und in der

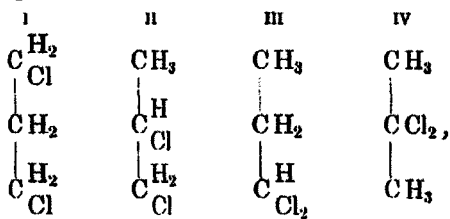
That ist die aus unseren Anschauungen sich folgernde Ansicht über das chemische Verhalten dieser hypothetischen Verbindung so vollkommen verschieden von der von Kolbe gegebenen Ansicht, dass man bedauern muss, diese Verbindung nicht gleich unter Händen zu haben, um sie als Prüfstein über die Richtigkeit der einen oder der andern Ansicht entscheiden lassen zu können. Denn wie Kolbe glaubt, mit Gewissheit behaupten zu können, dass dieser Körper beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge (analog dem gechlorten Propionsäurechlorid) nur 1 Atom Chlor mit Hydroxyl vertauschen und gechlorten Propylalkohol liefern wird — so bin ich der festen Ueberzeugung, dass dieses Propylenchlorid entschieden nicht dem Chlorpropionsäurechlorid, sondern vielmehr dem Aethylenchlorid, dem es auch homolog ist, sich analog verhalten wird, dass also durch Kalilauge zunächst ein gechlortes Propylen  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ <sup>1)</sup> und weiter ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_3\text{H}_4$ <sup>2)</sup>, durch essigsaures Silber dagegen ein essigsaures Propylglycol entstehen muss. Im Chlorpropionsäurechlorid sind die 2 Chloratome von verschiedenem Rang, das eine ist, wie im Acetylchlorid, zugleich mit einem Sauerstoffatom, das andere dagegen, wie im Aethylchlorid, zugleich mit zwei Wasserstoffatomen an Kohlenstoff gebunden. — In dem fraglichen Propylenchlorid dagegen sind beide Chloratome, ebenso wie die beiden ganzen Gruppen  $\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}\right)$ , von gleichem Rang und

<sup>1)</sup> Allylchlorid.

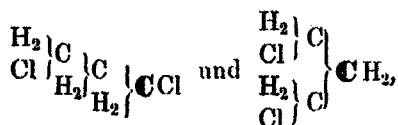
<sup>2)</sup> Allylen.

werden nach meiner Meinung durch Kali ebenso gleichzeitig angegriffen und zersetzt werden, wie dieses auch beim Elylochlorid der Fall ist. —

Ich habe die Absicht, sobald wie möglich, Arbeiten über diese interessante, von Kolbe angeregte Frage in Angriff zu nehmen, allein ich kann doch zugleich die Befürchtung nicht unterdrücken, dass es durchaus nicht so leicht sein wird, wirklich zum Ziele zu gelangen: denn während nach der Strukturlehre für Verbindungen der Formel  $C_3H_6Cl_2$  nur die folgenden 4 Isomerien als möglich vorliegen:



gestattet die Anschauung Kolbe's, eine weitaus grössere Anzahl von Isomerien voranzusehen. Die in dem Schema I. z. B. ausgedrückte Verbindung wird nach Kolbe's Ansicht jedenfalls noch 2 verschiedene Körper umfassen, für die er, soweit ich ihm zu folgen vermag, die folgenden Formeln:



als verschiedene Körper bezeichnend, aufstellen wird. Und wenn es mir wirklich, wie ich hoffe, in Bälde gelingen sollte, das Propylenchlorid, welches die oben von mir vermutheten Zersetzungen erleidet, darzustellen, so fürchte ich, dass Kolbe diese Verbindung nach dem zweiten

der obigen Schemata, nämlich  $\begin{array}{c} H_2 \\ | \\ Cl \\ | \\ H_2 \\ | \\ Cl \end{array} \left. \begin{array}{c} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{array} \right\} \left. \begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} \right\} CH_2$ , zusammenge-

setzt, also von der von ihm besprochenen Verbindung



## 272 Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxydhydrat.

verschieden, betrachten wird. — Ich gestehe, dass ich gegenwärtig nicht im Stande bin, zwischen den beiden, oben im Sinne Kolbe's gegebenen Formeln einen Unterschied zu erkennen oder mir auch nur zu denken, denn ob ich die Gruppe  $\text{CH}_2$  in der Formel in die Mitte der beiden Gruppen  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , oder hinter dieselben schreibe, halte ich für sehr gleichgiltig. Aber andererseits will ich auch hier ganz offen bekennen, dass ich von dem Augenblick an, wo es gelingt, mehr als 4 Verbindungen der empirischen Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$  nachzuweisen, meine jetzigen Anschauungen als irrthümlich zu verwerfen bereit bin. —

Freiburg, April 1871.

---

## Untersuchungen über Eisenoxydhydrat;<sup>1)</sup>

von

Emil Brescius in Frankfurt a. M.

Zur Beantwortung der Frage, ob das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydhydrat entstehende Eisensesquisulfuret ein Hydrat, bez. ein einem Eisenoxydhydrate entsprechendes sei,<sup>2)</sup> war es zunächst nöthig, die Constitution des letzteren oder der überhaupt etwa existirenden Hydrate des Eisenoxydes kennen zu lernen. Leider geben die darüber bis jetzt gemachten Angaben keinen genügenden Aufschluss und ich versuchte daher durch eigne Prüfungen Kenntniss derselben zu erlangen. Diese Prüfungen beanspruchen eine lange Zeit, ich bin deshalb damit auch noch nicht zu Ende und dürfte es noch lange dauern bis ich zu dem gewünschten Ziel gelange. Ich veröffentliche darum das bis jetzt Gefundene,

---

<sup>1)</sup> In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte: Fe = 28; O = 8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 36\frac{1}{2}$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 16$ .  
(D. Red.)

<sup>2)</sup> Vgl. meine Abhandlung im Journ. f. Gasbeleuchtung 1869. No. 2.

Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxydhydrat. 273

weil es immerhin von einigem Interesse ist und Anderen, die etwa über denselben Gegenstand arbeiten, zum Vergleich dienen kann. Für das Hydrat oder die Hydrate des Eisenoxydes sind die verschiedensten Formeln aufgestellt worden, so z. B. von Wittstein<sup>1)</sup> die folgenden:  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{HO}$ ,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3\ 3\text{HO}$ ,  $3\text{Fe}_2\text{O}_3\ 5\text{HO}$ ,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3\ 5\text{HO}$ ,  $3\text{Fe}_2\text{O}_3\ 8\text{HO}$ , endlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3\ 3\text{HO}$ , und zwar letztere für das mit Ammoniak aus einer Oxydlösung gefällte. Für eben dasselbe giebt Schaffner  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{HO}$ , Póan de St. Gilles  $2\text{Fe}_2\text{O}_3\ 3\text{HO}$ , Gmelin, und zwar extra bemerkt für das bei  $100^\circ$  getrocknete,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\ 2\text{HO}$  an. Vollständig oxydirter Rost (den ich bis jetzt noch nicht erhalten konnte) ist nach Berzelius  $2\text{Fe}_2\text{O}_3\ 3\text{HO}$ ; F. Muck<sup>2)</sup> stellt für verschiedene aus Oxydullösungen erhaltene, bei  $100^\circ$  getrocknete Hydrate die Formeln  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{HO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3\ 2\text{HO}$  auf und endlich denkt sich Attfield<sup>3)</sup> die verschiedenen Hydrate nach der neueren Schreibweise wie folgt zusammengesetzt:  $\text{Fe}_2\ 6\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4\ \Theta\ 10\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4\ \Theta_2\ 8\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4\ \Theta_3\ 6\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4\ \Theta_4\ 4\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4\ \Theta_5\ 2\text{H}\Theta$ .

Es ist nun allerdings kaum zweifelhaft, dass es mehrere Hydrate des Eisenoxydes giebt, da aber für auf ein und dieselbe Weise bereitetes Eisenoxydhydrat mehrere Formeln angegeben werden, so kann man zunächst schliessen, dass die Verschiedenheit derselben zum Theil von der Art der Bestimmung abhängt. Vielleicht giebt es auch nur wenige bestimmte Hydrate und haben manchen der verschiedenen, zum Theil nicht sehr wahrscheinlichen Formeln nur verschiedene Gemische derselben zu Grunde gelegen. Es gilt dies namentlich von dem aus Oxydlösungen gefällten Hydrat; dieses wenigstens ist ja, wie bekannt, ein sehr veränderlicher Körper und beruht seine Veränderlichkeit wahrscheinlich zunächst auf dem Uebergang von einem in das andere, oder auf der Spaltung in mehrere Hydrate,

<sup>1)</sup> Anleitung zur Darstellung chem. Präparate.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Chem. 1868. S. 41.

<sup>3)</sup> Vergl. Jahresbericht 1868. S. 259.

unter Verlust von Wasser. Ich habe nun vorläufig erst das aus einer Eisenchloridlösung durch Salmiakgeist gefällte Hydrat untersucht und führe, für den Fall, dass sich etwa ein Einfluss der Concentration beider Flüssigkeiten auf die Constitution des Hydrates noch herausstellen sollte, an, dass dasselbe durch Eingiessen von chemisch reinem Salmiakgeist von 0,990 in eine chemisch reine Chloridlösung von 1,01 dargestellt wurde. Nachdem der entstandene Niederschlag durch Decantiren völlig ausgewaschen war, wurde er auf ein Filter zum Abtropfen gethan und alsdann zwischen Filtrirpapier abgepresst, oder auch ohne Abpressen bei mittlerer Temperatur getrocknet.

Weder das über Schwefelsäure, noch das bei 100° so lange getrocknete Hydrat, bis es keine Gewichtsveränderung mehr erlitt, besass eine der, den angegebenen Formeln  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$  entsprechende Zusammensetzung.

Zur Bestimmung derselben ist vor Allem zu berücksichtigen, dass das gefällte Hydrat, selbst wenn es äusserlich anscheinend vollkommen trocken ist, noch eine grosse Menge Wasser mechanisch gebunden hat. Sein Vermögen, Wasser anzuziehen, kommt sogar dem der Schwefelsäure ziemlich nahe. Bringt man z. B. Hydrat, welches über Schwefelsäure noch nicht völlig ausgetrocknet ist, zugleich mit einem völlig oder doch mehr ausgetrockneten unter die Glocke über Schwefelsäure, so zieht auch das letztere Wasser an, welches es erst nach und nach an diese wieder abgibt. Die letzten Reste des hygroskopischen Wassers aber werden nur sehr langsam abgegeben und zwar, wie es mir bis jetzt geschienen, nur an Schwefelsäure, nicht an andere Trocknungsmittel, als Phosphorsäure, Chlorcalcium etc. Die Mengen des mechanisch gebundenen Wassers sind verschieden und richten sich, wenn das Hydrat an der Luft getrocknet wird, nach dem Wassergehalt der letzteren; ich habe in dem Hydrat Quantitäten von 18 bis über 27 % bestimmt. Bei nicht sehr schnellem Wiegen kann das an der Luft getrocknete Hydrat unter der Hand durch Wasseranziehung

Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxydhydrat. 275

an Gewicht zunehmen, aber auch durch Abgabe verlieren, je nach dem atmosphärischen Feuchtigkeitszustand. Auf alle Fälle muss das Wiegen des über Schwefelsäure, oder bei 100° getrockneten Hydrates (auch des reinen Oxydes, welches ebenfalls sehr hygroskopisch ist), wenn es in offenen Gefässen, z. B. Tiegeln, vor sich geht, sehr schnell geschehen. In der Regel muss man zwei Wägungen vornehmen und nach der ersten wiederum mehrere Tage über Schwefelsäure trocknen.

Bei Bestimmung des Hydratwassers des Eisenoxydes ist ferner zu bedenken, dass dieses einen Theil des chemisch gebundenen Wassers schon bei einer Temperatur bis zu 100° abgibt.

Péan de St. Gilles und Davies<sup>1)</sup> haben dies nachgewiesen, indem sie Hydrat mit Wasser kochten, und Davies ist der Ansicht, dass man durch dieses Kochen nach und nach das ganze Hydratwasser aus demselben entfernen könne. Dies habe ich nicht untersucht; beim Erhitzen im Wasserbad bei 100° trat aber bei meinen Versuchen stets ein Punkt ein, wo das Hydrat kein Wasser mehr abgab.

Ich führe nun hier die Resultate einiger Prüfungen von auf angegebene Art vorbereitetem Hydrat an.

Versuch 1. Hydrat im Ganzen innerhalb 6 Stunden durch Decantiren ausgewaschen, wurde nach dem Abtropfen auf dem Filter zwischen Fliesspapier gepresst und war dann bei mittlerer Temperatur in 3 Tagen äusserlich vollkommen trocken. Es würde zu weit führen, wollte ich hier und später alle einzelnen Zahlen der Bestimmungen angeben und bemerke daher nur, dass bei denselben immer ca. 0,5 Gramme Hydrat verwendet wurden.

Das Hydrat wurde möglichst fein gerieben und über Schwefelsäure gestellt; nach Verlauf eines Monats trat immer nur innerhalb 8 bis 14 Tagen eine merkliche Gewichtsabnahme ein und nach drei Monaten war gar keine

<sup>1)</sup> Jahresber. 1866, S. 240.

## 276 Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxydhydrat.

solche mehr zu finden. Es hatte im Ganzen 6 Monate über Schwefelsäure gestanden und dabei 27,461 % Wasser verloren.

Beim Glühen verlor es dann eine Menge Wasser, die sich auf 1 Atom oder 80 Eisenoxyd in zwei Bestimmungen auf 10,929 und 10,987 im Mittel auf 10,958 berechnete.

Versuch 2. — Dasselbe Hydrat wurde nach dem Abtropfen, ohne es zu pressen, auf Fliesspapier ausgebreitet und war nach 9 Tagen in mittlerer Temperatur äusserlich trocken. Nach drei Monaten verlor es über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht und hatte an diese im Ganzen etwas über 18 % Wasser abgegeben. Es wurde ins Wasserbad bei 100° gestellt, immer je 7 Stunden darin gelassen und dann unter die Glocke über Schwefelsäure gethan. Nach den ersten 7 Stunden war die Gewichtsabnahme verhältnissmässig bedeutend; nachdem es 56 Stunden erhitzt war, konnte eine fernere aber sehr geringe Abnahme deutlich erst nach 84 Stunden nachgewiesen werden. Im Ganzen wurde es 672 Stunden lang erhitzt, zeigte nach den letzten 2 Mal 84 Stunden keine Abnahme mehr und wurde dann geglüht. In zwei Bestimmungen verlor das Hydrat auf 1 Atom = 80 Oxyd berechnet:

bei 100°	4,705	und	4,870	im Mittel	4,7875
gegüht	6,168	„	6,012	„	6,0900
				total	10,8775

Aus diesen Wassermengen lässt sich keine der für das aus Oxydlösungen gefällte Hydrat angegebenen Formeln berechnen, besonders nicht für das bei 100° getrocknete, und wenn auch die Resultate in beiden Versuchen ziemlich übereinstimmen, so entsprechen sie doch keiner bestimmten Formel, sondern zeigen nur, dass auf gleiche Weise bereitetes und gleich lange Zeit unter Wasser gestandnes Hydrat gleiche Mengen Wasser chemisch gebunden enthält. Der Totalwassergehalt bei Versuch 2 ist etwas geringer als bei Versuch 1; die kleine Differenz ist aber dadurch zu erklären, dass das Hydrat bei Ver-

## Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxyhydrat. 277

such 2 längere Zeit zum Trocknen brauchte, also auch länger mit Wasser in Berührung war als das andere. Bei der Einfachheit der Bestimmungen hätte man erwarten sollen, dass die Resultate je zweier Controlversuche mit einem und demselben Material noch genauer übereinstimmten als die angegebenen, und bei Anwendung grösserer Mengen als ca. 0,5 Gramme würde es vielleicht auch der Fall gewesen sein; dann hätten aber die Versuche noch längere Zeit in Anspruch genommen. Die geringe Verschiedenheit der Resultate wird übrigens später noch eine andere Erklärung finden.

Ueber die Eigenschaften des auf angegebene Weise gefällten Hydrates bemerke ich hier noch Folgendes.

Gleich nach der Fällung war das Hydrat noch sofort löslich in kalter Salzsäure (von 1,12), Salpetersäure (von 1,2) und concentrirter Essigsäure; nach dem völligen Auswaschen (nach ca. 6 Stunden) schon etwas langsamer in Salpetersäure und noch langsamer in Essigsäure (in etwa 10 Minuten). Hatte der Niederschlag 3 Tage unter Wasser gestanden, so löste er sich noch immer schnell in Salzsäure, in etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde aber erst in Salpetersäure und in Essigsäure erst nach ungefähr 1 Stunde. In allen drei Säuren blieb indessen eine geringe Menge unlöslichen Rückstandes; der in Salzsäure verschwand in einigen Stunden, der in Salpeter- und Essigsäure nicht mehr. Das 8 Tage unter Wasser gestandene Hydrat löste sich namentlich in Salpeter- und Essigsäure verhältnissmässig noch langsamer, und der unlösliche Rückstand war bedeutender. Der in Salzsäure verbliebene Rückstand war jetzt, eben so wie der in den beiden andern Säuren auch nach wochenlangem Stehen nicht verschwunden. Der in allen drei Säuren bleibende Rückstand abfiltrirt oder durch Abgiessen von der Säure möglichst befreit, löst sich in Wasser, wird aber durch jede der betreffenden Säuren aus der Lösung zum grössten Theil wieder ausgefällt. Unter mir zur Zeit nicht genau bekannten Umständen, die ich willkürlich noch nicht herbeizuführen weiss, kommt es beim Auswaschen des aus Eisenchlorid durch Ammoniak

## 278 Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxyhydrat.

gefallten Hydrates manchmal vor, dass sich dasselbe zum Theil wieder in Wasser löst; aus der Lösung wird es durch Salzsäure ebenfalls ausgeschieden.

Aehnlich wie das eben so lange unter Wasser gestandene Hydrat, als es Zeit zum Trocknen brauchte, verhält sich auch das getrocknete; der überhaupt darin löslich gebliebene Theil löst sich aber, weil er dichter geworden, langsamer in Säuren. In Salpetersäure und namentlich in Essigsäure bleibt mehr unlöslicher Rückstand als bei dem unter Wasser gestandenen Hydrat; derselbe scheint jedoch zweierlei Art zu sein, nämlich zum Theil in Wasser und nicht oder wenig in Säure, zum Theil weder in Wasser noch in Salpeter- und Essigsäure, wohl aber in Salzsäure löslich. Hydrat, dessen Trocknung durch Auspressen zwischen Fliesspapier beschleunigt wurde, löste sich immer etwas schneller und auch vollständiger als ohne Auspressen getrocknetes.

Genauere Untersuchungen über diese Eigenschaften werde ich seiner Zeit noch mittheilen, indessen zeigt schon das Gesagte, dass das Hydrat einige Zeit nach dem Füllen, auch wenn es nicht getrocknet, noch mehr aber wenn es getrocknet, ein anderes als das ursprünglich gefällte und jedenfalls ein Gemisch verschiedener Hydrate ist.

Wenn es gelingt, wenigstens kleine Mengen Hydrat innerhalb einiger Stunden ausgewaschen und äusserlich trocken zu erhalten, so wird man immer finden, dass es sich dem ursprünglichen ähnlicher verhält, sich bis etwa auf Spuren in den genannten drei Säuren löst und zwar in Salpetersäure in einigen Stunden und in Essigsäure wenigstens in ein bis zwei Tagen. Beim Trocknen des Hydrates ist immer ein gewisser Antheil früher trocken und daher auch von anderer Zusammensetzung als ein anderer. Reibt man nun den getrockneten Niederschlag auch noch so fein, so ist doch eine völlige Homogenität der ganzen Masse kaum zu erzielen und dadurch lassen sich die kleinen Differenzen, die sich bei den eben angeführten Controlbestimmungen ergaben, auch theilweise erklären.

Aus der bis jetzt beobachteten Verschiedenheit zwischen dem in Säuren unlöslichen Rückstande des getrockneten und des eben so lange, als das andere Zeit zum Trocknen gebrauchte, unter Wasser gestandenen Hydrates möchte ich fast schliessen, dass beim Trocknen selbst noch eine, von der unter Wasser verschiedene Veränderung vor sich gehe.

Nach allem bis jetzt Gesagten hat es nun, wie mir scheint, gar keinen Zweck, nach einer Formel für das auf gewöhnliche Weise gefällte, ausgewaschene und getrocknete Hydrat zu suchen; es wird stets verschieden zusammengesetzt sein, je nachdem es kürzere oder längere Zeit unter Wasser gestanden und zum Trocknen gebraucht hat.

Ich versuchte nun mit der Bunsen'schen Filtrirmethode für Bestimmungen hinreichende grössere Mengen des Hydrates schnell ausgewaschen und getrocknet, und so dem ursprünglichen gleich zu erhalten; es gelang mir aber nicht. Auf folgende Weise glaube ich indessen ein dem frisch gefällten ziemlich gleiches Hydrat erhalten zu haben. Nachdem ich versucht hatte, aus dem breiigen Niederschlag auf dem Filter das Wasser durch Aether zu verdrängen, dies aber nur unvollständig gelang, versetzte ich denselben (nach völligem Auswaschen mit Wasser) mit so viel absolutem Alkohol, dass die entstandene Flüssigkeit mit Aether vollständig mischbar wurde. Der Spiritus wurde abgegossen und abfiltrirt, und hierauf so lange Aether aufgegeben, bis eben nur noch solcher an dem Hydrat haftete. Nach dem Abtropfen wurde dieses in eine Schale gethan und durch Bewegung (ohne Erwärmung) die Verdampfung des Aethers bewerkstelligt. So behandelt war das Hydrat in kurzer Zeit trocken und zwar ein äusserst zartes, kaum fühlbares Pulver, während das auf gewöhnliche Weise getrocknete stets eine feste, hornige und schwer zerreibbare Masse bildet. Stellt man auf die beschriebene Art nur geringe Mengen dar, die in etwa einer halben Stunde fertig sind, so sind dieselben in ihrem Verhalten von dem ursprünglichen Hydrat kaum zu unterscheiden. Einigermassen grössere Mengen, auch nur einige



## 280 Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxydhydrat.

Gramme beanspruchen schon eine längere Zeitdauer und je nach dieser wird auch das Product dem ursprünglichen Hydrat mehr oder weniger ähnlich. Eine ganz homogene Menge scheint man aber auch auf diese Weise nicht zu bekommen, denn sonst hätten zwei Controlbestimmungen eines und desselben Präparates, namentlich bei der Zartheit und in deren Folge leichteren Mischbarkeit noch genauer übereinstimmen müssen, als es mir bei einigen unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln gelang.

Zu den in Folgendem angeführten Bestimmungen wurden Hydrate benutzt, die noch sogleich löslich in Salzsäure, in einigen Minuten in Salpetersäure, und wenigstens in einer Stunde in Essigsäure ohne bemerkbaren Rückstand löslich waren. Gleich nachdem sie äusserlich trocken erschienen, kamen sie über Schwefelsäure unter die Glocke, wo sie noch anhängenden Aether und unter der Hand angezogenes Wasser abgaben.

Ehe mir bekannt war, dass die völlige Austrocknung über Schwefelsäure und Entfernung des bei 100° entweichenden Wassers so lange Zeit in Anspruch nehme, hatte ich mit einem auf beschriebene Art bereiteten Hydrat Bestimmungen ausgeführt, deren Resultate, wie ich später sah, nicht ganz richtig sein konnten, die ich aber doch erwähne, weil die Fehler nicht sehr bedoutend sein dürften.

Versuch 3. — Mit Aether getrocknetes Hydrat, welches nach 2 Wochen über Schwefelsäure in 2 Tagen keinen Gewichtsverlust mehr zeigte, wurde ca. 14 Stunden bei 100° erhitzt und ergab dann nach wiederum 2stündiger Erhitzung keine weitere Abnahme; hierauf wurde es geglüht und hatte auf 1 Atom oder 80 Eisenoxyd in zwei Bestimmungen verloren:

bei 100°	=	9,189	und	9,301	im Mittel	9,2450
beim Glühen	=	10,270	„	10,263	„	10,2665
						<hr/> 19,5115

Versuch 4. — Mit Aether getrocknetes Hydrat hatte, nachdem es 2 Monate über Schwefelsäure gestanden, inner-

Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxydhydrat. 281

halb dreier Wochen keinen Verlust mehr; nach 105 Stunden bei 100° verlor es (auf ca. 0,5 Gramme) in 2 Mal 49 Stunden nur noch je 1 Mgrm. und in wiederum 2 Mal 49 Stunden nichts mehr. Nachdem es im Ganzen 252 Stunden bei 100° erhitzt war, wurde es geglüht und an entwichenem Wasser, auf 80 Oxyd berechnet, gefunden:

bei 100° = 9,152

beim Glühen = 9,261

total 18,413.

Die Controlbestimmung verunglückte hier.

Bei den Bestimmungen von Versuch 3 war augenscheinlich nicht lange genug über Schwefelsäure getrocknet und bei 100° erwärmt worden, möglicher Weise auch, wenngleich in geringerem Maasse, bei Versuch 4.

Es folgert sich indessen aus diesen Resultaten allerdings die Möglichkeit der von Einigen aus mir aber unbekanntem Gründen aufgestellten Formel  $Fe_2 O_3 \cdot 2 HO$ , jedenfalls aber nicht derselben Formel, die Gmelin für das bei 100° getrocknete angegeben.

Die in Folgendem angegebenen Bestimmungen zeigen ein etwas abweichendes Resultat.

Versuch 5. — Mit Aether getrocknetes Hydrat, welches ebenfalls 2 Monate über Schwefelsäure gestanden und dann in weiteren 2 Monaten keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, wurde im Ganzen 672 Stunden bei 100° erhitzt und von 84 zu 84 Stunden gewogen. Von den ersten 336 Stunden an war nach 168 Stunden noch eine kaum bemerkenswerthe Gewichtsverminderung und in den letzten 168 Stunden gar keine mehr zu erkennen. Es verlor auf 80 Oxyd berechnet an Wasser in zwei Bestimmungen

bei 100° 7,950 und 8,068, im Mittel 8,009

beim Glühen 8,149 „ 7,841, „ „ 7,995

total 16,004.

Es könnte den Anschein haben, als sei hier, weil längre Zeit bei 100° erhitzt worden, auch verhältnissmässig mehr Wasser fortgegangen, als z. B. bei Versuch 4. Dem ist aber nicht so, denn in der Zeit, in welcher hierbei länger

## 282 Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxydhydrat.

als bei Versuch 4 erhitzt wurde, d. h. in mehr als 400 Stunden, verloren über Schwefelsäure getrocknete 0,483 Grm. Hydrat nur noch 1 Mgrm., was auf 80 Oxyd berechnet nicht ganz 0,2 ausmacht. Wegen des längeren Erhitzens allein ist also die bei diesem Versuch durch Glühen entwichene Menge Wasser nicht geringer als bei dem vorherigen. Trotz dieses mit den ersteren nicht ganz übereinstimmenden Resultates scheint die Behauptung nicht zu gewagt, dass man auf die beschriebene Art und Weise wenigstens ein Hydrat darstellen könne, welches der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HO}$  entspricht und dass wahrscheinlich das ursprünglich gefällte auch nach derselben zusammengesetzt sei. Dass sich das trockne Hydrat schwieriger oder langsamer löst, als das frisch gefällte, könnte man auf Rechnung der immerhin grösseren Dichtigkeit des auch mit Aether getrockneten bringen.

Bei allen beschriebenen Bestimmungen ist die Absorptionsfähigkeit des Eisenoxydhydrates für Gase unberücksichtigt geblieben.

E. Reichardt <sup>1)</sup> giebt an, in 100 Grm. käuflichen gefällten Hydrats 252 Cc. Gas mit 35,3 % Stickstoff und 64,7 % Kohlensäure gefunden zu haben, was dem Gewichte nach etwa 0,4 % ausmacht. Eine grosse Differenz wird es nicht einschliessen, wenn man das über Schwefelsäure getrocknete Hydrat jenem von Reichardt erwähnten in Bezug auf Gasgehalt gleichstellt. Durch Erwärmen bei 100° würden nun die Gase aus dem Hydrat entfernt werden, während dasselbe beim Erkalten, bevor es gewogen wird, wiederum etwas Gas absorbiren kann. Bei meinen Bestimmungen wäre also das bei 100° vertriebene Gas als bei dieser Temperatur, und das wieder absorbirte, als beim Glühen entwichenes Wasser berechnet worden. Auf 80 Oxyd würde das erstere nicht ganz 0,4, das andre aber eine, eine wohl kaum in Betracht zu ziehende Menge betragen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 98, 467.

Es wird sich später zeigen, dass, selbst wenn in meinen Bestimmungen das bei  $100^{\circ}$  entweichende Wasser um die angeführte oder auch eine noch grössere Menge zu hoch angenommen wäre, es dennoch möglich oder wahrscheinlich ist, dass dem gefällten Hydrat ursprünglich die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HO}$  zukommt.

In jedem Fall geht aus meinen Versuchen hervor, dass die in dem gefällten Hydrat enthaltene Menge Wasser in zweierlei Weise chemisch gebunden ist, d. h. dass nur ein Theil desselben bei  $100^{\circ}$ , ein anderer erst beim Glühen daraus entweicht.

Es wird ferner durch meine Versuche die Ansicht Anderer bestätigt, dass das Hydrat bei längerer Berührung mit Wasser, die ja auch noch während des Trocknens stattfindet, chemisch gebundenes Wasser verliert.

Wie aber schon aus Versuch 2 zu erkennen, verliert das Hydrat bei Berührung mit Wasser das bei  $100^{\circ}$  entweichende früher oder in grösserer Menge als das, welches erst beim Glühen fortgeht. Grade dieser Umstand ist es, welcher die Nichtberücksichtigung der im Hydrat absorbirten Gase ohne wesentlichen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HO}$  macht. Die durch Abzug des Gewichts der absorbirten Gase von dem bei  $100^{\circ}$  entwichenen Wasser geringer werdende Menge desselben, als meine Bestimmungen angeben, würde nur beweisen, dass das getrocknete Hydrat bereits einen Theil, oder etwas mehr als ich gefunden, von diesem Wasser verloren habe. Da wo meine Bestimmungen etwas mehr als 1 Atom ergeben, wurde durch den Abzug sogar die Menge zu einer einem Atome entsprechenderen.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass in meinen Angaben, eben wegen des Gasgehaltes die bei  $100^{\circ}$  entwichene Menge Wasser etwas zu hoch ist, gewinnt auch das Resultat des Versuchs 5 grössere Wahrscheinlichkeit und Uebereinstimmung mit den übrigen.

Nach meinen Versuchen ist nämlich das Vorhandensein gleicher Mengen bei  $100^{\circ}$  und beim Glühen entweichenden Wassers nur dann wahrscheinlich, wenn sie

je 1 Atom betragen. Die beiden Wassermengen in Versuch 5 sind nun nahezu gleich, betragen aber weniger als 1 Atom. Nach Abzug des auf das absorbirte Gas kommenden Gewichtes wurde die bei 100° entwichene Menge Wasser geringer und es wäre anzunehmen, dass das betreffende Hydrat vor dem Trocknen oder während desselben bereits etwas Wasser verloren habe, aber wie gewöhnlich, von dem bei 100° entweichenden mehr als von dem andern.

Versuch 6 und 7. — Ich führe nun noch zwei Versuche an, welche zeigen, wie das Eisenoxydhydrat unter Wasser sein gebundnes Wasser abgibt und deren einer insbesondere beweist, dass es das bei 100° entweichende früher und in grössrer Menge verliert, als das erst durch Glühen zu entfernende.

Auf die beschriebene Weise gefälltes Hydrat wurde nach dem Auswaschen 15 Monate lang unter Wasser stehen gelassen und dann nach dem Abfiltriren an der Luft getrocknet. Es war nach dem Trocknen nicht so fest zusammengebacken wie gewöhnliches Hydrat, sondern ein ziemlich feines Pulver; über Schwefelsäure innerhalb 3 Monaten vollständig getrocknet, hatte es nur 5,142% Wasser abgegeben und hierauf geglüht verlor es, auf 80 Oxyd berechnet 8,349 Wasser.

Dies zeigt, dass dieses Hydrat nicht  $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{HO}$  ist, wie Wittstein angiebt, und ist es, wie auch aus dem folgenden Versuche hervorgeht, jedenfalls keine bestimmte Verbindung. Weitere Versuche müssen lehren, ob das Hydrat bei noch längerem Stehen unter Wasser sich nicht noch weiter verändert und endlich zu einer constanten Verbindung, vielleicht ganz zu Oxyd wird. Davies<sup>1)</sup> erklärt die Bildung von Haematit dadurch, dass Hydrat in Folge von Erhitzung bis zu 100° nach und nach sein ganzes Wasser verloren habe; es wird sich später zeigen, ob diese Bildung nicht gerade so gut durch Verlust desselben bei langem Stehen unter Wasser zu erklären

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 98, 250.

## Brescius: Untersuchungen üb. Eisenoxyhydrat. 285

ist. Eine andere Menge desselben (15 Monate unter Wasser gestandnen) Hydrates wurde nach dem Austrocknen über Schwefelsäure bei 100° erhitzt; nach 50stündiger Erhitzung veränderte es sein Gewicht nicht mehr innerhalb 140 Stunden, es wurde dann gegläht. Auf 80 Oxyd berechnet verlor es

bei 100°	=	0,823
beim Glühen	=	7,493
total		<u>8,256.</u>

Die Menge des bei 100° entweichenden Wassers, die bei gewöhnlichem Hydrat, welches nach dem Auswaschen gleich an der Luft getrocknet war, noch zu 4,7875 (Versuch 2) gefunden wurde, war also nach 15 Monaten schon zu 0,823 herabgesunken. Sonderbarer Weise wurde hier die Menge des beim Glühen entwichenen Wassers grösser gefunden als bei Versuch 2, wo sie 6,090 betrug. Ich habe dafür noch keine Erklärung, denn wenn auch bei Versuch 2 viel länger bei 100° erhitzt wurde, so würde doch, wenn überhaupt, das Hydrat in Versuch 7 bei eben so langem Erhitzen nur noch ein Minimum verloren haben. Vielleicht geht beim Trocknen, wie schon angedeutet, eben doch noch ein besonderer Process neben her, der bei gewöhnlichem Hydrat ein anderer ist, als bei lange unter Wasser gestandenem. Auch muss ich bemerken, dass das unter Wasser gestandene und das zu Versuch 2 verwendete Hydrat wohl auf dieselbe Weise, aber nicht gleichzeitig gefällt wurden. Eine weitere Untersuchung eines und desselben Materials ist im Gange, leider aber währt es sehr lange, bis ein Resultat gefunden werden kann.

In jedem Fall beweist der letzte Versuch das vorher Gesagte, dass das Hydrat unter Wasser das bei 100° entweichende Wasser früher verliert, als das durch Glühen fortgehende.

Näheres über die Eigenschaften des längere Zeit unter Wasser gestandenen Hydrates werde ich bei späterer Gelegenheit mittheilen.

## Die Dissociations-Erscheinungen wässriger Lösungen von Eisenchlorid;

von

Dr. F. W. Krecke.

In der letzten Zeit haben die Dissociations-Erscheinungen die Chemiker vielfach beschäftigt, und sie verdienen auch sowohl vom theoretischen als vom praktischen Gesichtspunkte aus eine besondere Berücksichtigung.

Nachdem man angefangen hat, die mechanische Wärmetheorie zur Erklärung der Dissociation zu benutzen, ist der geheimnissvolle Schleier, welcher sie früher bedeckte, gelüftet und immer mehr verbreitet sie Licht über viele Thatsachen, welche früher unerklärt blieben. Die Untersuchung dieser Erscheinungen hat sich hauptsächlich auf die Gase und Dämpfe erstreckt: dass auch bei Flüssigkeiten und festen Körpern Dissociation vorkommt, ist wohl von Einigen im Vorübergehen bemerkt, aber bis jetzt hat Niemand eine eingehende Untersuchung über die Dissociations-Erscheinungen von festen Körpern und Flüssigkeiten angestellt. Und doch sind dieselben bei letztern ebenso häufig wie bei Gasen und Dämpfen: die Zersetzung der Lösungen von salpetersaurem Wismuth, von Antimonchlorid, von Eisenalaun<sup>1)</sup> und borsaurem Natron<sup>2)</sup> durch Wasser — die Spaltung des sauren schwefelsauren Natrons beim Umkrystallisiren in ein normales Salz und freie Säure,<sup>3)</sup> — die Spaltung der Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd bei einer Temperatur über 40° in ein saures und ein basisches Salz<sup>4)</sup> — der Uebergang von violetten Chromoxydsalzen in grüne Salze bei Erwärmung der Lösungen

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855, S. 404.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1851, S. 300.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1852, S. 311.

<sup>4)</sup> Mulder, Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen III. 3, 73.

— die Trennung von Kupferhydroxyd beim Erwärmen unter Wasser in wasserfreies Oxyd und Wasser, die Spaltung von Eisenhydroxyd durch fortgesetztes Kochen in wasserhaltiges Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles und Wasser<sup>1)</sup> — sind einige Beispiele von Dissociationen, welche bei Flüssigkeiten und festen Körpern vorkommen.

Debray<sup>2)</sup> beobachtete beim Eisenchlorid in wässriger Lösung ähnliche Dissociations-Erscheinungen; Gunning<sup>3)</sup> untersuchte diese später und brachte noch einige neue Thatsachen ans Licht, doch beide lieferten mehr allgemeine Uebersichten, ohne sich mit Einzelheiten der Erscheinungen zu beschäftigen, so dass ich es angemessen hielt, meine Untersuchungen mit dem Eisenchlorid zu beginnen.

## I.

Durch Erwärmen wurden alle Lösungen von Eisenchlorid, die stärkeren bei höherer, die schwächeren bei niedriger Temperatur zersetzt, und zeigten dabei Erscheinungen, welche besonderer Erwähnung verdienen. Lösungen, welche mehr als 4 p.C. Eisenchlorid enthalten, können, ohne zersetzt zu werden, die Temperatur von 100° ertragen; werden sie aber in verschlossenen Glasröhren einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt bei allen mehr oder weniger vollkommene Zersetzung ein.

Da es von besonderer Wichtigkeit erschien, das Eisenchlorid ganz rein zu erhalten, so wurde es auf folgende Weise bereitet. Eisenspäne wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft, bis darin Krystalle von Eisenchlorür entstanden. Letztere wurden in destillirtem Wasser gelöst und durch die Lösung bei einer Temperatur von ungefähr 50° Chlorgas geleitet, bis alles Chlorür in Chlorid verwandelt war. Darauf wurde die

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855, S. 401.

<sup>2)</sup> L'Institut 1842, S. 121.

<sup>3)</sup> Aanteekeningen van het verhandelde in de sectievergaderingen van het Provinciaal Utrechtsch Genootschap 1869, S. 14.



## 288 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

Lösung eingedampft und an einem kühlen Orte zur Krystallisation hingestellt. Wurden nun diese Krystalle in Wasser gelöst, so hatte man eine Lösung von Eisenchlorid frei von überschüssiger Säure. Eine solche Lösung, welche gerade 0,32 ihres Gewichtes von dem wasserfreien Salze enthielt, diente als Ausgangspunkt. Durch Verdünnen derselben mit der nöthigen Menge Wasser, wurden die schwächeren Lösungen dargestellt.

Eine Lösung von 32 p.C. wird bei ungefähr 140° theilweise zersetzt, unter Abscheidung eines dunkelbraunen Körpers, der schwer löslich ist in concentrirter Salpetersäure. Er enthält kein Chlor und ist Eisenoxyd, welches mehr oder weniger Wasser enthält, je nachdem die Erhitzung längere oder kürzere Zeit gedauert hat.

Eine Lösung von 32 p.C. wird bei ungefähr 120° zersetzt; die 8procentige bei 110°; beide scheiden erst einen blassgelben Niederschlag ab, ein Oxychlorid, von schwankender Zusammensetzung, je nachdem die Erhitzung länger oder kürzer gedauert hat. Zuletzt geht es in schwarzes Eisenoxyd über.

Beim Erwärmen färbt sich eine Lösung von 4 p.C. immer dunkler, bis sie bei 90° sich zu trüben anfängt und ein blassgelbes Oxychlorid fallen lässt. Bei dieser Zersetzung werden Spuren von Salzsäure frei.

Ebenfalls wird eine Lösung von 2 p.C. beim Erwärmen dunkler gefärbt und fängt an, bei 87° Oxychlorid abzuscheiden. Werden zu der Lösung einige Krystalle von Chlornatrium gesetzt, so tritt bei 86,8°<sup>1)</sup> Abscheidung von Eisenhydroxyd ein. Dies ist ein Beweis, dass sich vor der Abscheidung von Oxychlorid colloidales Eisenoxyd von Graham<sup>2)</sup> gebildet hat.

Wird eine Lösung von 1 p.C. erhitzt, so behält sie anfangs ihre gelbe Farbe, bis sie bei 83° plötzlich viel dunkler gefärbt erscheint. Bis zu der Siedetemperatur

<sup>1)</sup> Diese und folgende Zahlen sind nur als vorläufige Angaben zu betrachten. Man sehe darüber unter III.

<sup>2)</sup> Philosoph. Transactions 1861, S. 183. Jahresbericht 1861, S. 75.

erwärmt, scheidet sie keinen Niederschlag ab, behält jedoch beim Abkühlen ihre dunkle Farbe. Eine mit Kochsalz versetzte Lösung setzt aber bei der Siedehitze einen Niederschlag von Eisenhydroxyd ab. Beim Erhitzen in geschlossenen Glasröhren bis  $130^{\circ}$  scheidet die Lösung einen schön violettrothen Niederschlag ab, der äusserst fein zertheilt ist und ein starkes Färbevermögen besitzt, denn beim Schütteln der Röhre erscheint die Flüssigkeit ganz und gar dunkel gefärbt und undurchsichtig, obwohl der Niederschlag selbst nur ein kleines Volum einnimmt. — Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von gewöhnlichem Eisenhydroxyd und weniger Wasser haltendem Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles. Wird er mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so löst er sich theilweise darin auf; das Gelöste enthält kein Chlor und ist also Eisenhydroxyd. Das Ungelöste besitzt eine Orange-Farbe und löst sich erst nach längerem Kochen in concentrirter Salpetersäure auf. Dies ist also das schwierig lösliche Eisenoxyd, welches Péan-Saint-Gilles nach mehrstündigem Kochen von Eisenhydroxyd in Wasser erhielt.

Eine Lösung von  $\frac{1}{3}$  p.C. färbt sich beim Erwärmen auf  $75^{\circ}$  viel dunkler. Bei  $78^{\circ}$  fängt eine mit Chlornatrium versetzte Lösung an, Eisenhydroxyd abzuscheiden. Die Lösung bleibt nach dem Erkalten dunkel gefärbt. Wird sie in einer geschlossenen Glasröhre bis  $130^{\circ}$  erwärmt, so erfolgt Abscheidung von Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles.

Ungefähr dieselben Erscheinungen zeigt eine  $\frac{1}{4}$  procentige Lösung. Diese wird bei  $64^{\circ}$  dunkelroth und behält die Farbe nach dem Erkalten. Die Lösung liefert unter  $100^{\circ}$  keinen Niederschlag; bei  $130^{\circ}$  scheidet sie Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles ab; und bei Zusatz von Kochsalz giebt sie bei  $67^{\circ}$  einen Niederschlag von Eisenhydroxyd.

Nachdem eine Lösung von  $\frac{1}{3}$  p.C. einige Tage einer Temperatur von  $20^{\circ}$  ausgesetzt war, wurde sie zersetzt und dunkelroth. Später erscheint sie im durchgelassenen Lichte hell, bei auffallendem Lichte dagegen trübe. Die

## 290 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

frisch bereitete Lösung zeigt kaum eine blässgelbe Farbe, wird bei 54° dunkler gefärbt und nimmt bei steigender Temperatur an Dunkelheit zu. Mit Kochsalz versetzt, fängt sie bei 57° an Hydras ferricus abzuschneiden.

Noch schneller als die vorige wird eine Lösung von  $\frac{1}{10}$  p.C. zersetzt. Wird eine solche frisch bereitete Lösung erhitzt, so fängt sie bei 36° schon an sich dunkel zu färben, und scheidet, wenn sie mit Kochsalz versetzt ist, bei 40° Eisenhydroxyd ab.

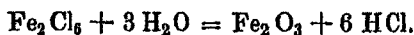
Um zu untersuchen, ob die Zersetzung von den  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{100}$  procentigen Lösungen der chemischen Wirkung des Lichtes oder der Wärme zugeschrieben werden müsse, wurden sie frei und gegen Licht geschützt in einen kühlen Keller gestellt, dessen Temperatur zwischen 5° und 12° schwankte. Acht Tage lang einer Temperatur von 5° bis 6,8° ausgesetzt, fing die Lösung von  $\frac{1}{10}$  p.C., welche dem Tages- und Sonnenlichte ausgesetzt war, an, sich zu trüben und dunkel zu färben, während die Lösung, welche im Dunkeln bewahrt wurde, ebenso wie die stärkeren Lösungen, unverändert während 60 Tage ihre Farbe behielten. Bei warmem Wetter in freier Luft dem Sonnenlichte ausgesetzt, waren alle Lösungen nach einigen Stunden dunkel gefärbt.

Hieraus geht hervor, dass bei Temperaturen unter 12° die Wärme allein nicht im Stande ist, Lösungen von  $\frac{1}{10}$  p.C. zu zersetzen, wohl aber wenn sie vom Lichte unterstützt wird, während bei höherer Temperatur die Wärme allein genügt, um diese Lösung zu zersetzen. Lösungen von  $\frac{1}{100}$  p.C. werden bei niedriger Temperatur vom Lichte nicht zersetzt, sondern erfordern dazu eine höhere Temperatur.

## II.

Aus Obigem geht hervor, dass Lösungen von Eisenchlorid in Wasser von verschiedener Concentration, bei ihrer Dissociation verschiedene Perioden durchlaufen. Die erste ist bei allen mehr oder weniger vollkom-

mene Trennung in lösliches Eisenoxyd von Graham und Salzsäure:



Diese Periode ist gekennzeichnet durch das Dunkelwerden der Lösung und die Bildung von Eisenhydroxyd unter dem Einflusse von Chlornatrium und anderen neutralen Salzen der Alkalien. Sie kommt bei allen Lösungen vor; in concentrirteren (von 32 bis 4 p.C.) erfolgt bei der Abkühlung wieder Vereinigung von Eisenoxyd und Salzsäure, wenn die Erhitzung nicht zu stark gewesen ist und nicht zu lange gedauert hat, und die ursprüngliche Farbe der Lösung tritt wieder hervor. Bei weniger concentrirten Lösungen (von 4 bis 1 p.C.) brauchen Base und Säure einige Zeit, bevor sie sich wieder vereinigen und die ursprüngliche Farbe der Lösung zeigt sich nicht so bald. Bei Lösungen von weniger als 1 p.C. Salzgehalt bleiben Base und Säure nach dem Abkühlen fortwährend geschieden. Erst nach dem Zusatze einer beträchtlichen Menge Salzsäure bildet sich wieder Eisenchlorid und verschwindet die dunkle Farbe der Lösung.

Die Temperatur, wobei sich das lösliche Eisenoxyd bildet, ist sehr verschieden. Bei stärkeren Lösungen (von 32 bis 8 p.C.) liegt sie über der Siedewärme, während bei sehr schwachen Lösungen ( $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{16}$  p.C.) die gewöhnliche Lufttemperatur dazu ausreicht.

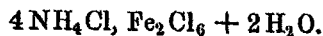
Dass wirklich Lösungen von Eisenchlorid durch blosse Erwärmung in colloïdales Eisenoxyd und Salzsäure getrennt werden, erhellt aus dem folgenden überraschenden Versuch, welcher sich auch für Vorlesungen eignet.

Man bringt in einen Glaskolben ungefähr ein Liter destillirtes Wasser zum Kochen und lässt während des Siedens einige Cubik-Centimeter einer Lösung von 32procentigem Eisenchlorid eintröpfeln. Schon der erste Tropfen färbt das Wasser deutlich braunroth und bei Zusatz von mehr Eisenchlorid nimmt die Flüssigkeit die dunkelrothe Farbe des löslichen Eisenoxyds an. Lässt man nun die

## 292 Kreeke: Die Dissociations-Erscheinungen

Flüssigkeit sich abkühlen, so behält sie ihre dunkle Farbe und zeigt fast alle Eigenschaften des colloidalen Eisenoxyds: sie wird durch Lösungen der neutralen Salze der Alkalien und durch starke Mineralsäuren coagulirt. Letztere lösen, wenn sie im Ueberschuss zugesetzt werden, das Coagulum wieder auf; sie coagulirt nicht durch Zusatz von Alkohol, Zuckerlösung, Weinsäure und Essigsäure. Eben dadurch unterscheidet sich das durch Kochen erhaltene lösliche Eisenoxyd von dem von Graham durch Dialyse erhaltenen, dass ersteres nicht, letzteres dagegen wohl coagulirt durch einige Tropfen einer Chlorammoniumlösung. Es bleibt die Frage zu beantworten, wie diese Erscheinung zu erklären ist?

Bekanntlich kann Eisenchlorid mit Chlorammonium ein Doppelsalz bilden von der Zusammensetzung



Chlorammonium und Eisenchlorid haben also grosse Anziehungskraft zu einander. Da nun, wie später näher dargelegt werden soll, in der dunklen durch Kochen erhaltenen Lösung das Eisenchlorid nur theilweise in colloidales Eisenoxyd und freie Säure sich verwandelt, so wird bei Hinzufügen von Chlorammonium dieses sich mit dem unzersetzten Eisenchlorid verbinden, ohne zu verhindern, dass colloidales Eisenoxyd in der Flüssigkeit bestehen bleibt. Wird aber ein Ueberschuss von Chlorammonium zu der dissociirten Flüssigkeit hinzugesetzt, so entsteht ein Niederschlag von Eisenhydroxyd. Schwefelsaures und salpetersaures Ammon erzeugen in sehr kleinen Mengen schon unmittelbar Niederschläge. Chlorkalium, welches auch mit Eisenchlorid ein Doppelsalz bildet, giebt, in kleinen Mengen zugesetzt, ebenfalls keinen Niederschlag von Hydroxyd, während eine etwas grössere Menge augenblicklich einen solchen erzeugt. Chlornatrium, das mit Eisenchlorid kein Doppelsalz bildet, erzeugt schon in den kleinsten Mengen einen Niederschlag. Wird ein Gemenge von Eisenchlorid und Chlornatrium oder einem anderen neutralen Salz, welches die Bildung des colloidalen Eisenoxyds

stört, in siedendes Wasser gebracht, so findet nur für einen Augenblick Bildung des colloidalen Eisenoxyds statt; dasselbe wird augenblicklich wieder zerstört unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Wird wenig Chlorammonium oder Chlorkalium mit Eisenchlorid gemischt in siedendes Wasser gebracht, so bleibt das colloidale Eisenoxyd bestehen; in grösseren Mengen zerstören sie es wieder.

Durch Dialyse kann man die überschüssige Salzsäure aus der durch Kochen erhaltenen Lösung des Eisenoxyds entfernen. Eine Lösung, durch Eintröpfeln von Eisenchlorid in siedendes Wasser erhalten, wurde in einen Dialysator gebracht; 10 Cc. dieser Lösung enthielten:

$$\text{Cl} = 0,0481 \text{ Grm. Fe} = 0,0297 \text{ Grm.}$$

Die procentische Zusammensetzung war also:

$$\begin{array}{r} \text{Fe} = 89,2. \quad \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \text{ berechnet: Fe} = 34,5 \\ \text{Cl} = 60,8. \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Cl} = 65,5 \\ \hline 100,0. \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 100,0. \end{array}$$

Bei dem Uebergange in colloïdales Eisenoxyd waren also aus 10 Cc. 0,0104 Grm. Chlor als Salzsäure frei geworden.

Dieselbe Menge von 10 Cc. enthielt bei der Dialyse:

	Nach 1 Tage	Nach 2 Tagen	Nach 4 Tagen	Nach 6 Tagen
Fe = (Grm.)	0,0274	0,0269	0,0265	0,0258
Cl = (Grm.)	0,0089	0,0051	0,0036	0,0017
oder				
Fe = p.C.	75,5	84,1	88,4	93,6
Cl = p.C.	24,5	15,9	11,6	6,4
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Am siebenten Tage war die Flüssigkeit in dem Dialysator coagulirt.

Die dunkelrothe Flüssigkeit, durch Eintröpfeln von Eisenchlorid in siedendes Wasser erhalten, kann später noch das 2 $\frac{1}{3}$ fache ihres Gehaltes an Eisenhydroxyd aufnehmen. 10 Cc. einer solchen Lösung enthielten 0,0480 Grm. Eisen, während dieselbe Lösung, nachdem sie einige Tage mit frisch gefällten Eisenhydroxyd in Berührung gewesen war, enthielt:

## 294 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

Fe = 0,1247 Grm. oder	Fe = 92,8 p.C.
Cl = 0,0097 „	Cl = 7,2 „
<hr/>	<hr/>
0,1344	100,0.

Sie coaguirte gleichfalls mit neutralen Alkalisalzen.

Bei Lösungen, welche weniger als 1 p.C. Eisenchlorid enthalten, ist die zweite Periode der Dissociation bezeichnet durch die Bildung des schwer löslichen Eisenoxyds von Péan-Saint-Gilles, welches in der Salzsäure sich zu einer Flüssigkeit löst, die bei durchfallendem Lichte trübe erscheint.

Lässt man auf die oben beschriebene Weise Eisenchlorid in siedendes Wasser tropfen, so bildet sich nach einstündigem Kochen dieselbe Modification des Eisenoxyds, während Salzsäure frei wird. Anfangs bleibt es in der Säure gelöst, doch nach längerem Sieden genügt dazu die Salzsäure nicht mehr und das Eisenoxyd fällt als orange-farbenes Pulver nieder. Nachdem es bei 100° getrocknet war, enthielt es 2,1 p.C. Wasser, also etwas weniger als das von Péan, das nach längerem Sieden immer noch 3,5 p.C. Wasser enthielt. Diese Abscheidung von Eisenoxyd von Péan bildet die dritte und letzte Dissociations-Periode, welche alle Lösungen von weniger als 1 p.C. Gehalt durchlaufen.

Bei Lösungen von mehr als 1 p.C. Gehalt findet, wie schon oben erwähnt ist, Bildung von löslichem Eisenoxyd und Salzsäure statt; das Eisenchlorid bildet sich aber aufs Neue mehr oder weniger schnell, wenn die Erhitzung weder zu stark gewesen ist, noch zu lange gedauert hat. War letzteres der Fall, so bildet sich erst ein gelbes, in Wasser unlösliches Oxychlorid, das bei fortgesetzter Erhitzung in eine compacte, schwarze Masse von wasserfreiem Eisenoxyd übergeht.

Folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Veränderungen, welche Lösungen von Eisenchlorid beim Erhitzen erleiden, mit Angabe der Temperatur, wobei diese stattfinden:

Concentration in pC.	Bildung von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von Graham	Abscheidung von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von Péan	Bildung von Oxychlorid	Bildung von compactem Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
32	100—130 <sup>0</sup>	—	Ueber 100 <sup>0</sup>	140 <sup>0</sup>
16	100—120 <sup>0</sup>	—	idem	120 <sup>0</sup>
8	100—110 <sup>0</sup>	—	idem	110 <sup>0</sup>
4	90—100 <sup>0</sup>	—	90 <sup>0</sup>	?
2	87 <sup>0</sup>	—	87 <sup>0</sup>	?
1	83 <sup>0</sup>	100—130 <sup>0</sup> *)	—	—
1/2	75 <sup>0</sup>	100—130 <sup>0</sup>	—	—
1/4	64 <sup>0</sup>	idem	—	—
1/8	54 <sup>0</sup> †)	idem	—	—
1/16	36 <sup>0</sup> †)	idem	—	—

Geht bei Abkühlung wieder in Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> über.  
 Bleibt bei Abkühlung dissociirt.

### III.

Nachdem ich das Verhalten der Lösungen des Eisenchlorids von verschiedener Concentration bei verschiedenen Temperaturen beobachtet hatte, schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, quantitativ die Menge des colloidalen Eisenoxyds im Vergleich mit dem unveränderten Eisenchlorid zu bestimmen. Diese Menge ist abhängig von 3 Factoren:

1. der Concentration der Lösung;
2. der Temperatur;
3. der Zeit der Erwärmung.

Der Einfluss jeder dieser Factoren ist schon aus den mitgetheilten Untersuchungen bekannt:

1. Vermehrte Concentration erhöht die Zersetzungstemperatur;
2. Gesteigerte Temperatur erhöht das Quantum löslichen Eisenoxyds.
3. Längeres Einwirken einer constanten Temperatur erhöht ebenfalls das Quantum löslichen Eisenoxyds.

†) Auch bei längerem Aufenthalt in einer Temperatur von 20<sup>0</sup>.

\*) Gemischt mit Eisenhydroxyd.



## 296 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

Bis jetzt war bloss für einige Gase und Dämpfe die Dissociation quantitativ bestimmt. Bei diesen Körpern liefert dazu die Dampfdichte ein einfaches Mittel. Bei ihrer Zersetzung zerfällt ein Molecül in zwei oder mehrere Molecüle und da, dem Avogadro'schen Gesetze gemäss, bei einer bestimmten Temperatur in demselben Raume immer eine gleiche Zahl Gas molecüle enthalten sind, so ist, bei totaler Zersetzung, der Raum, welchen die Zersetzungsproducte einnehmen, eben so viel Male grösser als die Zahl der Molecüle beträgt, in welche das ursprüngliche Molecül zerfallen ist.

Diese Methode ist bei Flüssigkeiten nicht anwendbar. Aus einem Molecül Eisenchlorid und drei Molecülen Wasser entstehen ein Molecül Eisenoxyd und sechs Molecüle Salzsäure. Vier Molecüle der auf einander einwirkenden Substanzen liefern also sieben Molecüle der Zersetzungsproducte. Wären diese Substanzen gasförmig, so würde, nach vollendeter Zersetzung, die Dichtigkeit der Zersetzungsproducte  $\frac{1}{7}$  der früheren sein. Eisenchlorid ist aber, innerhalb der Temperaturgrenzen des Versuchs ein fester Körper, Wasser eine Flüssigkeit, colloïdales Eisenoxyd hat man bis jetzt nicht wasserfrei erhalten können, Salzsäure endlich ist ein Gas. Nun findet bei Lösung von festen Körpern, Gasen und Flüssigkeiten in Wasser Contraction statt, deren Grösse schwierig zu bestimmen ist, um so mehr, da verschiedene in Lösung befindliche Substanzen Einfluss darauf ausüben. Dazu kommt, dass ein Theil der Salzsäure gasförmig entweicht, so dass es fast unmöglich ist, alle diese Factoren in Rechnung zu ziehen. Dass aber bei der Dissociation eine Abänderung in der Dichtigkeit der Lösung stattfindet, und zwar Verminderung des Volums, ist ersichtlich aus folgender Tabelle, welche das specifische Gewicht einer Lösung von frisch bereitetem und dissociirtem Eisenchlorid von  $\frac{1}{8}$  p.C. an giebt.

Temperatur	Frisch bereitete und normal.	Alt und disocirt.
0	1,00086	1,00060
10	1,00080	1,00041
20	0,99888	0,99850
30	0,99682	0,99644
40	0,99452	0,99386
50		0,98929
60		0,98468
70		0,97937
80		0,97394
90		0,96776
100		0,96114

Die von Graham entdeckte Eigenschaft des colloidalen Eisenoxyds, von neutralen Alkalisalzen niedergeschlagen zu werden, liefert das Mittel, wodurch man das Quantum löslichen Eisenoxyds im Verhältniss zum unveränderten Eisenchlorid bestimmen kann. Wird nämlich zu einer theilweise zersetzten Lösung von Eisenchlorid Chlornatrium gesetzt, so wird dadurch

das colloidale Eisenoxyd als ein feiner flockiger Niederschlag abgeschieden, welchen man auf einem Filter sammeln, glühen und wiegen kann, während das Eisenoxyd von dem ungeänderten Eisenchlorid, aus dem Filtrate durch Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt und gewogen werden kann.

Da Lösungen von mehr als 1 p.C. Gehalt erst bei Temperaturen über 100° zersetzt werden, so wurde die Dissociation bloss von Lösungen von 1 und  $\frac{1}{2}$  p.C. quantitativ bestimmt. Bei noch grösseren Verdünnungen musste zu viel Flüssigkeit gebraucht werden, um sie während längerer Zeit bequem auf einer bestimmten Temperatur halten zu können.

Um die Eisenchloridlösungen ohne Wasserverlust erwärmen zu können und zugleich im Stande zu sein, einen Theil derselben in einem bestimmten Augenblicke zu untersuchen, benutzte ich folgenden Apparat. Die Flüssigkeit war in einer Kochflasche enthalten, welche mittelst eines Korks mit drei Durchbohrungen geschlossen war; durch die mittlere tauchte ein Thermometer bis in die Flüssigkeit, durch die zweite reichte ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr bis nahe auf den Boden; durch die dritte endlich ging ein kurzes Glasrohr bis ein wenig unter den Kork. Auf diese Röhre wurde ein Kautschukrohr mit Quetschhahn geschoben, womit ein zweites Glasrohr ver-

## 298 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

bunden war. Wurde der Quetschhahn geöffnet und durch das Glasrohr geblasen, so wurde der Heber in Wirkung gesetzt und die Flüssigkeit in einem Becherglase aufgesammelt. War auf diese Weise eine genügende Menge aufgefangen, so konnte der Heber durch Saugen wieder ausser Thätigkeit gesetzt werden. Die Kochflasche stand auf einem Sandbad und konnte mittelst einer darunter gestellten Gaslampe erwärmt werden.

Wünschte man dagegen die Kochflasche während vieler Stunden einer constanten Temperatur auszusetzen, so wurde sie mittelst eines Ringes mit drei Kupferdrähten in ein Becherglas aufgehängt, welches, mit Wasser gefüllt, auf ein Sandbad gestellt war und durch einen Gasbrenner erhitzt werden konnte. Um die Temperatur während des Versuchs constant zu erhalten, tauchte in das Wasser ein Quecksilber-Regulator von der von Mendelsohn<sup>1)</sup> beschriebenen Einrichtung. Hierdurch wurde die Temperatur bis auf einen halben Grad constant erhalten. Um das Wasser in dem Becherglase so viel wie nöthig auf constantem Niveau zu erhalten, wurde dasselbe mittelst eines Hebers mit einem grossen Gefässe mit kaltem Wasser in Verbindung gesetzt.

Die erhaltenenen Resultate sind folgende:

### Eisenchlorid-Lösung 1 p.C.

Um derselben in gleichen Zeiträumen soviel wie möglich gleiche Wärmequantitäten zuzuführen, wurde die Flamme unter dem Sandbade so geregelt, dass die Temperatur je 5 Minuten um 5 Grade stieg. Schon bei 68° fing die Lösung an sich dunkelroth zu färben und erschien im durchgelassenen Lichte hell, im auffallenden Lichte dagegen trübe. Früher (S. 288) wurde 83° als Zersetzungstemperatur angegeben; dieser Unterschied erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass die Flüssigkeit damals schneller erwärmt war. Theile der Flüssigkeit

---

<sup>1)</sup> Haaxmann, Tydschrift voor Pharmacie 1870, S. 1.

mit wenig Chlornatriumlösung gemischt, gaben folgende Resultate:

Temperatur	75	80	85	90	95	100°
Colloïdales Eisenoxyd (Grm.)	0,0051	0,0202	0,0581	0,0513	0,0890	0,1246
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.)	0,1841	0,1436	0,1563	0,0766	0,1082	0,1263
p.C. zersetzt	2,7	12,3	25,4	39,8	46,3	49,9

Bei 100° ist also die Zersetzung erst halb vollendet. Graphisch lässt sich die Dissociation dieser Eisenchloridlösung durch eine Curve darstellen, welche S-förmig gebogen ist, und übereinstimmt mit der von Playfair und Wanklyn<sup>1)</sup> und von Deville und Troost<sup>2)</sup> für Untersalpetersäure gefundenen.

Wird die Lösung während längerer Zeit auf einer Temperatur von 75° erhalten, so steigt die Zersetzung beträchtlich, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Nach	1 Stunde	2 Stund.	3 Stund.	4 Stund.	6 Stund.	8 Stund.	10 St.	12 St.
Colloïdales Eisenoxyd (Grm.)	0,1623	0,1273	0,1271	0,0683	0,1610	0,1098	0,1654	0,0493
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.)	0,2821	0,1760	0,1746	0,0873	0,2040	0,1326	0,1955	0,0524
p.C. zersetzt	36,5	41,9	42,1	43,8	44,1	45,3	45,8	45,3

Man sieht hieraus, dass zu Anfang der Erwärmung das Quantum des zersetzten Eisenchlorids schnell zu-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [4] 21, 398.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 64, 237. Vgl. Naumann, Thermochemie S. 62.

### 300 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

nimmt, um später weniger zuzunehmen, und nach ungefähr 10 Stunden constant zu bleiben. Wurde die Lösung auf 100° erhitzt, so lieferte sie folgende Resultate:

Nach	1 Stunde	2 Stund.	3 Stund.	4 Stund.	6 Stand.	8 Stund.	10 St.	12 St.
Colloïdales Eisenoxyd (Grm.)	0,1523	0,1623	0,1056	0,0820	0,0724	0,0785	0,1206	0,0885
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.)	0,0924	0,0870	0,0516	0,0373	0,0308	0,0326	0,0490	0,0373
p.C. zersetzt	62,2	65,1	67,2	68,8	70,1	70,6	71,1	70,4

Die graphische Darstellung beider Curven zeigt, dass sie, von einem Punkte ausgehend, anfangs divergiren, um später ungefähr parallel zu werden.

#### Eisenchlorid-Lösung $\frac{1}{3}$ p.C.

Diese wurde, wie oben angegeben, so erhitzt, dass die Temperatur von 5 zu 5 Minuten um 5 Grade stieg. Bei 61° zeigten sich die ersten Spuren der Dissociation und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Sie lieferte folgende Resultate:

Temperatur	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
Colloïdales Eisenoxyd (Grm.)	0,0537	0,1054	0,1111	0,1279	0,1544	0,1457	0,1441	0,3371
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.)	0,1614	0,2081	0,1567	0,1310	0,1302	0,0973	0,0788	0,1457
p.C. zersetzt	24,9	33,6	41,5	49,0	54,2	59,9	64,6	69,9

Bei 100° ist die Zersetzung also bis  $\frac{7}{10}$  fortgeschritten. Die graphische Darstellung dieser Curve liefert im Gegensatze zu der früheren einen Zweig einer Parabel.

wässriger Lösungen von Eisenchlorid. 301

Wird die Lösung einer Temperatur von 80° ausgesetzt, so liefert sie folgende Resultate:

Nach	¼ St.	½ St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	6 St.	8 St.	10 St.	12 St.
Colloidales Eisenoxyd (Grm.)	0,1013	0,1015	0,1025	0,1022	0,1274	0,1443	0,1277	0,1475	0,1049	0,1245
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.)	0,1490	0,1285	0,1064	0,0915	0,1069	0,1172	0,0942	0,1024	0,0692	0,0802
p.C. zersetzt	40,4	44,5	49,1	52,2	54,4	55,2	58,0	59,0	60,2	60,8

Bei längerer Erwärmung vermehrt sich das Quantum des zersetzten Eisenchlorids nicht merkbar. Nach 24 Stunden war dies 60,5 p.C. und nach 48 Stunden 61,0 p.C.

Wird die Lösung einer Temperatur von 80° ausgesetzt, so liefert sie folgende Resultate:

Nach	¼ St.	½ St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	6 St.	8 St.	10 St.	12 St.
Colloidales Eisenoxyd (Grm.)	0,0891	0,0996	0,1088	0,1034	0,1370	0,1269	0,1461	0,1395	0,1800	0,2542
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.)	0,0875	0,0858	0,0855	0,0715	0,0799	0,0635	0,0658	0,0526	0,0672	0,0909
p.C. zersetzt	50,4	53,7	56,0	59,1	63,2	66,6	69,0	71,4	72,8	73,6

Bei der Siedehitze lieferte sie folgende Resultate:

Nach	¼ St.	½ St.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	6 St.	8 St.	10 St.	12 St.
Colloidales Eisenoxyd (Grm.)	0,0846	0,1093	0,1026	0,1285	0,1127	0,1229	0,1305	0,1373	0,1213	0,3456
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.)	0,0574	0,0569	0,0431	0,0507	0,0428	0,0380	0,0316	0,0297	0,0248	0,0634
p.C. zersetzt	59,6	64,4	68,1	71,7	72,5	76,5	80,5	82,2	83,3	84,5

## 302 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

Die Curven, welche graphisch die Zersetzung für Temperaturen von 65°, 80° und 100° vorstellen, divergiren anfangs, um später ungefähr parallel zu gehen.

Aus den erwähnten Zahlen lassen sich folgende allgemeine Resultate ableiten:

1) Die Zersetzung von Eisenchloridlösungen nimmt mit Temperaturerhöhung zu, ohne damit proportional zu sein.

2) Bei constanter Temperatur steigt die Zersetzung anfangs schnell, später langsamer, um nach ungefähr 12 Stunden constant zu werden.

### IV.

Die mitgetheilten Thatsachen liefern für einige sonderbare Erscheinungen, welche an Lösungen von Eisenchlorid beobachtet sind, eine befriedigende Erklärung.

Im Jahre 1821 machte J. F. W. Herschel<sup>1)</sup> eine Methode bekannt, durch Kochen Eisenoxyd aus einer Lösung zu entfernen. Er sättigt die saure Lösung genau mittelst kohlensaurem Ammon und kocht sie dann, wodurch alles Eisenoxyd „bis zum letztem Atome“ als Hydrat niedergeschlagen wird, während Mangan-, Cer-, Nickel- und Kobaltsalze in Lösung bleiben. Er fügt hinzu, dass die Carbonate der Alkalien, Erden und schweren Metalle denselben Niederschlag hervorrufen.

Seine Methode wurde von Anderen mehr oder weniger abgeändert. J. N. Fuchs<sup>2)</sup> gebrauchte kohlen-sauren Kalk zum Neutralisiren, Th. Scheerer<sup>3)</sup> Hydras kalicus, Ph. Schwarzenberg<sup>4)</sup> kohlen-saures Ammon, H. Rose Ammon.

---

<sup>1)</sup> Philosophical Transactions 1821, 3, 293.

<sup>2)</sup> Schweiger-Seidels Jahrbuch 62, 184.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 42, 104.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 97, 216.

Die Ursache der Bildung dieses Niederschlages ist nicht weit zu suchen: neutrale Lösungen von Eisenchlorid werden, wenn sie verdünnt genug sind, beim Erwärmen umgesetzt in colloïdales Eisenoxyd und freie Salzsäure; ersteres wird in Gegenwart von Alkalisalzen umgewandelt in Eisenhydroxyd, welches sich flockig absetzt. Unter diesen Umständen bleiben aber Manganoxydul-, Eisen-, Nickel- und Kobaltoxydulsalze gelöst. Wenn diese Erklärung richtig ist, so wird die Flüssigkeit, welche in der Kälte vollkommen neutral reagirte, beim Kochen eine saure Reaction bekommen. Dieses ist schon von Herschel bemerkt worden.

Diese Methode, Eisenoxydsalze von den früher genannten Salzen zu trennen, ist mehr und mehr aussere Anwendung gekommen, an ihre Stelle ist eine andere getreten, wobei essigsames Natron benutzt wird, obwohl die Kritik sich niemals bestimmt gegen sie erklärt hat. Doch liefert sie, wenn sie gut ausgeführt wird, genaue Resultate, sowohl bei verhältnissmässig grossen als kleinen Eisenquantitäten. Es kommt nur darauf an, ein passendes Salz zur Neutralisation zu wählen. Ich meine dafür, gemäss dem früher (S. 293) Mitgetheilten, kohlen-saures Natron empfehlen zu müssen.

Man verdünnt die Lösung stark, fügt kohlen-saures Natron zu, bis sie neutral reagirt und bringt sie darauf zum Sieden. Der grösste Theil des Eisens wird sich dabei als Hydrat abscheiden, und nur Spuren desselben werden durch die gebildete Salzsäure in Lösung gehalten werden. Wird nun die Lösung aufs Neue mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, so scheidet sich alles Eisenoxyd aus der Lösung ab.

---

Im Jahre 1859<sup>1)</sup> wurde von A. W. Hofmann und E. Frankland auf die Eigenschaft des Eisenchlorids auf-

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. Transact. [2] 1, 328. Civil engineer Oct. 1859. Dingers Polytechn. Journ. 156, 50. Chem. Centralbl. 1860, S. 898.



## 304 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

merksam gemacht, trübes Wasser zu klären. Sie schlugen vor, davon zur Reinigung der grossen Menge unreinen Wassers Gebrauch zu machen, welche damals durch die grossen Kloaken Londons in die Themse geführt wurden. Aus einer hinreichend grossen Anzahl von Versuchen ergab sich, dass 7500 Gallons Kloakenwasser durch  $\frac{1}{2}$  Gallon Eisenchloridlösung von 1,45 spec. Gewicht sogleich desinficirt wurden.

Später schlug J. W. Gunning<sup>1)</sup> vor, dasselbe Salz anzuwenden, um das Rotterdamer Maaswasser, welches als Trinkwasser purgirende Eigenschaften besitzt, von seinen für die Gesundheit schädlichen Stoffen zu befreien und zum Trinkwasser geeignet zu machen.

Er fand, dass 0,032 Grm. Eisenchlorid in wässriger Lösung genügt, um 1 Liter mehr oder weniger trübes Wasser zu klären. Nach Verlauf von 1 oder 2 Stunden bildet sich ein Niederschlag von Eisenhydroxyd, welcher alle in dem Wasser schwebenden Theilchen einschliesst und sich mit diesen auf dem Boden des Gefässes absetzt. Im Wasser bleibt keine Spur von Eisen zurück. Ebenso wenig kann von freier Salzsäure, wovon bei oben genanntem Verhältnisse höchstens 0,021 Grm. abgeschieden werden kann, eine Spur im Wasser gefunden werden, da diese durch nie fehlenden doppelt kohlensauren Kalk neutralisirt wird. Zum Ueberflusse kann man 0,085 Grm. kohlen-saures Natron per Liter hinzufügen, welches die etwa vorhandene freie Säure neutralisirt.

Diese Methode zur Reinigung von Trinkwasser kann überall mit gutem Erfolge angewandt werden, wo dasselbe durch darin schwebende Theilchen organischer oder an-organischer Natur getrübt wird.

Es wird, nach dem früher Mitgetheilten, nicht schwierig sein, eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben. Wir sahen (S. 289 u. 290), dass Lösungen, welche  $\frac{1}{1000}$  und  $\frac{1}{10000}$  Eisenchlorid enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur in

---

<sup>1)</sup> Rapport aan den Koning van de Commissie benoemd by Z. M. Befluit van 16. July 1866 tot onderzoek van Drinkwater, S. 73.

einigen Tagen eine Zersetzung erfahren in freie Salzsäure und colloïdales Eisenoxyd. Wird also  $\frac{1}{100,000}$  Eisenchlorid zu Fluss- oder Brunnenwasser gesetzt, so wird sich darin, da diese Lösung noch mehr verdünnt ist, das colloïdale Eisenoxyd viel schneller bilden als in den vorigen. Man bemerkt auch wirklich, dass die anfangs farblose Flüssigkeit nach einigen Minuten deutlich rothbraun wird durch die Bildung von colloïdalem Eisenoxyd. Dasselbe kann aber unter diesen Umständen nur vorübergehend bestehen bleiben. In allen natürlichen Wässern kommen neutrale Alkalisalze vor, welche das colloïdale Eisenoxyd in unlösliches Hydroxyd umwandeln. Auch die nie fehlenden Bicarbonate der Erden können dazu mitwirken. Das Hydroxyd wird die im Wasser schwebenden feinen Theilchen organischer oder anorganischer Natur umhüllen und damit auf dem Boden des Gefässes absetzen.

Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, füllte ich vier Maasskölbchen von je 1 Liter Inhalt eins mit destillirtem Wasser, das andere mit Brunnenwasser, das dritte mit destillirtem Wasser und einigen Tropfen Chlornatrium, und das vierte mit destillirtem Wasser und einigen Tropfen schwefelsaurer Natronlösung, brachte in jede dieser vier Flüssigkeiten kleine Mengen von Papierfasern, von Stärkekörnchen und von schwefelsaurem Baryt und setzte dann eine Lösung von 0,032 Grm. Eisenchlorid zu. Schon nach einigen Minuten färbten sich die zwölf Flüssigkeiten, welche anfangs farblos waren, deutlich rothbraun, und wieder nach einigen Minuten zeigte sich in dem Brunnenwasser und in den verdünnten Lösungen von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron eine deutliche Abscheidung von Eisenhydroxyd, welches die Papierfasern, die Stärkekörnchen und den schwefelsauren Baryt umhüllte und nach einigen Stunden auf dem Boden des Gefässes niederriss. Während dieser Abscheidung wurden die Flüssigkeiten immer heller und waren schliesslich farblos. Nach dem Eindampfen der klaren Flüssigkeiten war darin keine Spur von Eisen zu finden. Bei der Papierfaser u. s. w., welche in dem

### 306 Krecke: Dissociat.-Erscheinungen v. Eisenchlorid.

destillirten Wasser mit Eisenchlorid versetzt waren, fand keine Abscheidung von Eisenhydroxyd statt und die Flüssigkeiten behielten Wochen und Monate lang ihre rothbraune Farbe.

Werden zu destillirtem Wasser kleine Mengen von Alkali-Chlorüren und darauf die erforderliche Menge Eisenchloridlösung zugesetzt, ohne dass suspendirte Theilchen in den Flüssigkeiten zugegen sind, so kommt es öfters vor, dass sich kein Niederschlag von Hydroxyd zeigt, besonders wenn im Wasser Kohlensäure gelöst ist, oder, wenn die Eisenchloridlösung freie Salzsäure enthält.

Um den Niederschlag in klaren Flüssigkeiten zu erhalten, ist es nöthig, das destillirte Wasser durch Ankochen von gelösten Gasen zu befreien und ohne Luftzutritt erkalten zu lassen. Das Eisenchlorid muss, wie S. 287 angegeben, durch Einleiten von Chlorgas in Eisenchlorürlösung bereitet sein, um es frei von Salzsäure zu haben. Der Niederschlag zeigt sich erst nach 6 bis 12 Stunden, und die Flocken von Hydroxyd sind viel kleiner als diejenigen, welche in trüben Flüssigkeiten entstehen. Eine Menge von 0,002 Grm. Salzsäure per Liter, oder das Einleiten von Kohlensäure während kurzer Zeit genügen schon, um die Abscheidung des Hydroxyds zu verhindern.

Die Bildung des Niederschlages von Eisenhydroxyd wird also bedingt durch die in dem Wasser anwesenden neutralen Alkalisalze; die Anwesenheit von feinen suspendirten Theilchen übt aber einen bedeutenden Einfluss aus auf die Schnelligkeit, womit dieser Niederschlag sich abscheidet.

## Leucin aus Pflanzenproteinstoffen;

von

H. Ritthausen und Dr. U. Kreuzler.

## 1) Darstellung und Zusammensetzung des Leucins.

Das zu nachstehenden Versuchen verwendete Leucin war immer durch Kochen der Proteinstoffe mit verdünnter Schwefelsäure und als Nebenproduct bei der Darstellung von Glutamin- und Asparaginsäure meist in reichlicher Menge erhalten worden. Seine Gewinnung aus der Zersetzungsflüssigkeit ist bekannt; in den Mittheilungen über die genannten beiden Säuren hat Ritthausen bereits auch angegeben, dass bei allmählicher Concentration der nach einander mit Kalkhydrat, Kohlensäure, Oxalsäure, kohlen-saurem Blei und Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit zuerst eine Ausscheidung von fast reinem Tyrosin, darnach bei weiterer Verdampfung von Leucin, dann, bei einigen Proteinstoffen, Glutaminsäure entsteht, während Asparagin-säure nebst einem Theil der Glutaminsäure in der Mutter-lauge gelöst bleibt und nicht auskrystallisirt.

Man erhält das Leucin gewöhnlich als undeutlich blättrige, etwas klumpige Masse, oder auch in dichten, durchscheinenden Körnern. Es ist immer sehr unrein und enthält ausser den Bestandtheilen der Mutterlauge, wovon auch nach mehrmaligem Waschen der abfiltrirten Substanz mit kaltem Wasser beträchtliche Mengen zurückbleiben, etwas Tyrosin, namhafte Mengen der Aminsäuren, eine schwefelhaltige Substanz und wahrscheinlich auch den Körper, dessen Zusammensetzung nach Ritthausen durch die Formel  $C_4H_7NO_2$  <sup>1)</sup> annähernd ausgedrückt werden kann. Dies Rohproduct wurde in kochendem Weingeist von 0,89—0,90 spec. Gewicht so, dass die Lösung gesättigt war, gelöst, wobei Tyrosin zurückblieb, die Kry-stallisation, welche aus der filtrirten, stark erkalteten

<sup>1)</sup> Zersetzungsproducte des Legumins etc., dies. Journ. 103, 235.

Lösung nach längerer Ruhe entstand, wiederholt in Weingeist umkrystallisirt und das Endproduct mit dem Leucin vereinigt, welches die weingeistigen Lösungen nach der Concentration noch lieferten. Die letzteren liessen einen säurereichen syrupösen Rückstand, der zur Gewinnung der Aminsäuren mit verwendet wurde.<sup>1)</sup> Man löste nun in kochendem Wasser unter Zusatz von kohlen saurem Baryt, so lange dieser noch gelöst wurde, verdampfte im Wasserbade allmählich, mit häufigen Unterbrechungen und jedesmaliger Trennung des auskrystallisirten Leucins bis zu geringem Rückstande, den man zurückstellte, krystallisirte darnach in Wasser so oft, bis der Gehalt an Barytsalzen, die in den Flüssigkeitsresten verblieben, sich als unerheblich erwies und entfärbte zuletzt mit reiner Thierkohle. Die völlig farblose, krystallinisch blättrige Substanz, welche man nun bei allmählicher Verdampfung erhielt, gab aus viel Weingeist umkrystallisirt, Leucin in wasserhellen, dünnen, glänzenden Blättchen.

Nachdem die Präparate aus den verschiedenen Proteinstoffen vereinigt und zusammen aus Weingeist noch einmal umkrystallisirt waren, ergaben die Bestimmungen von C, H, N folgende Resultate:

1 und 2. Leucin feinblättrig, 3. grossblättrig krystallisirt, 4. dasselbe wie 1—3, nochmals aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt; 5 und 6. Leucin aus Saubohnenlegumin, nur aus Weingeist und Wasser, ohne Behandlung mit kohlen saurem Baryt, krystallisirt.

1) 0,234 Grm.	gaben	0,457 CO <sub>2</sub>	u.	0,2075 H <sub>2</sub> O.
2) 0,217	„	„	0,160 Pt	= 0,02264 N.
3) 0,2875	„	„	0,521 CO <sub>2</sub>	u. 0,233 H <sub>2</sub> O.
4) 0,238	„	„	0,464 „	„ 0,2045 „ u. 0,002 Asche.
5) 0,255	„	„	0,4945 „	„ 0,228 „
6) 0,250	„	„	0,485 „	„ 0,224 „

<sup>1)</sup> Diese vorausgehende Behandlung mit Weingeist ist nicht unbedingt nöthig; man kann das Rohproduct auch sofort in heissem Wasser lösen, Tyrosin abfiltriren und verfährt dann, wie weiterhin angegeben ist.

Aus diesen Zahlen berechnen sich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	ber. nach der Formel $C_6H_{12}NO_2$
C	53,26	—	53,12	53,62	52,99	52,98	54,96.
H	9,85	—	9,68	9,63	9,93	9,96	9,92.
N	—	10,43	—	—	—	—	10,69.
O	—	—	—	—	—	—	24,43.

Da sämmtliche Präparate noch einen geringen Gehalt von Schwefel erkennen liessen, wurde ein Theil des Gesamtproducts in bekannter Weise mit Kali und Bleioxyd gekocht, dann mit Schwefelsäure neutralisirt und Leucin mit Spiritus gelöst. Die erhaltene Substanz ergab für

0,222 Grm. Substanz 0,4342  $CO_2$ , 0,1999  $H_2O$  u. 0,003 Asche.  
0,2534 „ „ 0,181 Pt = 0,02561 N.

dennach

$$\left. \begin{array}{l} C = 54,07 \\ H = 10,18 \\ N = 10,24 \\ O = 25,56 \end{array} \right\} \text{ber. auf aschefreie Substanz.}$$

Bestätigen auch diese Resultate die Erfahrung, dass es sehr schwierig ist, aus den Zersetzungsproducten der Proteinstoffe reines Leucin zu erhalten, so zeigen sie doch unzweifelhaft, dass die Substanz, welche wir für Leucin ansehen mussten, diesem auch in ihrer Zusammensetzung nahezu entspricht und von dem aus thierischen Proteinstoffen dargestellten nicht verschieden ist.

Da alle von uns untersuchten pflanzlichen Eiweisskörper Leucin gaben, so darf wohl unbedenklich gefolgert werden, dass es aus allen diesen in Pflanzen vorkommenden Stoffen entsteht. Es scheint indessen hinsichtlich der Quantität, welche gebildet wird, ein Unterschied zu sein, wenigstens finden wir, dass die Kleberproteinstoffe und Conglutin wesentlich geringere Mengen liefern, als Legumin.<sup>1)</sup> Nach den in einigen Fällen ausgeführten

<sup>1)</sup> Leider lässt sich die gesammte Menge des erzeugten Leucins nicht einmal annähernd genau bestimmen; die Wägungen des Rohproducts sind unbrauchbar; andererseits geht bei den Reinigungsoperationen viel verloren und bleibt es in einiger Menge in den unkrystallisirbaren syrupsösen Zersetzungsproducten zurück.

Wägungen des gereinigten Leucins betrug die Menge desselben bei verschiedenem Material 4—12 p.C.

## 2) Verbrennung des Leucins mit Natronkalk.

Verschiedene Verbrennungen von Leucin mit Natronkalk zur Bestimmung des N, wobei die Substanz mit der 40—50fachen Menge Natronkalk sorgfältig gemischt verbrannt wurde, ergaben das überraschende Resultat, dass nur der grössere Theil des N als  $\text{NH}_3$  in die vorgelegte Salzsäure übergegangen war und die Ngehalte um ein Beträchtliches zu niedrig gefunden wurden. Wir erhielten

- 1) bei Leucin aus Casein und Albumin von 0,228 Grm. Substanz 0,109 Pt. = 0,01542 oder 6,76 p.C. N;
- 2) bei Leucin aus Saubohnenlegumin von 0,314 Grm.: 0,148 Pt. = 0,02094 oder 6,67 p.C. N.
- 3) bei Leucin, Gemenge der Präparate von den verschiedenen Proteinstoffen, von 0,224 Grm.: 0,118 Pt. = 0,01599 oder 7,14 p.C. N.

Es wurde nun noch eine Verbrennung des reinsten Leucins (mit Kali und Bleioxyd behandelt), wobei dasselbe mit der etwa 120fachen Menge Natronkalk aufs Sorgfältigste gemischt und mit der grösstmöglichen Vorsicht verbrannt wurde, ausgeführt; die Bestimmung ergab von

- 4) 0,2545 Grm. Substanz 0,142 Pt = 0,02009 N = 7,9 p.C., also ebenfalls zu wenig.

Nachdem wir uns durch diese Versuche von der Richtigkeit der Beobachtung, dass sich Leucin mit Natronkalk allein nicht vollständig verbrennen lässt, überzeugt hatten, versuchten wir durch Beimischung von reinem Rohrzucker <sup>1)</sup> zu dem Gemenge von Leucin und dem etwa 40fachen Gewicht Natronkalk eine vollständige Verbrennung herbeizuführen, indem anzunehmen war, dass die aus dem Zucker sich entwickelnden

<sup>1)</sup> Der hierzu angewandte Zucker gab für sich mit Natronkalk verbrannt eine unwägare Menge Platinsalmiak, enthielt also nur Spuren von N-Verbindungen.

Gase sowohl ein zu rasches Entweichen der gasförmigen Nhaltigen Producte verhüten, als auch eine vollständigere Berührung dieser mit den Theilchen des Natronkalks ermöglichen würden. Der Erfolg entsprach unseren Erwartungen.

Leucin 3, welches für sich 7,14 p.C. N. gab, gab mit Zucker verbrannt: von 0,217 Grm. 0,160 Pt. = 0,02264 N = 10,43 p.C.

Leucin 4, -- für sich verbrannt 7,9 p.C. N liefernd, -- gab mit Zucker: von 0,2534 Grm. 0,181 Pt. = 0,02561 N = 10,24 p.C.<sup>1)</sup>

Ganz gleich dem reinen Leucin verhielt sich eine von Kreuzler dargestellte Kupferverbindung; -- sie gab mit Natronkalk allein 5,00 p.C., unter Zuckerzusatz verbrannt 8,29 p.C. N.

In den uns bekannten Arbeiten über Leucin und dessen Verbindungen vermochten wir eine Angabe über dieses Verhalten nicht aufzufinden; die Mehrzahl der Chemiker aber, die sich mit dem Gegenstande befassten, scheinen nur C und Hbestimmungen ausgeführt, die Bestimmung des N unterlassen zu haben, indem Angaben über den Gehalt der Präparate an N meist fehlen.

### 3) Verhalten des Leucins zu den Nitraten des Quecksilbers.

Nach Erlenmeyer und Schöffler, Zollikofer, Gössmann und Städeler wird wässrige Leucinlösung durch Quecksilbernitratre nicht gefällt, während sie damit nach R. Hoffmann einen weissen flockigen Niederschlag giebt.

Mit dem nach oben angegebenen Verfahren gereinigten Leucin konnten wir niemals einen Niederschlag durch die genannten Quecksilbersalze und durch das Millon'sche Reagens erhalten; die Lösung trübt sich damit nicht im Geringsten.

Ganz anders dagegen verhält sich unreines Leucin aus Pflanzenproteinstoffen, das stets, je nach dem Grade

<sup>1)</sup> Nach Abrechnung von 0,0034 Asche in der Substanz.



der Reinheit eine grössere oder geringere Fällung mit diesen Quecksilbersalzen giebt. Der Grund dieser Fällbarkeit ist immer in einem Gehalt an Aminsäuren: Glutamin- und Asparaginsäure zu suchen, die mit Quecksilbernitrat in Wasser schwer lösliche Verbindungen bilden und daher auch aus sehr verdünnten und geringhaltigen Auflösungen gefällt werden; sobald die letzten Spuren dieser Säuren auf die angegebene Weise abgeschieden sind, ist auch die Fällbarkeit der Leucinlösung vollständig verschwunden. Ein durch diese Reagentien bewirkter Niederschlag zeigt stets einen Gehalt von der einen oder der andern der Säuren sicher an; man kann daher mit Anwendung der Reaction den Erfolg der Reinigungsoperationen theilweise bestimmen.

Da nach Kreuzler's Versuchen<sup>1)</sup> die animalischen Proteinkörper, selbst Horn, bei Einwirkung von Schwefelsäure ebenfalls Asparaginsäure erzeugen, so dürfte die von einigen Forschern beobachtete Fällbarkeit des Leucins wohl auf die Anwesenheit dieser Säure zurückzuführen sein.

#### 4) Leucin-Kupferoxyd.

Wird stark verdünnte Leucinlösung einige Zeit mit überschüssigem Kupferoxydhydrat gekocht, so löst sich ein Theil davon auf und die bläuliche Flüssigkeit scheidet schon während des Kochens, dann beim Erkalten und Eindampfen hell-violettblaue glänzende Schuppehen ab. Diese Verbindung von Leucin mit Kupferoxyd ist schwer löslich in Wasser und es fand sich, dass die erkaltete Lösung in 2517 Th. 1 Theil Salz gelöst enthielt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung<sup>2)</sup>:

- |               |       |  |                        |        |               |
|---------------|-------|--|------------------------|--------|---------------|
| 1) 0,226 Grm. | gaben | 0,326 CO <sub>2</sub> ,                      | 0,138 H <sub>2</sub> O | u.     | 0,0655 CuO.   |
| 2) 0,225      | " "   | 0,328  | " "                    | 0,1305 | " u. 0,0645 " |
| 3) 0,2865     | " "   | (mit Zucker verbrannt) 0,168 Pt = 0,02377 N. |                        |        |               |

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 107, 240—245.

<sup>2)</sup> Das Gewicht der lufttrockenen Substanz blieb bei 110° unverändert.

	1.	2.	3.
C	39,35	38,55	—
H	6,83	6,44	—
N	—	—	8,29
CuO	28,98	28,66	—

woraus sich die Formel 3 ( $C_6H_{13}NO_2$ ), 2 CuO, welche 39,14 C, 7,07 H, 7,61 N, 28,77 CuO, 17,41 O verlangt, ableiten lässt.

Da es wahrscheinlich war, dass das Leucin-Kupfer, welches nach Kohler<sup>1)</sup> beim Kochen von Leucinlösung mit Lösung von essigsurem Kupfer entsteht, dieselbe Verbindung sei, — Angaben über ihre Zusammensetzung scheinen nicht vorzuliegen — so wurden mehrere verschiedene Präparate dargestellt und die Gehalte an Kupferoxyd bestimmt. Die Verbindung entsteht fast augenblicklich und bildet hellblaue glänzende Blättchen. Präparate 1 und 2 sind von gut krystallisiertem farblosen, doch noch etwas Säure enthaltendem, 3, von säurefreiem Leucin; bei 4 wurde etwas Kali zugesetzt, es enthielt aber, da es beim Trocknen sich wenig bräunte, überschüssiges Oxyd. Die Bestimmung des CuO gab für

	1.	2.	3.	4.
CuO:	25,66	25,50	25,25	26,91 p.C.;

wornach dieses Leucin-Kupfer mit dem oben beschriebenen nicht identisch ist und nach dem Gehalt an Oxyd in 1—3, der Zusammensetzung: 7( $C_6H_{13}NO_2$ ), 4 CuO entsprechen würde.

Die von Gössmann dargestellte Kupferverbindung 2 ( $C_6H_{13}NO_2$ ), CuO, wird beim Eindampfen einer mit Kupferoxyd gekochten blauen Lösung in Krystallkörnern erhalten; wir haben sie indessen nicht dargestellt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 367.

## Ueber die Verbreitung der Asparaginsäure und Glutaminsäure unter den Zersetzungsproducten der Proteinstoffe;

von

H. Ritthausen und Dr. U. Kreuzler.

a. Bei Pflanzenproteinstoffen. Nachdem wir eine grössere Anzahl dieser aus verschiedenen Samen dargestellten Körper untersucht haben, ergibt sich als Resultat, dass, wenn man sie in bekannter Weise mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kocht, ausser Tyrosin und Leucin, stets auch Asparagin- ( $C_4H_7NO_4$ ) und Glutaminsäure ( $C_5H_9NO_4$ ) aus ihnen entstehen, so dass diese als allen pflanzlichen Eiweissstoffen gemeinsame Zersetzungsproducte zu betrachten sind. Die Substanzen, welche wir nach und nach untersuchten: Legumin aus Erbsen, Saubohnen und Hafer, Glutencascin aus Weizenkleber, Conglutin aus Lupinen und Mandeln, Maisfibrin, Mucedin, ferner ein Gemenge von Pflanzenleim, Mucedin und Glutensfibrin aus Weizenkleber gaben gleichzeitig beide Säuren, doch ist, da Ritthausen die Asparaginsäure erst später bei Untersuchung von Conglutin und Legumin auffand und erkannte,<sup>1)</sup> nachträglich erst für die Kleberproteinstoffe die Entstehung auch dieser Säure nachgewiesen worden.

Die Mengen, welche von jeder der beiden Säuren aus den einzelnen Eiweisskörpern bei genau derselben Behandlungsweise gebildet werden, weichen zum Theil so bedeutend von einander ab, dass wir Veranlassung haben, diese Unterschiede, die einen wenn auch nur sehr allgemeinen Schluss auf die innere Verschiedenheit der pflanzlichen Gebilde erlauben, nochmals besonders hervorzuheben.

<sup>1)</sup> *Dis. Journ.* 108, 233–238; 107, 228–240.

## der Asparaginsäure und Glutaminsäure etc. 315

Die Proteinkörper des Klebers, Glutencasein mit eingeschlossen, Maisfibrin, Conglutin aus Lupinen und Mandeln erzeugen die Glutaminsäure in solcher Menge, dass sie aus der hinreichend concentrirten Zersetzungsflüssigkeit, nachdem Tyrosin und ein grosser Theil Leucin abgetrennt sind, in wenigen Tagen grossentheils auskrystallisirt und aus dieser Krystallisation leicht in reinem Zustande gewonnen werden kann. Asparaginsäure entsteht dabei in geringerer Menge und ist, da sie aus der zähen syrupartigen Flüssigkeit überhaupt nicht auskrystallisirt, in etwas umständlicher Weise zu erhalten. Legumin aus Hülsenfrüchten dagegen giebt so wenig Glutaminsäure, dass sie in keinem Falle, auch wenn die Flüssigkeiten wochenlang kalt gestellt werden, auskrystallisirt; sie muss dann mit der Asparaginsäure zusammen, die in grösserer Menge entsteht, abgetrennt und von dieser nach dem von Ritthausen angegebenen Verfahren getrennt werden.

Die folgenden Zahlen werden diese Verhältnisse einigermaßen veranschaulichen; obwohl sich weder Asparagin noch Glutaminsäure sehr genau quantitativ bestimmen lassen, so können die ausgeführten Bestimmungen doch als Anhaltspunkte dienen.

Proteinkörper 100 Gew.-Th. gaben:	Asparagin-	Glutaminsäure <sup>1)</sup>
1) Mucedin	nicht bestimmt	25 p.C.
2) Maisfibrin	1,4 p.C.	10,0 "
3) Gemenge von Pflanzenleim, Mucedin und Fibrin	1,1 "	8,8 "
4) Glutencasein	0,38 "	5,3 "
5) Conglutin (Lupinen)	2,0 "	3-5 "
6) Legumin (aus Saubohnen)	3,5 "	1,5 "

<sup>1)</sup> Die Zahlen für Glutaminsäure geben für 1-5 die Menge an, welche aus der Zersetzungsflüssigkeit direct auskrystallisirt und durch Auflösen in Wasser etc. gereinigt ist, so dass die Verluste beim Umkrystallisiren und die mit Asparaginsäure erfüllten Mengen, welche nicht sicher bestimmt werden konnten, ungerechnet bleiben; für 6 dagegen ist die Säure mit der Asparaginsäure ausgefällt und von dieser getrennt

### 316 Ritthausen u. Kreuzler: Asparaginsäure etc.

Verschiedenheiten, wie sich in diesen Zahlen, namentlich für Glutaminsäure, wenn diese an Genauigkeit auch noch viel zu wünschen übrig lassen, darthun, können kaum als durch zufällige Umstände veranlasst angesehen werden, sondern nur darauf beruhen, dass die Proteinkörper selbst, auf welche sie sich beziehen, von einander verschieden sein müssen. Die Zahlen zeigen ferner, dass Weizenkleber das zur Darstellung von Glutaminsäure geeignetste Material ist, welches auch, muss hinzugefügt werden, die Säure am schönsten krystallisirt und sehr rein liefert. Da Conglutin in grosser Menge leicht dargestellt werden kann, so ist auch dieses zu gleichem Zweck sehr geeignet und giebt dasselbe ausserdem gleichzeitig beträchtliche Quantitäten Asparaginsäure.

b. Bei thierischen Proteinstoffen. Aus den von Kreuzler ausgeführten und bereits mitgetheilten Versuchen<sup>1)</sup> geht hervor, dass Albumin (aus Eiern), Casein und Horn mit Schwefelsäure gekocht ausser Tyrosin und Leucin auch Asparaginsäure erzeugen, aber, namentlich Hornsubstanz, in nur geringer Menge, dagegen keine Glutaminsäure, welche in der Zersetzungsflüssigkeit nicht aufgefunden und nachgewiesen werden konnte. Sind wir darnach wohl zu dem Schlusse berechtigt, dass Glutaminsäure aus animalischen Stoffen gar nicht entstehe, sondern ein den Pflanzenproteinstoffen eigenthümliches Zersetzungsproduct sei, so sind doch, um dies mit vollster Sicherheit zu erweisen, noch weitere Untersuchungen mit jenen und mit grösseren Mengen Material nöthig; sie kann, wenn ihre Menge gering ist, leicht übersehen werden, weil sie sich dann, ebenso wie ihr Kupfersalz, nur schwierig rein darstellen lässt und schwer krystallisirt.

---

worden. Die Asparaginsäure wurde, wenn ihre Menge gering war, nicht als krystallisirte freie Säure gewogen, sondern als Kupfersalz im lufttrocknen Zustande, und daraus nach der von Ritthausen ermittelten Zusammensetzung berechnet.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 107, 240—245.

Die Asparaginsäure ist nach den vorliegenden Untersuchungen als ein allen Proteinstoffen gemeinsames Zersetzungsproduct zu bezeichnen, stellt sich also neben Tyrosin und Leucin.

---

## Chemische Veränderungen am Hildesheimer Silberfunde;

von

A. Schertel.

An den antiken Silbergefäßen, welche im October 1868 bei Hildesheim aufgefunden worden sind, konnte man eine sehr weit gehende Veränderung des Metalles beobachten. Jede Spur von Dehnbarkeit oder Zähigkeit war verschwunden; leicht konnte man die kleinsten Stücke abbrechen und die Bruchflächen hatten nicht mehr das sehnige Ansehen eines getriebenen Metalles, sondern zeigten sich meist körnig. — Da durch Gefälligkeit einige Gramme kleiner Bruchstücke in meinen Besitz gekommen waren, so stellte ich einige Versuche an, um die Ursachen dieser Veränderung aufzuklären.

Die Aussenseite der Gefäße, wo sie von den Thonschichten, zwischen welchen sie eingebettet waren, berührt wurden, bedeckte eine Kruste Chlorsilber von wechselnder Stärke. Diese Schichte zeigte sich bei genauerer Betrachtung ungleichartig. Man unterscheidet zunächst auf dem Silber eine meist sehr dünne, fast schwarze Schichte, welche sich mit dem Messer nicht schneiden lässt, sondern zerbröckelt. Die Analyse ergab 87 p.C. Silber und 12,8 p.C. Chlor; — das Halbchlorsilber enthält 85,89 p.C. Silber und 14,11 p.C. Chlor. — Auf dieser Schichte liegt eine stärkere, an Farbe hellere, mit dem Messer schneidbare, welche sich schon durch ihr Ansehen als Hornsilber bekennt; — die Analyse wies 75,43 p.C. Silber und

## 318 Schertel: Chemische Veränderungen

24,51 p.C. Chlor nach. — Zwischen dem Silberchlorür und dem noch unangegriffenen Metalle bemerkt man eine geringe Menge eines dunklen, wenig glänzenden Pulvers, welches in Königswasser sich löst und dann mit Oxalsäure einen purpurfarbigen Niederschlag giebt, also aus Gold besteht. Eines der Stückchen wog mit dem anhaftenden Chlorsilber 1,665 Grm.; ohne dasselbe 1,150 Grm.; es waren also stellenweise über 25 p.C. des Metalles in die Chlorverbindung übergegangen. Im Folgenden theile ich unter I. und II. die beiden Analysen mit, welche ich von zwei, verschiedenen Gefässen angehörenden, Stückchen des Metalles ausführte; die unter III. angeführte Analyse ist einer aus dem Laboratorium zu Göttingen veröffentlichten Notiz entnommen:

	I.	II.	III.
Silber	94,00	98,20	94,78
Gold	2,70	Spur	3,18
Kupfer	3,26	1,56	1,92

Aus dem geringen Kupfergehalte kann man wohl folgern, dass man eine mehr zufällige als absichtliche Legirung vor sich hat. Immerhin aber darf in dem Kupfergehalte die erste Ursache der Veränderung, welche das Metall erlitt, gesucht werden. Die Schichte Silberchlorür weist deutlich darauf hin, dass die Chloride enthaltenden, den Thon durchsickernden Wässer zuerst das Kupfer in Kupferchlorid umwandelten und dass hierauf das Kupferchlorid mit dem Silber Silberchlorür und Kupferchlorür bildete. Wenn das Kupferchlorür wieder zu Chlorid werden konnte, so vermochte es aufs Neue den Angriff auf das Silber zu unternehmen. Der aufliegende Thon liess die Flüssigkeiten in langer Berührung mit dem Metalle und so konnte mit wenig Kupfer eine grosse Menge Silbers in die Chlorverbindung übergeführt werden. Da der Thon ferner wie ein Filter das Chlorsilber zurückhielt, so bedingte er auch die starke Incrustation der Gefässe. Der langsame Fortgang des Processes ermöglichte ferner, dass das Gold, nachdem die mit ihm ver-

bundenen Silber- und Kupfertheilchen in Chlorüre verwandelt waren, als feines Pulver sich auf das noch unangegriffene Metall setzte.

Ich habe ein Frankenstück zu dünnem Bleche gewalzt und einen Theil desselben sechs Monate in einer mässig starken Lösung von Kochsalz aufbewahrt. Als ich es heraus nahm, zeigte es sich, besonders an den dünneren Stellen, brüchig. 0,830 Grm. hatten 0,027 Grm. an Gewicht verloren. Der grüne Niederschlag am Boden des Gefässes löste sich in Salpetersäure unter Gasentbindung; die Lösung bleibt weisslich getrübt. Nach dem Filtriren wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff 0,023 Grm. Kupfer ausgefällt. Die Legirung hatte also 27,7 p.C. ihres gesammten Kupfergehaltes abgegeben. Da das Kupfer in stärkerem Verhältnisse aus der Legirung herausgefressen wird, so muss der innige Zusammenhang der Theilchen aufgehoben sein. Hieraus erklärt sich auch die Brüchigkeit der Gefässe und man könnte von einer schlechthin „molecularen Veränderung“ Abstand nehmen. Die Praxis der Goldschmiede bietet eine hierfür beweisende Erfahrung. Sie bedienen sich, um Goldwaaren zu färben, unter anderen einer Mischung von 4 Theilen Kalisalpeter, 2 Theilen Kochsalz und 3 Theilen Salzsäure. Die beiden ersteren Bestandtheile werden mit wenig Wasser angemacht und so lange gekocht, bis die Masse fast dick ist; hierauf wird die Salzsäure zugegeben und die zu färbenden Gegenstände werden kurze Zeit in die Mischung getaucht. Dauert die Einwirkung nur um Weniges zu lange, oder ist, was vor Allem Gefahr bringt, die Mischung zu dünnflüssig, so werden die Gegenstände brüchig. Diese Erscheinung ist wohl nur durch den ungleichen Angriff zu erklären, welchem das Gold und das Kupfer der Legirung ausgesetzt sind.

---



## Ueber einige Abkömmlinge des Anthracens;

von

W. H. Perkin.

(Im Auszuge aus Chem. Soc. J. 1871 [2] 9, 13.)

*Dichloranthracen.* Für die Darstellung dieses Körpers habe ich es zweckmässig befunden, über Benzol, welches gegen ein Fünftel seines Gewichtes gereinigtes käufliches Anthracen aufgelöst enthält, so lange Chlor zu leiten, bis man eine dickliche krystallinische Masse erhält. Diese wird auf ein Leinenfilter gebracht, die Flüssigkeit ablaufen gelassen, und mit kaltem Benzol gut ausgewaschen. Sodann wird das Product getrocknet und weiter zuerst durch Destillation, dann durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So bereitet stellt es goldgelbe Nadeln dar, von der Zusammensetzung



Die gewonnenen analytischen Resultate stimmen mit denen von Graebe und Liebermann<sup>1)</sup> ganz überein.

Wird Dichloranthracen vorsichtig erhitzt, so sublimirt es in schönen Nadeln, welche man von beträchtlicher Grösse erhalten kann. Es fluorescirt wie in flüssigem Zustande so auch in Auflösung.

Wenn eine siedende Lösung von Dichloranthracen in Benzol zu einer ebensolchen von Pikrinsäure gesetzt wird, so nimmt die Mischung eine dunkel orangerothe Farbe an und füllt sich beim Abkühlen mit kleinen rothglänzenden Nadeln. Eine Bestimmung des Chloranthracens in diesem Körper gab Zahlen, welche einigermassen mit den von der Formel:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}$  geforderten übereinstimmten.

*Dibromanthracen.* Das zu meinen Versuchen angewandte Product wurde nach Gräbe's Methode bereitet<sup>2)</sup> und dann weiter zuerst durch Destillation, hernach durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1870) Suppl. 7, 282.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1870) Suppl. 7, 275.

## Perkin: Ueber einige Abkömmlinge d. Anthracens. 321

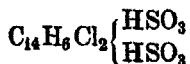
Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Auf diese Weise gewonnen, besass es eine goldgelbe Farbe und gab bei der Analyse Zahlen, welche gut auf die Zusammensetzung des Dibromanthracens passen:

	Theorie		Versuch
C <sub>14</sub>	168	50,00	49,9
H <sub>8</sub>	8	2,38	2,52
Br <sub>2</sub>	160	47,62	
	336	100,00	

Wie das Dichloranthracen bildet dieser Körper mit Pikrinsäure eine schön rothe Verbindung.

**Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloranthracen.** Wird Dichloranthracen der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure ausgesetzt, so löst es sich auf und wandelt sich unter Bildung einer grünen Lösung in eine Sulfosäure um. Um diese Säure darzustellen, bringt man 1 Theil Dichloranthracen zu ungefähr 5 Theilen rauchender Schwefelsäure und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Darauf wird die Masse nach und nach in das mehrfache Volumen Wasser getragen und mit kohlensaurem Baryt behandelt, bis alle Schwefelsäure neutralisirt ist. Die Säure wird dann von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Bei hinreichender Concentration erhält man nach dem Abkühlen eine schleimige Masse von schwach orangegelb gefärbten Nadeln, welche man auf einen Ziegelstein bringt.

Analysirt hat die Säure nicht werden können, aber nach der Zusammensetzung ihrer Salze besitzt sie unzweifelhaft die Formel:



Ich schlage deshalb für sie den Namen Disulfochloranthracensäure vor. Sie ist leicht löslich in Wasser, aus welchem sie sich auf Zusatz einer geringen Menge conc. Schwefelsäure oder Salzsäure ausscheidet. Sie besitzt einen sehr sauren Geschmack und ebensolche Reaction. Selbst verdünnte Lösungen dieser Säure wie

### 322 Perkin: Ueber einige Abkömmlinge d. Anthracens.

ihrer Salze fluoresciren merklich, doch nicht so stark, wie eine alkalische Lösung von reinem Aesculin. Die Farbe der Fluorescenz ist blau.

*Disulfodichloranthracensaures Natron.* Dieses Salz erhält man durch Neutralisiren der Säure mit kohlen saurem Natron, sowie aus dem Kalk- oder unreinen Barytsalze durch doppelte Zersetzung. Zur Darstellung aus letzterem wird das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloranthracen vollständig mit kohlen saurem Baryt neutralisirt. Darauf wird schwefelsaures Natron hinzugefügt in dem Verhältniss von ungefähr 5 Th. trocknen Salzes auf je 10 Th. des angewandten Dichloranthracens, die Mischung alsdann tüchtig gekocht, filtrirt und eingedampft. Beim Stehen scheidet sich nach einiger Zeit das Natronsalz in kleinen orangerothern Krystallen aus. Diese werden zwischen Fliesspapier gut ausgepresst und durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Nach dem Trocknen bei 150° C. hat das Salz die Zusammensetzung:



	Theorie		Versuch	
			1.	2.
C <sub>14</sub>	168	37,25	—	37,11
H <sub>6</sub>	6	1,33	—	1,80
Cl <sub>2</sub>	71	15,74	—	—
Na <sub>2</sub>	46	10,20	9,83	—
S <sub>2</sub>	64	14,19	—	—
O <sub>6</sub>	96	21,29	—	—
	451	100,00		

Es löst sich leicht in Wasser und bildet damit eine orangeroth gefärbte Flüssigkeit.

*Disulfodichloranthracensaure Baryt.* Dieses Salz wird am besten rein erhalten durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung des reinen Natronsalzes. Es scheidet sich als hell kanariengelber Niederschlag aus, welcher in Wasser ziemlich unlöslich ist. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung:  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Ba} \begin{cases} \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \end{cases}$

Perkin: Ueber einige Abkömmlinge d. Anthracens. 323

	Theoria		Versuch						
C <sub>14</sub>	168	80,99	—	—	—	30,26	30,13	30,65	31,09
H <sub>6</sub>	6	1,11	—	—	—	1,48	1,54	1,62	1,64
Ba	137	25,28	24,96	25,05	25,22	—	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	71	13,10	—	—	—	—	—	—	—
S <sub>2</sub>	64	11,81	—	—	—	—	—	—	—
O <sub>6</sub>	96	17,71	—	—	—	—	—	—	—
	542	100,00							

Wenn man zu einer heissen Lösung von disulfochloranthracensaurem Natron, welche stark mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, Chlorbaryum setzt, so nimmt man Anfangs keine Veränderung wahr. Beim Stehen jedoch setzt sich nach einiger Zeit jenes Barytsalz als orangefarbener krystallinischer Niederschlag ab.

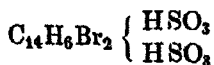
*Disulfochloranthracensaurer Strontian.* Wenn man zu einer Lösung von disulfochloranthracensaurem Natron Chlorstrontium fügt, so tritt keine sichtbare Veränderung ein; beim Abdunsten der Lösung jedoch scheidet sich das Strontiumsalz in gelben, im Wasser schwer löslichen Krusten aus. Zwei Strontiumbestimmungen führten zur Formel:  $C_{14}H_6Cl_2Sr \begin{cases} SO_3 \\ SO_3 \end{cases}$

*Disulfochloranthracensaurer Kalk.* Dieses Salz kann erhalten werden durch Neutralisation des Productes der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloranthracen mit kohlen-saurem Kalk, und Eindampfen des Filtrats vom schwefelsauren Kalk bis zur Trockne. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und wieder eingedampft. Dies Salz besitzt eine gelbe Farbe und ist leicht löslich in Wasser. — Es eignet sich zur Darstellung des Natronsalzes durch doppelte Zersetzung mit kohlen-saurem Natron.

**Einwirkung von Schwefelsäure auf Dibromanthracen.** Dibromanthracen löst sich in rauchender Schwefelsäure und bildet ebenfalls eine Sulfosäure. Wenn dieselbe auch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte,

### 324 Perkin: Ueber einige Abkömmlinge d. Anthracens.

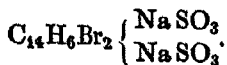
so ergibt sich doch aus der Analyse der Salze ihre Zusammensetzung unzweifelhaft als



und mag sie deshalb Disulfodibromanthracensäure heissen. Sie ist krystallinisch und ihre verdünnten Lösungen fluoresciren ebenso wie ihre Salze, jedoch nicht entfernt in dem Maasse, wie die entsprechenden Salze der Dichlorsäure.

*Disulfodibromanthracensaures Natron.* 1 Th. Dibromanthracen wurde in der Kälte in ungefähr 6 oder 7 Th. rauchender Schwefelsäure aufgelöst, die Masse 1 bis 2 Stunden stehen gelassen, und alsdann langsam in die mehrfache Menge kalten Wassers getragen. Die wohl durch einander gerührte Flüssigkeit wurde mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt, darauf mit schwefelsaurem Natron vermischt, etwa in dem Verhältniss von 5 Th. trocknen Salzes auf jedesmal 12 Th. des angewandten Dibromanthracens, und nach dem Aufkochen das resultirende Natronsalz von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt, durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt und zur Krystallisation hingesezt. Das ausgeschiedene Salz wurde von der Mutter-lauge getrennt, abgepresst und durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Auf diese Weise dargestellt besitzt es eine gelbe Farbe. Es krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, und hat die Zusammensetzung



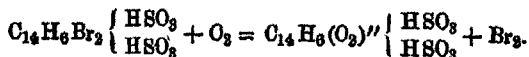
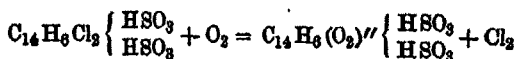
*Disulfodibromanthracensaurer Baryt.* Dies Salz wird genau auf dieselbe Art dargestellt, wie das entsprechende disulfodichloranthracensaure Salz. Man gewinnt es als blassgelben Niederschlag von der Zusammensetzung:



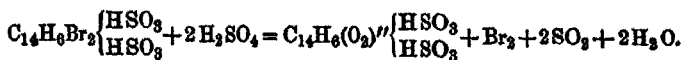
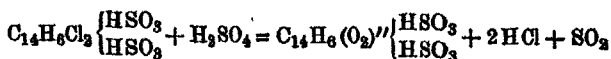
Es ist durch seine Unlöslichkeit ausgezeichnet. Wenn man zu einer kochenden Lösung von stark mit Salzsäure

angesäuertem Natronsalze Chlorbaryum hinzugefügt, so wird das Gemisch, welches noch bis vor wenigen Minuten vollständig klar war, plötzlich trübe durch ausgeschiedenes Barytsalz, welches sich auch beim starken Kochen, selbst bei Gegenwart eines Ueberschusses von Salzsäure, nicht wieder auflöst.

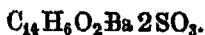
**Oxydation von Disulfodichlor- und Disulfodibromanthracensäure.** Diese Sulfosäuren zersetzen sich unter dem Einflusse oxydirender Mittel schnell und gehen, indem sie ihr Chlor oder Brom gegen Sauerstoff austauschen, in Disulfoanthrachinonsäure über:



Auch wird ein analoges Resultat erzielt, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt; die Reaction nimmt dann folgenden Verlauf:



Eine gleiche Menge durch Erhitzen von Disulfodichloranthracensäure mit concentrirter Schwefelsäure gewonnener Disulfoanthrachinonsäure wurde in das Barytsalz<sup>1)</sup> umgewandelt Die Analyse führte zu der Formel:



Graebe und Liebermann haben gezeigt, dass Dichlor- oder Dibromanthracen unter oxydirendem Einfluss eben-

<sup>1)</sup> Es sei hier bemerkt, dass der disulfoanthrachinonsaure Baryt, obgleich er löslicher ist als die Barytsalze der aus dem Dichlor- und Dibromanthracen erhaltenen Disulfosäuren doch ebenso wie diese aus einer heissen Lösung durch einen Ueberschuss von Salzsäure niedergefallen, falls die Lösung nicht zu verdünnt ist.

## 326 Perkin: Ueber einige Abkömmlinge d. Anthracens.

falls ihr Chlor oder Brom gegen Sauerstoff austauschen und dass man so Anthrachinon erhält.<sup>1)</sup>

Bei Anstellung obiger Versuche bin ich oft erstaunt gewesen über die beträchtliche Fluorescenz vieler der Anthracenproducte: das Anthracen ist selbst einer der am schönsten fluorescirenden Körper, welche ich kenne, falls man es rein und in grossen Krystallen hat, während seine Lösungen diese Erscheinungen in viel geringerem Grade besitzen.

Das bei diesen Versuchen zur Anwendung kommende Anthracen war chemisch rein und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	1.	2.	Theorie
C	94,81	94,37	94,98
H	5,68	5,78	5,82

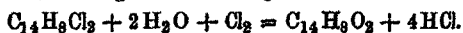
Da dieser Kohlenwasserstoff und sein Chlorderivat, welches sowohl im festen Zustand wie in Lösung fluorescirt, flüchtig sind, so schien es mir von Interesse, sie im Dampfzustande auf jene Eigenschaft zu prüfen. Aus meinen Versuchen scheint hervorzugehen, dass der Dampf von Anthracen oder von Dichloranthracen nicht fluorescirend ist, und dass ein Lichtstrahl, wenn er durch den 4 Zoll weiten Dampfraum eines dieser beiden Körper gesandt wird, sein Vermögen, fluorescirende Lösungen leuchtend zu machen, noch behält.

Wenn man Anthracen in einer langen luftleeren Röhre mit Platinpolen einschmilzt und einen Inductionsfunken

---

<sup>1)</sup> Als ich darauf ausging, höher chlorirte Anthracenabkömmlinge zu gewinnen, erhielt ich ein unerwartetes Resultat:

Eine Quantität Dichloranthracen wurde in Eisessig aufgelöst und in die Flüssigkeit Chlor geleitet. Beim Stehen erhielt ich dann eine grosse Menge eines weissen Körpers, welcher aus Benzol krystallisirt bei der Analyse einen Kohlenstoffgehalt von 80,65 % und einen Wasserstoffgehalt von 4,14 % gab. Es war dies in der That Anthrachinon, welches 80,77 % C. und 3,85 % H. verlangt, dessen Bildung durch die kleine Menge Wasser, welche in dem Eisessig noch vorhanden war, möglich wurde, wie folgende Gleichung darthut:



## Perkin: Uebereingee Abkömmlinge d. Anthracens. 327

durch die Röhre schlagen lässt, so nimmt man mit Ausnahme der schönen Fluorescenz der Anthracenkrystalle nichts Besonderes wahr. Bei der Prüfung mit dem Spectroskop zeigte das Licht die Kohlenstoff- und Stickstofflinien. Letztere rühren jedenfalls von einer kleinen Menge Luft in der Röhre her. Wenn man indessen die Röhre etwas stark erhitzte, so dass sich der Kohlenwasserstoff zu verflüchtigen anfing, so änderte sich die gewöhnliche Farbe in ein prachtvoll tiefes Azurblau um, und was noch besonders zu bemerken, dies blaue Licht ist, wenn man mit dem Spectroskop prüft, durchaus continuirlich und besteht aus Blau mit nur wenig Grün.

Dichloranthracen in ähnlicher Weise behandelt, giebt analoge Resultate, jedoch erleidet es zum grossen Theil Zersetzung, während das Anthracen sich nur wenig verändert. Diese merkwürdigen Resultate scheinen mit dem fluorescirenden Charakter jener Substanzen nicht in Connex zu stehen, da Naphtalin eine ähnliche Erscheinung zeigt und auch sein blaues Licht wenn zwar nicht so intensiv, doch auch continuirlich ist. Es ist indessen zu bemerken, dass dieser Kohlenwasserstoff eine beträchtliche Veränderung erleidet und braun und ölig wird.

Erhitzt man Anthrachinon in einer luftleeren Röhre auf gleiche Weise, so erhält man ein grünlich blaues Licht, welches schwache Kohlenstoffstreifen zeigt.

Wurde eine Lösung von Disulfodichloranthracensäure den Nordlichtstrahlen ausgesetzt, so nahm man, wie zu erwarten war, starke Erleuchtung wahr, Mondlicht hatte keinen bemerkenswerthen Einfluss weder auf jene noch auf eine alkalische Lösung von Aesculin.



## Ueber die Superjodide der Alkaloide;

von

Dr. S. M. Jörgensen.

(Fortsetzung.)<sup>1)</sup>

## IV. Superjodide einzeln stehender Alkaloide.

Piperintrijodid:  $C_{34}H_{38}N_2O_6HJ_3$ .

Man versetzt die heisse Lösung von Piperin in salzsäurehaltigem Weingeist<sup>2)</sup> mit einer wässerigen Lösung von Jod in Jodkalium, welche 2 At. freies Jod auf 1 At. Piperin enthält. Bei langsamem Erkalten scheiden sich dann schöne, stahlblaue, metallglänzende, häufig mehrere Cm. lange Nadeln ab, welche mit Weingeist von 60 p.C. dann mit Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet werden. — Nach Th. Hjortdahl<sup>3)</sup> sind die Nadeln rhombische Prismen von fast quadratischem Aussehen und mit den Winkeln  $82^{\circ} 33'$  (Mittel von 6 Messungen zweier Krystalle) und  $98^{\circ} 12'$  (Mittel von 3 Messungen). — || braun-gelb, + undurchsichtig. Mit Wasser erhitzt schmilzt die Verbindung schon bei etwa  $83^{\circ}$ , in trockenem Zustande dagegen erst weit über  $100^{\circ}$  (bei etwa  $145^{\circ}$ ).

1) 0,3841 Grm. gaben 0,1735 Grm. Chlorsilber.

2) 0,2894 „ „ 0,1305 „ „

		Ber.	1.	2.
$C_{34}H_{38}N_2O_6 H$	571	59,98		
3 J	381	40,02	40,0	39,9
	952	100,00.		

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Weingeist, zumal in heissem, löslich in Aether und merkwürdiger Weise leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, und fast

<sup>1)</sup> Vgl. [2] 2, 433—458 und 3, 145—176.<sup>2)</sup> Die Piperinsalze werden bekanntlich durch Wasser zersetzt.<sup>3)</sup> Overs. over d. K. Danske Vidensk. Selsk. Skr. 1869, Nr. 3, S. 189.

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 329

nach allen Verhältnissen in Chloroform. — Die weingeistige Lösung wird von Schwefelwasserstoff entfärbt unter Abscheidung von Schwefel und von schnell krystallisirendem Piperin.

Durch Schütteln mit Quecksilber erhält man ein Doppelsalz, welches sich jedoch beim Verdampfen der Lösung zersetzt. Kaltes Ammoniak zersetzt beim Stehen das Trijodid unter Bildung von Pseudomorphosen von Piperin. Natronlauge scheint in der Kälte auf die Verbindung nicht einzuwirken; beim Kochen schmilzt das Superjodid und zersetzt sich nach und nach unter Bildung farbloser Tropfen von geschmolzenem Piperin.

Das Piperin scheint kein höheres Superjodid zu bilden. Aus einer heissen, mit überschüssigem Jod versetzten Lösung des Trijodids, schieden sich etwas anders gefärbte, bronzebraune Nadeln ab; sie enthielten 39,9 und 40,1 p.Ct. Jod. Ich habe versucht, ein Aethylpiperin darzustellen und gefunden, dass das Piperin sich äusserst leicht in Jodäthyl löst; aus der mit Jod versetzten heissen Lösung krystallisirten beim Stehen dickere, fast schwarze Prismen und ziemlich grosse Krystalle von Piperin. Die schwarzen Prismen enthielten 40,2 p.Ct. Jod.

### Atropintriiodid: $C_{17}H_{23}NO_3HJ_3$ .

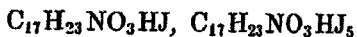
Löst man Atropin in 3 bis 4 At. schwacher Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit 3 bis 4 At. wässerigem Jodkalium, so scheiden sich beim längeren Stehen (in mehreren Monaten) unter Zutritt der Luft, Gruppen von braunen, diamantglänzenden Prismen ab. — Nach Th. Hjortdahl (a. a. O.) sind die Krystalle kurze, aber deutliche rhombische Prismen, deren schärfere Kanten durch  $\infty \bar{P} \infty$  abgestumpft sind, und zwar fand er  $\infty P : \infty P = 42^\circ 30'$  (Mittel von 6 Messungen),  $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 111^\circ 46'$  (Mittel von 4 Messungen). Wie Hjortdahl noch hervorhebt, ist folglich Atropintriiodid mit dem homologen Cotarnintriiodid isomorph. — || undurchsichtig, + braungelb.

### 330 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

- 1) 0,4263 Grm. gaben 0,2764 Grm. Chlorsilber.  
 2) 0,3069 „ „ 0,1989 „ „

	Ber.	1.	2.
$C_{17}H_{23}NO_3H$	290	43,23	
3 J	381	56,78	57,1 57,3
	<hr/>		
	671	100,00.	

Die Verbindung ist schon in kaltem Weingeist sehr leicht löslich, noch leichter in heissem. In kaltem und kochendem Aether und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Die weingeistige Lösung wird wie gewöhnlich von den Reductionsmitteln entfärbt, von Quecksilber unter Bildung eines selbst in kaltem Weingeist leicht löslichen Doppelsalzes, welches beim freiwilligen Verdunsten in öligen Tropfen sich abscheidet. Wird das Trijodid mit Weingeist von 70 p.C. gekocht, so krystallisirt beim Erkalten das Pentajodid (s. u.); beim freiwilligen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung dagegen das unveränderte Trijodid. Dieses Verhalten deutet wenigstens darauf, dass die Verbindung eigentlich als



aufzufassen ist.

#### Atropinpentajodid, $C_{17}H_{23}NO_3HJ_5$ .

Man fällt die Lösung von salzsaurem Atropin mit Jod in Jodkalium, löst den ausgewaschenen fast schwarzen Niederschlag in heissem Weingeist und lässt die Lösung langsam erkalten. Die Verbindung muss im Vacuum getrocknet werden. Schöne bläulich grüne, metallglänzende Nadeln und Blätter. Die Nadeln zeigen das optische Verhalten: || braungelb, + undurchsichtig. Formen wie die beistehende (ab = 67° bis 67° 30') sind ebenso häufig wie charakteristisch.



- 1) 0,3058 Grm. gaben 0,2888 Grm. Chlorsilber.  
 2) 0,1892 „ „ 0,1480 „ „

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 331

	Ber.	1.	2.
$C_{17}H_{23}NO_3 H$	290	31,35	
5 J	635	68,65	69,1 69,2
	925	100,00.	

Die Verbindung hält unverändertes Atropin.

Wird sie nämlich mit wässriger schwefeliger Säure behandelt, so löst sie sich völlig zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher durch Natron das Atropin abgeschieden wird. Dieses wurde durch Schütteln mit Aether aufgenommen; der Aether mit schwacher Salzsäure geschüttelt gab das Atropin an die Säure ab; die salzsaure Lösung wurde bei schwacher Wärme etwas eingeeengt und dann vorsichtig in verdünntes Goldchlorid unter stetigem Schütteln getropft. Hierdurch wurde das charakteristische gelbe Golddoppelsalz gefällt und verwandelte sich schnell in ziemlich lange Nadeln.<sup>1)</sup>

0,1386 Grm. gaben 0,0435 Grm. oder 31,4 p.C. Gold (ber. 31,20).

Das Pentajodid ist in Weingeist, zumal in heissem, leicht löslich. Die fast schwarze Lösung wird in gewöhnlicher Weise durch Reductionsmittel entfärbt, durch Quecksilber wird hauptsächlich Quecksilberjodür abgeschieden. In kaltem und kochendem Schwefelkohlenstoff ist das Pentajodid unlöslich. Starkes Ammoniak greift die Verbindung kaum an, Natronlauge ebenso wenig in der Kälte; beim Erhitzen schmilzt die Verbindung zuerst zu braunen Tropfen, welche beim fortgesetzten Erhitzen farblos werden (Atropin).

### Berberintrijodid, $C_{20}H_{17}NO_4 HJ_3$ .

Diese Verbindung hat Perrins<sup>2)</sup> beschrieben und in derselben Weise gewonnen, wie Andersen sein Codeintrijodid darstellte. Perrins fasst sie indessen nicht als einfache Verbindung von Jod und Berberin auf; er nennt sie jodwasserstoffsäures Bijodoberberin, betrachtet sie aber doch nicht als ein Substitutionsproduct. Es dürfte wohl

<sup>1)</sup> Vgl. v. Planta, Ann. Chem. Pharm. 84, 245.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 184.

## 382 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

ausgemacht sein, dass sie eine Verbindung von ähnlicher Art ist, wie die übrigen Superjodide, zumal da ich sie darstellen konnte durch Fällern von salzsaurem Berberin mit Jod in Jodkalium und Umkrystallisiren des ausgewaschenen Niederschlags aus kochendem Weingeist, worin er indessen sehr schwer löslich ist. Beim langsamen Erkalten erhielt ich so 8 bis 10 Cm. lange, dünne, braune diamantglänzende Nadeln des Trijodids, welche, was Perrins nicht beobachtet hat, das polarisirte Licht absorbiren. In einer Richtung zeigen sie sich dunkelbraun, in der auf dieser senkrechten lichtgelb; aber der Polarisationsplan liegt in keinem dieser Fälle parallel der Längsaxe der Nadeln. Versetzt man die weingeistige Lösung mit Wasser, so scheiden sich die von Perrins beschriebenen grünen, metallglänzenden Blätter aus, aber auch auf diese Weise erhält man sie nicht frei von dem braunen Trijodid.

Versuche, Jodäthylberberin (von Henry<sup>1)</sup>) beschrieben darzustellen, haben mir dieselbe Ueberzeugung wie Perrins beigebracht, dass diese Verbindung nicht existirt. Durch Behandeln von Berberin mit Jodäthyl, sowie mit Jodmethyl, erhält man nur jodwasserstoffsaures Berberin. Aus den Producten habe ich Superjodide dargestellt, welche in keiner Beziehung von Berberintrijodid verschieden sind, dieselben optischen Eigenschaften zeigen, und deren weingeistige Lösung, mit Wasser versetzt, dieselben grünen Krystallblätter abscheidet.

### Theobromintetrajodid, $C_7H_8N_4O_2HJ_4$ .

Die Lösung von Theobromin in starker Salzsäure giebt, mit Jod in Jodkalium versetzt, einen Niederschlag, welcher sich aus Weingeist nicht umkrystallisiren lässt. Versetzt man dagegen die stark salzsaure Lösung des Alkaloids mit Jodkaliumlösung, so bilden sich im Verlauf von einigen Wochen (im Dunkeln), bei langsamer Oxydation des Jodwasserstoffs durch die Luft, schöne, ziemlich

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. [2] 7, 605.

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 333

grosse, diamantglänzende, schwarzbraune Prismen und Pyramiden. Sie werden durch Wasser augenblicklich zersetzt, auch Weingeist und selbst ziemlich starke Salzsäure wirken zersetzend. Ich habe daher die Mutterlauge abgegossen und die auf Papier etwas abgetrockneten Krystalle mit den ausgeschiedenen Chlorkaliumkrystallen vermischt über Schwefelsäure und gebranntem Kalk stehen lassen. Aus dem so getrockneten Gemenge habe ich beim Auslesen eine ziemliche Quantität scheinbar reiner Krystalle erhalten. || undurchsichtig, + braun.

- 1) 0,5871 Grm. hinterliessen, bei schwacher Glühhitze verbrannt, die Kohle mit Schwefelsäure befeuchtet, dann stark geblüht, nur 0,0012 Grm. schwefelsaures Kali.
- 2) 0,8004 Grm. gaben, mit Zink und Ammoniak gekocht, u. s. w., 0,4076 Ag J (= 73,8 p.C. Jod) welche in 0,2505 Grm. Chlorsilber (= 73,8 p.C. Jod) umgewandelt wurden. Die Verbindung hält also kein Chlor.
- 3) 0,4278 Grm. gaben 0,3573 Grm. Chlorsilber.
- 4) 0,4297 Grm. verloren im Verlauf von 2 Stunden bei 100° so gut wie nichts, bei mehrtägiger Erhitzung auf 140° dagegen 0,8147 Grm. = 73,24 p.C. (Rechn. für HJ<sub>4</sub> = 73,87 p.C.). Der Rückstand, welcher in 12 Stunden nichts an Gewicht verlor, bestand aus Pseudomorphosen von Theobromin.
- 5) 0,4073 Grm. gaben 0,1880 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0615 Grm. H<sub>2</sub>O.

		Bar.	2.	3.	5.
C <sub>7</sub>	84	12,20			12,4
H <sub>9</sub>	9	1,81			1,43
N <sub>4</sub>	56	8,18			
O <sub>3</sub>	32	4,64			
J <sub>4</sub>	508	73,72	73,55	73,9	

689 100,00

Mit kaltem Weingeist behandelt werden die Krystalle matt und lichtbraun. Durch wiederholtes Kochen mit Weingeist erhält man farblose Pseudomorphosen von Theobromin und eine braune Lösung, welche HJ, J<sub>2</sub> und freies Jod enthält. Durch Schütteln mit Quecksilber wird sie nämlich unter Bildung von Quecksilberjodür entfärbt, das Filtrat reagirt stark sauer, scheidet durch Zusatz von Wasser rothes Quecksilberjodid ab, giebt die Nessler'sche Reaction mit Ammonsalzen und setzt beim freiwilligen

### 334 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Verdunsten gelbe Krystalle von Wasserstoffquecksilberjodid ab, mit rothen von Quecksilberjodid vermengt. Durch Zusatz von Wasser zu den gelben Krystallen, scheiden diese augenblicklich rothes Jodquecksilber aus. Das Superjodid hält daher jodwasserstoffsaurer Theobromin. Von kaltem und kochendem Schwefelkohlenstoff wird die Verbindung nicht angegriffen. Der Schwefelkohlenstoff bleibt farblos. Freies Jod ist daher nicht vorhanden. In kaltem und kochendem wasserfreien Aether ist das Superjodid fast unlöslich. Die Krystalle behalten ihren Glanz. Bei 24-stündigem Stehen mit Aether verhalten sie sich dagegen wie gegen Weingeist.

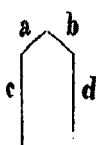
#### V. Superjodide synthetisch gebildeter Basen.

##### Tetraethylphosphoniumtrijodid, $P(C_2H_5)_4J_3$ .

Wenn man eine weingeistige Lösung von Jodteträthylphosphonium erwärmt, 2 At. Jod (ein Ueberschuss ist sorgfältig zu vermeiden) in weingeistiger Lösung hinzufügt, so scheiden sich beim langsamen Erkalten bald Krystalle vom Trijodid aus. Sie bilden braune, diamantglänzende, häufig mehr als 10 Cm. lange und 2 bis 3 Cm. breite Blätter.<sup>1)</sup> Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge erhält man kleinere, aber dickere und daher dunklere Krystalle derselben Verbindung (Analyse 2). Sie werden mit schwachem Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Krystalle absorbiren das polarisirte Licht, eignen sich aber nicht zum Messen. Beim Stehen einer wässerigen, mit Jodwasserstoff versetzten Lösung von Jodteträthylphosphonium bilden sich dagegen beim Luftzutritt schon in

<sup>1)</sup> Cahours hat vergeblich versucht, diese Verbindung krystallinisch darzustellen (Ann. ch. phys. [3] 62, 339: „Malheureusement, au lieu de combinaisons nettement cristallisées, je n'ai pu me procurer que des produits de consistance visqueuse“). Wahrscheinlich hat er entweder einen Ueberschuss von Jod verwendet, oder mit einer so concentrirten Lösung gearbeitet, dass die Verbindung theilweise schon über ihren Schmelzpunkt ausgeschieden worden ist. In beiden Fällen erhält man nämlich nur eine theerähnliche Masse.

## Jørgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 335



24 Stunden kleine, deutlicher ausgebildete Blätter, welche bald rectangular sind, bald beistehende Form zeigen.  $ab = 134^\circ = bd$ ;  $ab = 92^\circ$ .  $\parallel$  c rothbraun, + hellgelb. Die Verbindung schmilzt bei  $66^\circ$  bis  $67^\circ$ .

1) 0,4425 Grm. gaben 0,3600 Grm. Chlorsilber.

2) 0,4175 „ „ 0,3404 „ „

		Ber.	1.	2.
P (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	147	27,84		
3 J	381	72,16	72,15	72,16
	528	100,00.		

Die Verbindung löst sich leicht in Weingeist, zumal bei schwachem Erwärmen, sie ist kaum löslich in kaltem oder siedendem Aether, unlöslich in kaltem und kochendem Schwefelkohlenstoff. Die braune weingeistige Lösung wird auf gewöhnliche Weise durch Reductionsmittel entfärbt, durch Quecksilber unter Bildung eines in heissem Weingeist löslichen Doppelsalzes, welches beim Erkalten und Stehen als isolirte, blassgelbe Krystalle (häufig rhombische Tafeln von  $67^\circ 30'$  und  $112^\circ 30'$ ) sich ausscheidet.

Das Trijodid wird kaum von starker Ammoniakflüssigkeit, noch von kalter Natronlauge angegriffen. Beim Kochen mit Natron löst es sich völlig zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit Salzsäure übersättigt, einen reichlichen braunen Niederschlag (wahrscheinlich rückgebildetes Trijodid) fallen lässt. Von salpetersaurem Silber wird das Trijodid schon in der Kälte zersetzt. Ueber Doppelzersetzen mit Jodwismuthkalium s. u. Mit mehr Jod vereinigt sich das Trijodid zu einem unkrystallisirbaren Theer.

### Tetraethylarsoniumtrijodid, As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J<sub>3</sub>.

Diese Verbindung ist von Cahours<sup>1)</sup> entdeckt, aber so weit mir bekannt, nicht genauer beschrieben. Wenn man nach Cahours und Riche<sup>2)</sup> gepulvertes Arsen mit

<sup>1)</sup> Ann. ch. phys. [3] 62, 322.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 39, 546.



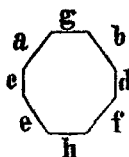
### 336 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Jodäthyl (etwa 4 Stunden auf 200°) in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so bildet sich  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ ,  $\text{AsJ}_3$ , welches als grosse, braune, 6-seitige Krystallblätter das Rohr erfüllt. Als ich aber nach Abgiessen des noch flüssigen Röhreninhalts die Krystalle mit Weingeist von 90% kochte, erhielt ich eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche durch freiwilliges Verdunsten 8 bis 10 Cm. lange, braune, diamantglänzende Blätter abschied, die dem Teträthylphosphoniumtrijodid zum Verwechseln ähnlich sahen. Wahrscheinlich ist das Arsenjodür der Doppelverbindung nach und nach in arsenige Säure und Jodwasserstoff zerlegt und letzterer an der Luft oxydirt worden. Die Krystalle wurden aus heissem Weingeist<sup>1)</sup> umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Beim schnellen Erkalten der weingeistigen Lösung bilden sich kleine, aber scharf ausgebildete Blättchen. Am häufigsten kommen



fast quadratische Tafeln wie nebenstehende Figur vor.  $ab = 93^\circ$  bis  $94^\circ = ef$ ;  $ac = bd = 133^\circ$  bis  $134^\circ$ ;  $ae = 86^\circ$  bis  $86^\circ 30' = bf$ .

Die Winkel fallen also fast vollständig mit der der Phosphorverbindung zusammen. || c gelbbraun, + fast farblos. Nicht selten finden sich aber auch fast regelmässige 6-seitige Tafeln, wie neben stehende



Figur.  $ae = 117^\circ 30'$  bis  $118^\circ = bf$ .  $ag = gb = 121^\circ$  bis  $121^\circ 30' = eh = hf$ . || c gelbbraun, + fast farblos. Die Verbindung schmilzt bei  $55^\circ$  bis  $56^\circ$ . Es ist nicht ohne Interesse,

diesen Schmelzpunkt mit denen der analogen Phosphor- und Stickstoffverbindungen ( $142^\circ$  Weltzien) zu vergleichen. Wie  $\frac{\text{As}(75) + \text{N}(14)}{3}$  fast genau = 31 (P) ist,

so ist  $\frac{142 + 56}{3}$  fast genau = 66. Die Uebereinstimmung ist übrigens natürlich ein Zufall.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Beim Lösen blieb eine ziemliche Menge Oktaëder von arseniger Säure zurück.

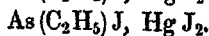
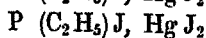
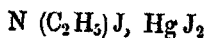
<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit bemerke ich, dass auch das Teträthylammoniumtrijodid einen künstlichen Turmalin darstellt. Bei den

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 337

0,3561 Grm. gaben 0,2667 Grm. Chlorsilber.

	Rechn. Gef.		
As (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	191	38,89	
3 J	881	66,61	66,3
	572	100,00.	

In allen chemischen Eigenschaften stimmt diese Verbindung völlig mit der analogen Phosphorverbindung überein. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, nur ist sie etwas löslicher in Weingeist. Diese Lösung wird durch dieselben Mittel entfärbt, durch Quecksilber z. B. unter Bildung eines in kaltem Weingeist sehr schwer, in heissem ziemlich leicht löslichen Doppelsalzes, welches beim Erkalten als weissgelbe, häufig ungemein schön doppelbrechende rhombische Oktaeder, Prismen und Tafeln sich ausscheidet. Die letzteren haben die Winkel 67° 30' und 112° 30'. Ich habe gefunden, dass das Quecksilberdoppelsalz, welches durch Schütteln der heissen weingeistigen Lösung von Teträthylammoniumtrijodid mit Quecksilber entsteht, und dessen Formel  $N(C_2H_5)_4J, HgJ_2$  ist, auch in rhombischen Tafeln von 67° 30' und 112° 30' krystallisirt. Hier zeigt sich also eine Isomorphie zwischen Stickstoff, Phosphor und Arsen;



Ueber Doppelzersetzen von  $As(C_2H_5)_4J_3$  mit Jodwismuthkalium u. s. w. s. u. Mit mehr Jod vereinigt sich das Trijodid zu einem unkrystallisirbaren Theer.

### Tetraethylstiboniumtrijodid?

Versetzt man eine heisse, weingeistige Lösung von Jodtetraethylstibonium mit Jodtinctur, so scheidet sich beim Erkalten eine schwarze, schwere Flüssigkeit auf dem

---

dickeren rechteckigen Tafeln habe ich zwar Nichts derartiges beobachten können; aber die dünnen farrenkrautähnlichen Aggregate zeigen das Verhalten überaus deutlich.

Boden des Gefässes ab. Sie ist in heissem Weingeist löslich, aber auch aus einer so verdünnten Lösung, dass sich beim Erkalten Nichts abscheidet, erhält man sie nur in derselben zur weiteren Untersuchung wenig einladenden Form. In einer wässerigen Lösung von  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ , mit überschüssigem Jodwasserstoff versetzt, bildeten sich beim Stehen an der Luft schöne, metallisch grüne, mehrere Cm. lange farrenkrautähnliche Krystallgruppen; beim Waschen mit kaltem Wasser verwandelten sie sich aber in dieselbe schwere Flüssigkeit. Diese wurde mit Weingeist behandelt, um überschüssiges Jod zu entfernen, und dann in heissem Weingeist gelöst. Die so erhaltene Lösung gab, mit Quecksilber geschüttelt, kein Quecksilberjodür, sondern ein in kaltem Weingeist schwer, in heissem ziemlich leicht lösliches Doppelsalz (bei einer nicht hinreichenden Menge von Weingeist schmolz es unter der Flüssigkeit), welches beim Erkalten in rhombischen Tafeln sich abschied, der Phosphorverbindung vollständig ähnlich, aber doch nicht von denselben Winkeln (beiläufig  $73^\circ$  und  $107^\circ$ ).

#### Triaethylsulfinsuperjodid.

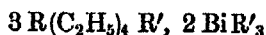
Jod in Jodkalium, zu der wässerigen Lösung von Jodtriaethylsulfin gefügt, erzeugt einen braunen Niederschlag, welcher schnell zu einem schwarzen Theer zusammensinkt. Durch Zusatz von Jodtinctur zu einer weingeistigen Lösung des Jodürs erhält man beim Concentriren dieselbe Flüssigkeit. So auch durch freiwillige Oxydation der mit Jodwasserstoff versetzten wässerigen Lösung des Jodürs. In keinem Fall erhält man constante Verbindungen. Aus Jodkalium, 2 At. Jod und 1 At.  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  bildet sich ein Product, welches mehr Jod als ein Trijodid, weniger als ein Tetrajodid hält. Selbst durch wiederholtes Schütteln mit Weingeist (um wo möglich freies Jod zu entfernen) gelingt es nicht ein Product zu erhalten, das in Weingeist gelöst, nicht wenigstens geringe Mengen Quecksilberjodür durch Schütteln mit Quecksilber erzeugt, obwohl

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 339

es, der Hauptmasse nach, sich in ein gelbes, krystallinisches Quecksilberjodiddoppelsalz verwandelt.

### Zusatz zu dieser Gruppe von Superjodiden.

Die Superjodide dieser Gruppe bilden durch einfache Doppelzersetzung eine Reihe krystallisirter sehr schöner Doppelsalze, worin Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon isomorph auftreten. Ihre allgemeine Formel ist:



wo  $R = N, P, As$  oder  $Sb$ ,  $R' = J, Br, Cl$ . Die Jodverbindungen sind roth, bisweilen und zumal in grösseren Krystallen bräunlichroth, die Bromverbindungen gelb, selten bräunlichgelb, die Chlorverbindungen farblos. Alle bilden regelmässige 6eckige Tafeln oder kurze 6seitige Prismen mit der basischen Endfläche. Andere Formen sind äusserst selten. Die Krystallblätter haben Diamantglanz und halten öfters mehrere Mm. im Durchmesser.

Die Jodverbindungen bilden sich durch Fällung der heissen, weingeistigen Lösungen der Superjodide durch Jodwismuthkalium (nach der oben genannten Weise dargestellt); sie werden mit Weingeist gewaschen, bei 50 bis 60° getrocknet, dann mit kaltem Wasser gewaschen um sie von etwa beigemengtem Salpeter zu reinigen, dann wieder mit Weingeist gewaschen und bei genannter Temperatur getrocknet. Einfacher fällt man sie daher durch Jodwismuthwasserstoff. Sie sind in kaltem Weingeist, Aether und Wasser unlöslich; beim Kochen mit Weingeist und besonders mit Wasser erleiden sie eine anfangende Zersetzung. In jodwasserstoff- oder jodkaliumhaltigem Wasser lösen sie sich beim Erwärmen ohne Zersetzung. Durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien werden sie vollständig zersetzt, zumal beim Erwärmen, unter Bildung von Wismuthoxydhydrat oder basisch kohlensaurem Wismuthoxyd. In warmer Salzsäure lösen sie sich zu farblosen Flüssigkeiten.

Tetraethylammoniumwismuthjodid,  $3N(C_2H_5)_4J$ ,  $2BiJ_3$  entsteht nach der Gleichung:  $3N(C_2H_5)_4J \cdot J_2 + 3KJ$ ,

### 340 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

$2 \text{BiJ}_3 = 3 \text{KJ} \cdot \text{J}_2 + 3 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ ,  $2 \text{BiJ}_3$ . Die Krystalle sind in Masse bräunlichroth, in durchfallendem Licht rothgelb.

- 1) 0,4020 Grm. gaben beim Kochen mit kohlensaurem Ammon 0,0985 Grm. Wismuthoxyd.
- 2) 0,5710 Grm. gaben 0,1390 Wismuthoxyd und das Filtrat 0,3751 Grm. Chlorsilber.

	Ber.	1.	2
$3 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	390	19,96	
$2 \text{Bi}$	420	21,51	21,8
$9 \text{J}$	1143	58,53	58,1
	1953	100,00.	

Aus dem Filtrate von Jodsilber wurde das Silber durch Salzsäure ausgeschieden; im Filtrate vom Chlorsilber gab dann Jod in wässrigem Jodkalium gelöst, einen braunen, bald dunklen und deutlich krystallinisch werdenden Niederschlag, der aus Tetraethylammoniumtrijodid mit allen Eigenschaften dieser Verbindung bestand.

Tetraethylphosphoniumwismuthjodid,  $3 \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ ,  $2 \text{BiJ}_3$ . Die Krystalle sind in Masse gesehen ziegelroth.

- 0,3792 Grm. gaben 0,0891 Grm. Wismuthoxyd und 0,2433 Grm. Chlorsilber.

	Ber.	Gef.
$3 \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	441	22,00
$2 \text{Bi}$	420	20,96
$9 \text{J}$	1143	57,04
	2004	100,00.

Tetraethylarsoniumwismuthjodid,  $3 \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ ,  $2 \text{BiJ}_3$ . Ein wenig dunkler wie die vorhergehende Verbindung.

- 0,4615 Grm. gaben 0,1021 Grm. Wismuthoxyd und 0,2783 Grm. Chlorsilber.

	Ber.	Gef.
$3 \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	573	28,82
$3 \text{Bi}$	420	19,67
$9 \text{J}$	1143	53,51
	2136	100,00.

Tetraethylstiboniumwismuthjodid,  $3 \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{J}$ ,  $2 \text{BiJ}_3$ . Wenn man die oben (S. 337 u. 338) erwähnte schwarze

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 341

Flüssigkeit in heissem Weingeist löst, so fällt auf Zusatz von Jodwismuthwasserstoff sogleich ein rothes Krystallpulver zu Boden, welches unter dem Mikroskop die der ganzen Reihe eigenthümlichen Formen zeigt.

- 1) 0,7142 Grm. gaben 0,1504 Grm. Wismuthoxyd und 0,4018 Grm. Chlorsilber.
- 2) 0,4387 Grm. gaben 0,0907 Grm. Wismuthoxyd und 0,2490 Grm. Chlorsilber.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
3 Sb	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	714	31,35	
2 Bi		420	18,45	18,55
9 J		1143	50,20	50,2
		2277	100,00.	

Die Bromverbindungen werden gebildet durch Fällung der heissen, weingeistigen Lösungen der Superjodide durch eine Lösung von Wismuthoxydhydrat in starker Bromwasserstoffsäure. Sie werden mit bromwasserstoffhaltigem Weingeist gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und bei 50° bis 60° getrocknet. Die bei dieser Temperatur getrockneten Verbindungen erleiden übrigens auch bei 100° keine Zersetzung. Sie werden durch kaltes Wasser und Weingeist in geringem Grade zersetzt; in Aether sind sie unlöslich. Durch Kochen mit Wasser oder Weingeist werden sie theilweise zersetzt. Aus heissem bromwasserstoffhaltigem Weingeist lassen sie sich umkrystallisiren; von Salzsäure werden sie gelöst, doch kaum unverändert. Beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd (bei der Analyse wird nachher Salpetersäure zugesetzt) werden sie vollständig zersetzt; auch beim Kochen mit Alkalien und kohlen-sauren Alkalien scheinen sie vollständig zerlegt zu werden (siehe unten die Analyse der Arsenverbindung).

Tetraethylammoniumwismuthbromid, 3 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> Br, 2 BiBr<sub>3</sub>. Die Krystalle sind in Masse bräunlich gelb.

- 0,3242 Grm. gaben, durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt, 0,3581 Grm. Bromsilber (= 47,0 p.C. Brom), welche in 0,2719 Grm. Chlorsilber (= 46,8 p.C. Brom) umgebildet wurden. Aus dem

### 342 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Filtrate wurde das Silber durch Salzsäure geschieden. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde theilweise durch Ammon gesättigt, dann mit Wasser gefällt. Man erhielt so 0,1092 Grm. basisches Chlorwismuth.

		Ber.	
3 N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	390	25,49	
2 Bi	420	27,45	27,1
9 Br	720	47,06	46,9
	1530	100,00.	

Tetraethylphosphoniumwismuthbromid, 3 P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> Br, 2 BiBr<sub>3</sub>, wird eben so leicht aus dem Jodide wie aus dem Superjodide gebildet<sup>1)</sup> durch Fällung der heissen weingeistigen Lösungen durch Bromwismuthwasserstoff. Schön hellgelb.

0,4589 Grm. gaben, durch salpetersaures Silberoxyd zerlegt, 0,4920 Grm. Bromsilber (= 45,6 p.C. Brom), welche in 0,3737 Grm. Chlorsilber (= 45,6 p.C. Brom) verwandelt wurden.

		Ber.	Gef.
3 P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	441	27,89	
2 Bi	420	26,57	
9 Br	720	45,54	45,6
	1581	100,00.	

Tetraethylarsoniumwismuthbromid, 3 As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> Br, 2 BiBr<sub>3</sub>. Citrongelb.

0,3188 Grm. gaben, durch kohlen-saures Ammon zerlegt, 0,0864 Grm. Wismuthoxyd und 0,3139 Grm. Bromsilber (= 41,9 p.C. Brom), welche in 0,2421 Grm. Chlorsilber (= 42,3 p.C. Brom) verwandelt wurden.

		Ber.	Gef.
3 As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	573	33,45	
2 Bi	420	24,52	24,3
9 Br	720	42,03	42,1
	1713	100,00.	

Tetraethylstiboniumwismuthbromid, 3 Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> Br, 2 BiBr<sub>3</sub>, wird leicht aus dem Superjodid (d. h. aus der oben erwähnten Flüssigkeit), nicht aber

<sup>1)</sup> Dies ist nicht mit der entsprechenden Chlorverbindung der Fall. S. unten.

## Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 343

aus dem Jodid gebildet. Die Krystalle sind in Masse hellgelb und nicht von der entsprechenden Phosphorverbindung zu unterscheiden.

0,3940 Grm. gaben, durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt, 0,8617 Grm. Bromsilber, welche in 0,2758 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden. Beide Bestimmungen gaben 99,0 p.C. Brom.

		Ber.	Gef.
3 Sb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> .	2 Bi	1134	61,16
	9 Br	720	38,84
		1854	100,00.

Tetraethylstiboniumwismuthjodobromid, 3 Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J, 2 Bi Br<sub>3</sub>, wird aus Jodtetraethylstibonium und Bromwismuthwasserstoff erhalten. Die Krystalle wurden aus bromwasserstoffhaltigem Weingeiste umkrystallisirt. Sie sehen dem krystallisirten Jodblei sehr ähnlich, jedoch sind sie ein wenig dunkler.

- 1) 0,3742 Grm. gaben durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt 0,3425 Grm. Jod- und Bromsilber, welche 0,2418 Grm. Chlorsilber lieferten.
- 2) 0,4782 Grm. gaben mit kohlen-saurem Ammon 0,1121 Grm. Wismuthoxyd (welches nach Auflösen in starker Salpetersäure, Abdampfen bei sehr gelinder Hitze und Glühen keine Gewichtsveränderung zeigte), dann 0,4395 Grm. Jod- und Bromsilber, welche in 0,3095 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden.

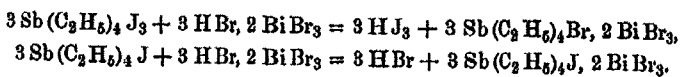
		Ber.	1.	2.
3 Sb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> .	714	35,79		
	2 Bi	420	21,05	21,0
	3 J	381	19,10	19,1
	6 Br	480	24,06	23,9
		1995	100,00.	

Nachdem das Silber aus dem Filtrate vom Jod- und Bromsilber mittelst Salzsäure ausgeschieden worden war, gab eine Lösung von Jod in wässrigem Jodkalium einen braunen Niederschlag, welcher mit der Zeit zu schwarzen, fast metallisch glänzenden Tropfen vom Superjodide zusammenfloss. Diese, in heissem Weingeist gelöst, gaben mit Bromwismuthwasserstoff das reine Bromdoppelsalz.

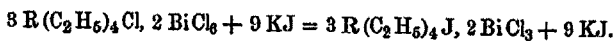


### 344 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Es ist nicht ohne Interesse, und die Consequenz daraus soll später gezogen werden, wie die in den beiden folgenden Gleichungen sich aussprechenden Prozesse verschieden verlaufen.



Die Chlorverbindungen werden durch Fällung der heissen, weingeistigen Lösungen der Trijodide durch eine Lösung von Wismuthoxydhydrat in starker Salzsäure erhalten. Die Krystalle scheiden sich langsamer ab als die der vorhergehenden Verbindungen, und die vollständig regelmässigen, sechsseitigen Täfelchen sind so dünn, dass sie, durch die Flüssigkeit fallend, die Newton'schen Farben sehr glänzend zeigen.<sup>1)</sup> Sie werden aus salzsäurehaltigem Weingeist umkrystallisirt, zwischen Filtrirpapier gepresst und bei 50° bis 60° getrocknet. Sie werden schon von kaltem Wasser und kaltem Weingeist angegriffen. Versetzt man ihre Lösungen in heissem salzsäurehaltigem Weingeist mit Jodkaliumlösung, so färben sich die Flüssigkeiten rothgelb und scheiden beim Erkalten und Stehen die entsprechenden, oben beschriebenen Jodverbindungen ab:



Die Chlorverbindungen werden beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd und schwacher Salpetersäure vollständig zerlegt und lösen sich in warmer verdünnter Salzsäure.

Tetraethylammoniumwismuthchlorid,  
 $3 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{Cl}, 2 \text{BiCl}_3.$

0,4239 Grm. gaben 0,4796 Grm. Chlorsilber.

0,3450 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd und einer langen Kupferspirale verbrannt, 0,3254 Grm. Kohlensäure und 1,175 Grm. Wasser.

<sup>1)</sup> Wenn man mit so verdünnten oder sauren Flüssigkeiten arbeitet, dass die Verbindungen sich erst beim längeren Stehen abscheiden, findet man bisweilen andere Formen, längere Prismen, mit einer spitzen Pyramide und der basischen Endfläche combinirt, oder Combinationen von der spitzen Pyramide mit der basischen Endfläche.

Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 345

		Ber.	Gef.
3 N	42	3,72	
24 C	288	25,50	25,7
60 H	60	5,31	5,7
2 Bi	420	37,18	
9 Cl	319,5	28,29	28,0
	1129,5	100,00.	

Tetraethylphosphoniumwismuthchlorid,  $3 P(C_2H_5)_4 Cl$ ,  $2 Bi Cl_3$ , wird ebenso leicht aus dem Superjodide wie aus dem Chloride dargestellt; nur ist es im ersteren Falle ganz schwach gelblich und enthält eine unbestimmbare Menge Jod, welche kaum durch Waschen, leicht aber durch Umkrystallisation aus salzsäurehaltigem Weingeist entfernt werden kann. Die erstere Analyse bezieht sich auf Krystalle, welche aus dem Chloride, die letztere auf solche, die aus dem Superjodide dargestellt worden waren (nicht umkrystallisirt). Mit dem Jodide erhält man eine ganz andere Reaction (s. u.).

1) 0,4185 Grm. gaben 0,4564 Grm. Chlorsilber.

2) 0,4107 „ „ 0,4457 „ „

		Ber.	1.	2.
3 P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	441	37,86		
2 Bi	420	35,58		
9 Cl	319,5	27,06	27,0	26,9
	1180,5	100,00.		

Tetraethylphosphoniumwismuthjodochlorid,  $3 P(C_2H_5)_4 J$ ,  $2 Bi Cl_3$ , wird dargestellt durch Fällung der heissen weingeistigen Lösung des Jodids durch Chlorwismuthwasserstoff. Glänzend goldgelb, dem krystallisirten Jodblei sehr ähnelnd. Auch hier wird das Jodid und das Superjodid in verschiedener Weise doppelt zersetzt.

1) 0,6181 Grm. gaben mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure 0,6654 Jod- + Chlorsilber, welche in 0,5496 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden.

2) 0,5272 Grm. gaben 0,5669 Grm. Jod- + Chlorsilber und 0,4669 Grm. Chlorsilber.

3) 0,5379 Grm. wurden in Salzsäure gelöst, die verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelwismuth mit

## 346 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Salpetersäure behandelt und geglüht. Man erhielt 0,1701 Grm. Wismuthoxyd.

- 4) 0,4620 Grm. gaben durch Verbrennung 0,1806 Grm. Wasser. Der Kohlenstoff lässt sich nicht auf diese Weise bestimmen. Man erhält viel zu wenig. Schon Hofmann und Cahours fanden, <sup>1)</sup> dass die Phosphoraethylverbindungen schwierig vollständig verbrennen; hier scheint aber zugleich etwas Aehnliches statt zu finden, wie Goup-Besanez bei der Analyse von Bromtyrosin wahrgenommen hat. <sup>2)</sup>

		Ber.	1. u. 3.	2 u. 4.
8 P	93	6,99		
24 C	288	19,79		
60 H	60	4,12		4,3
2 Bi	420	28,87	28,4	
3 J	381	26,19	26,0	26,3
6 Cl	213	14,64	14,7	14,5
	<hr/>	<hr/>		
	1455	100,00.		

Aus den Filtraten von den zwei ersten Analysen wurden durch Schwefelwasserstoff das Silber und Wismuth ausgeschieden, der Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen entfernt, und Jod, in wässrigem Jodkalium gelöst, in nicht hinreichender Menge hinzugefügt. (Ein Ueberschuss giebt ein theerartiges Superjodid.) Der braune Niederschlag setzte sich schnell ab, erschien jedoch auch im Mikroskope nicht krystallinisch. In heissem Weingeist gelöst, gab ein Theil der Lösung Krystalle vom Trijodide, der andere Theil mit Jodwismuthkalium das rothe, krystallinische Joddoppelsalz.

Tetraethylarsoniumwismuthchlorid,  $3As(C_2H_5)_4Cl$ ,  $2 BiCl_3$ .

0,3030 Grm. gaben mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure 0,3005 Grm. Chlorsilber.

		Ber.	Gef.
3 $As(C_2H_5)_4$ ,	2 Bi	993	75,66
	9 Cl	319,5	24,34
	<hr/>	<hr/>	
		1312,5	100,00.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 5. Note.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 437.

Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 347

Tetraethylstiboniumwismuthjodochlorid. Der rothe, krystallinische Niederschlag, der sich aus Chlorwismuthwasserstoff und der heissen weingeistigen Lösung des Jodids bildet, scheint die Zusammensetzung  $3 \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ ,  $\text{Bi}_2\text{J}_2\text{Cl}$  zu haben. Er sieht der reinen Jodverbindung ziemlich ähnlich, doch ist er etwas heller gefärbt.

0,3492 Grm. gaben mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure 0,3231 Grm. Chlor- und Jodsilber, welche in 0,2169 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden.

		Ber.	Gef.
$3 \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , 2 Bi	1194	51,39	
8 J	1016	46,49	46,0
Cl	35,5	1,62	1,5
	<hr/>		
	2185,5	100,00.	

Diese Verbindung hat noch die für die ganze Reihe eigenthümliche Form. Durch längeres Stehen giebt die Mutterlauge hellere, doch noch rothe Nadeln, welche mehr Chlor enthalten und nicht hexagonal zu sein scheinen. Nach Versetzen der heissen weingeistigen Lösung des Chlorides mit Chlorwismuthwasserstoff bilden sich beim Stehen hellgelbe, ziemlich lange Nadeln von einer Chlorverbindung, welche gar nicht dieser Reihe angehört, nämlich

Tetraethylstiboniumwismuthchlorid, welche nach einer Chlorbestimmung die Formel:  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ ,  $\text{BiCl}_3$  zu haben scheint.

0,3304 Grm. gaben 0,3127 Grm. Chlorsilber.

		Ber.	Gef.
$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , Bi	448	75,93	
4 Cl	142	24,07	23,5
	<hr/>		
	590	100,00.	

Die Verbindung wird, mit Wasser übergossen, dunkler; sie löst sich beim Erwärmen in schwacher Salzsäure. Diese Lösung scheidet durch Ausgiessen in viel Wasser basisches Chlorwismuth ab; mit Chlorwasserstoff liefert sie Schwefelwismuth. Die Lösung in salzsäurehaltigem Wein-

geist giebt mit Jodkalium das rothe krystallinische Jod-doppelsalz.

Es lag nahe zu versuchen, ob Antimon und Arsen in diese Verbindungen statt Wismuth eingeführt werden können. Antimonoxyd (aus Algarothpulver dargestellt) löst sich leicht in starker Jodwasserstoffsäure, und diese Lösung, zu den heissen weingeistigen Lösungen der Trijodide dieser Reihe gefügt, giebt in der That rothe, glänzend krystallinische Niederschläge, deren Formen, wenn die Lösungen nicht zu concentrirt sind, sich mit blossem Auge leicht erkennen lassen, um so mehr als sie ziemlich charakteristisch sind. Es sind nämlich 4-strahlige Sterne, die unter dem Mikroskope sich aus Aggregaten von nach rechten Winkeln gebrochenen Krystallblättern zusammengesetzt zeigen. Nicht selten kommen auch reguläre und symmetrische 6seitige Blätter vor. Ob hier vielleicht ein Gemisch von zwei Verbindungen entsteht, muss ich dahinstellen.

Wenn man arsenige Säure mit starker Jodwasserstoffsäure kocht, so löst sich ein Theil, während die Hauptmasse sich in rothes Jodarsen verwandelt. Das Gelöste scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab. Der Versuch, die Superjodide durch Jodarsenwasserstoff doppelt zu zersetzen, gelang folglich nicht; er ergab dagegen eine einfache und gute Methode zur Darstellung von krystallisirtem Jodarsen. Man kocht die arsenige Säure mit einem Ueberschusse von starker Jodwasserstoffsäure, fügt dann etwa das doppelte Volum Weingeist von 90 T. hinzu und erhitzt das Ganze zum Sieden. Hierdurch wird eine grosse Menge Jodarsen gelöst, welches sich bei langsamem Erkalten der decantirten Flüssigkeit in diamantglänzenden, rothen, 6seitigen Blättern von mehreren Mm. im Durchmesser abscheidet. Diese werden auf dem Filter ein paar Mal mit absolutem Alkohol gewaschen, zwischen Papier gepresst und bei 60° bis 70° getrocknet. Das Filtrat wird zur Lösung des rückständigen Jodarsens verwendet.

## Fleck: Ueb. e. einf. Gasabsorptions- etc. Apparat. 349

Jodthallium löst sich in mit Jod versetzter Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen. Diese Lösung giebt mit den verschiedenen Superjodiden dieser Reihe krystallinische, rothe Niederschläge, mit deren genaueren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

(Wird fortgesetzt.)

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen,  
den 14. März 1871.

---

## Ueber einen einfachen Gasabsorptions- und Gaswasch-Apparat;

von

Prof. Dr. H. Fleck,

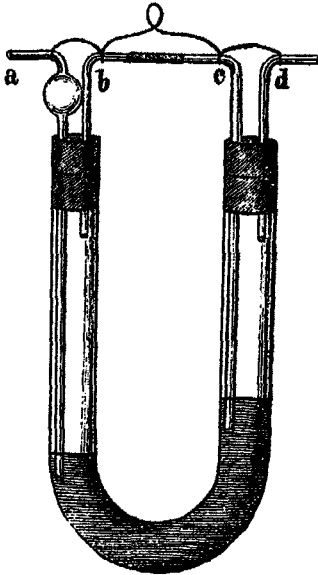
Vorstand der K. chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege  
in Dresden.

Im Verlauf einer Reihe eudiometrischer Untersuchungen trat das Bedürfniss nach einem für das Pettenkofer'sche Verfahren verwendbaren, leicht und sicher wirkenden Absorptionsapparat für Kohlensäure in den Vordergrund. Mit der Anwendung des in Folgendem beschriebenen, sehr einfach construirten Gefässes erzielte ich vorzügliche Resultate, und die Einfachheit und Handlichkeit, mit welcher der Apparat ausgestattet ist, und durch welche derselbe einer sehr vielseitigen Verwerthung fähig ist, sind die Veranlassung, ihn allgemeiner bekannt werden zu lassen.

Ich bediene mich einer gewöhnlichen U förmigen gebogenen Chlorcalciumröhre und versehe dieselbe mit dop-

### 350 Fleck: Ueber einen einfachen Gasabsorptions-

pelt durchbohrten Gummikorken, in welche ein langes und ein kurzschenkliges Winkelrohr einmündet.



Die in das Rohr *a* eintretenden Gase gehen durch die Flüssigkeit nach dem Rohre *b*, durch *c* und, soweit dieselben nicht absorbirbar sind, entweichen sie durch *d*. Die Schenkel der Röhren *a* und *c* sind ungleich lang, weil sonst für die durch *a* austretenden Gase nicht genug Flüssigkeit geboten ist.

Indem aber *a* tiefer in denentsprechendenSchenkel der communicirenden Röhre einmündet, wird die Flüssigkeit in dem zweiten Schenkel höher gedrückt und in Folge dessen kann das

Kohr *c* um so viel kürzer sein, als das Rohr *a* tiefer unter den Flüssigkeitsspiegel mündet.

Man sieht, dass hier ein und dieselbe Flüssigkeit zweimal verwendet wird, und dass das Gas dieselbe eben so oft durchströmt, ferner, dass die Röhren *a* und *c* sich sehr leicht ausspülen lassen, und dass sich die Flüssigkeit aus dem Gefässe, behufs weiterer Untersuchung, bequem aus- und umfüllen lässt.

Bei Anwendung von Barytwasser zur Kohlensäurebestimmung der Luft setzt sich der kohlensaure Baryt an der tiefsten Stelle des Apparates sehr gut ab und die Entnahme von Flüssigkeitsantheilen ist sehr bequem und leicht.

Bei elementar-analytischen Stickstoffbestimmungen kann der Inhalt des Apparates nach Entfernung der Korke

direct, wenn es titrirte Schwefelsäure war, in dem Gefässe zurücktitrirt werden. Also für die Stickstoffbestimmung nach Peligot, aber auch für das Verfahren Varrentrapp und Will ist der Apparat sehr brauchbar.

Eben so vortheilhaft verwende ich ihn, entsprechend mit Kalilauge gefüllt, als Kaliapparat statt der Liebig'schen Kugeln in der Elementaranalyse. In diesem Falle verbinde ich die Winkel der mit Gummischlauch an einander gefügten Röhren *b* und *c* durch Platindrath zum Aufhängen des Ganzen an die Waage.

Endlich ist die so vorgerichtete communicirende Röhre ein sehr guter Apparat zum Trocknen des für die Elementaranalyse bestimmten Sauerstoffs mit Schwefelsäure, oder zum Waschen irgend welches anderweit zu verwendenden Gases oder Gasgemisches.

Was den Gang des Gasstromes in dem Apparate anbelangt, so beobachtet man in dem Falle, wo die Austrittsöffnungen der Röhren *a* und *c* gleichen Durchmesser besitzen, bei der letzteren einen oft stossweisen Austritt der Glasblasen, zumal bei lebhafterem Gasdurchgang. Dieser kleinen Ungleichmässigkeit kann jedoch dadurch einfach abgeholfen werden, dass man das Rohr *c* von etwas grösserem Durchmesser als *a* wählt, oder das Letztere in eine offene Spitze auszieht und den Apparat etwas nach rückwärts neigt. Es findet hierbei ein ununterbrochener Flüssigkeitswechsel in beiden Schenkeln der communicirenden Röhre statt, wodurch anderseits die Wirksamkeit des Apparates wesentlich erhöht wird.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die ganze Vorrichtung in allen Grössen in chemischen Laboratorium anschaffen lässt, sichert ihr eine verbreitete Anwendung.

---



## Ueber die Anwendung eines Reflectors bei Spectraluntersuchungen;

von Demselben.

Die Entfernung der Lichtquelle vom Beobachter bietet Jedem, der mit dem einfachen Spectroskop arbeitet, nicht zu verkennende Schwierigkeiten und erschwert zumal jede schnelle und sichere Handhabung des Untersuchungsobjectes in der Flamme.

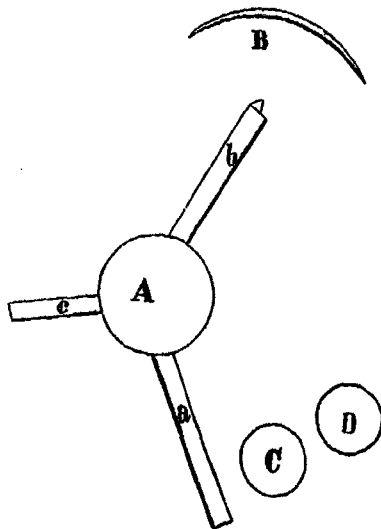
Dieser Umstand, sowie anderseits die Hoffnung und der Wunsch, in das Prisma dichtere Lichtmassen, d. h. Strahlen von grösserer Lichtwirkung, gelangen zu lassen, um dadurch ein schärferes Spectrum zu erzielen, waren die Veranlassung, statt der Flamme einen versilberten Hohlspiegel hinter das Spectroskop aufzustellen. Der Erfolg dieser einfachen Abänderung ist ein so überraschender und sicherer, dass ich, um Sachkundige zu noch erweiterter Ausnützung dieser Erscheinung anzuregen, mit der Veröffentlichung nicht ferner zurückhalten will.

Bei der Untersuchung von Brunnenwässern und Mineralquellen, wie sie der chemischen Centralstelle in reichem Maasse zugehen, ist die spectralanalytische Prüfung der Verdampfungsrückstände oder einzelner Niederschläge von grosser Wichtigkeit.

Ich bin daher täglich auf den Gebrauch des Spectralapparates angewiesen und lernte die Unsicherheit der Beobachtung, welche mit der bedeutenden Entfernung der Gasflamme vom Beobachter verbunden ist, hinreichend kennen.

Ausserdem waren die Erscheinungen in den meisten Fällen durch die Flammenbewegungen getrübt, welche wiederum ihren Grund in der Einwirkung des Objectes auf den Gasstrom hatten. Alle diese Uebelstände müssen vermindert und vielleicht vernichtet werden können, sobald

die Flamme dem Beobachter näher gerückt und er dadurch in den Stand gesetzt wird, der Erscheinung vollständig Herr zu werden.



Ich stellte zu dem Zwecke hinter den Spectralapparat A den schwach gekrümmten Hohlspiegel B auf, so dass das Prisma nahezu in den Focus desselben zu stehen kam, und fixirte nun, nachdem ich vorher durch Tageslicht auf die Fraunhofer'schen Linien eingestellt hatte, das von dem Gasbrenner C ausgehende Licht. Schon hierbei trat das

continuirliche Flammenspectrum mit blendender Helligkeit auf.

Andererseits richtete ich den Brenner D so, dass dessen reflectirtes Licht das kleine Prisma des Rohres b am Spectroskop traf und das Controlspectrum hervorrief.

Hatte ich so die schärfste Einstellung erreicht und durch das Rohr e den Maassstab auf dem Prisma reflectirt, so führte ich in die abgeschwächte Flamme C, welche, wie man sieht, dem Ocular sehr nahe steht, das Untersuchungsobject und konnte z. B. die Natriumlinie als Doppellinie mit grosser Schärfe beobachten. Alle Erscheinungen traten mit grösster Sicherheit ein, und boten darum ein vermehrtes Interesse, als sich durch die vollständige Beherrschung des Experimentes die Spectra in ihrem successiven Verlauf vollständig klar darstellten.

Wenn ich von einem successiven Verlauf der Spectralerscheinungen spreche, so bezieht sich diess auf Beobach-

tungen, welche ich bei Gelegenheit der Untersuchung des Calciumspectrums zu machen Gelegenheit hatte, und über welche ich noch Einiges mitzutheilen von Interesse halte.

Die Scala des mir von Herrn Desaga in Heidelberg gelieferten einfachen Spectroskopes bietet die *D* Linie im Sonnenspectrum bei 70, *C* bei 51, *E* bei 93, *F* bei 117 u. s. w. Bei der Einführung kalkhaltiger Stoffe tritt nun bei 51 eine scharf begrenzte rothe, bei 60 eine eben so scharf begrenzte grüne Linie auf, welche beide bei längerer Dauer dieses Versuches noch dazwischen liegenden rothen und grünen Streifen Platz machen und in dem Grade an Intensität verlieren, als Letztere sich vermehren. Die im dunkeln Violet auftretende blaue Linie verschwindet bald und wird durch keine andere ersetzt. Anfangs suchte ich mir diese Erscheinung durch eine Abnahme der glühenden Kalktheile in der Flamme zu erklären. Doch war diese Erklärung aus dem Grunde zweifelhaft, weil, je nach den Kalksorten, die ich in Untersuchung zog, die breiten Streifen öfters auch früher als die scharf begrenzten rothen und grünen Linien zum Vorschein kamen. Es tauchte demnach der Gedanke auf, dass diese Verschiedenheit der Erscheinungen verschiedenen Grundstoffen angehören möchten, — eine Vermuthung, die sich durch einige Versuche wenigstens insoweit bestätigte, als die genannten Erscheinungen in einer bestimmten Reihenfolge auftraten, sobald ich den Kalk einer fractionirten Ausscheidung aus seinen Auflösungen unterwarf.

Es liegt nämlich der Gedanke nicht allzufern, dass die uns zu Gebote stehenden Fällungsmittel der Grundstoffe nicht einzelne Körper, sondern Gruppen gewisser chemisch ähnlicher Elemente zur Abscheidung bringen. Führt doch schon die grosse Aehnlichkeit von Kali und Ammoniak, von Lanthan und Didym, Aluminium und Beryllium u. s. w. darauf hin, dass möglicher Weise die vorläufig als Element erkannten Stoffe immer noch Elementargruppen darstellen können.

Das specifische Verhalten des Kalkes gegen oxalsaures Ammoniak giebt uns noch keine Garantie für dessen

elementaren Charakter, und in der That gestalteten sich die Erscheinungen im Spectroskop verschiedenartig, als ich eine Lösung von reinem Chlorcalcium, aus welcher vorher durch längere Berührung mit Gypswasser die letzten möglichen Spuren von Baryt und Strontian entfernt waren, fractionirt mit oxalsaurem Ammoniak ausfällte.

Ich theilte durch fünfmalige Ausfällung derselben Lösung das Chlorcalcium in fünf verschiedene Portionen oxalsauren Kalkes und prüfte jede derselben im Spectroskop.

Wenn es mir auch nicht gelang, hierdurch absolut getrennte Erscheinungen zu erhalten, so zeigte sich doch der Gang der letzteren wesentlich anders, je nachdem ich die ersten oder letzten Niederschläge der Flamme zuführte. Während in den ersten Abscheidungen die rothe, grüne und blaue Linie scharf begrenzt und lange andauernd zum Vorschein kamen, traten dieselben in den letzten Niederschlägen sehr bedeutend zurück und wurden durch dazwischen und dahinter liegende rothe und gelbgrüne Bänder oder Streifen vorwaltend übertroffen. Die blaue Linie im äussersten Violett war schon beim dritten Niederschlage völlig verschwunden und trat beim vierten und fünften Niederschlage nicht wieder auf.

Diese Vorgänge, wie sie in der That mit grosser Sicherheit bei der oben angegebenen Einrichtung des Apparates beobachtet werden können, deuten zur Genüge darauf hin, dass die als oxalsaurer Kalk erhaltenen Abscheidungen eine Anzahl chemisch sehr nahe stehender Grundstoffe einschliessen. Eine Unterstützung dieser Annahme liegt anderseits in der polymorphen Form, in welcher uns die Kalkverbindungen in der Natur entgegen treten und mahnt zur Aufsuchung von Trennungsmethoden, durch welche die oben ausgesprochenen Verruthungen zur Wahrheit gemacht werden können.

Notiz über die Einwirkung der Bromwasserstoff-  
säure auf Citronensäure;

von,

Mariano Mercadante.

(Aus der Gazzetta chimica italiana 1871, S. 248.)

Auf Anregung des Herrn E. Paternò habe ich die Citronensäure der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure ausgesetzt, in der Hoffnung, auf diesem Wege eine gebromte Säure  $C_6H_7BrO_6$  zu erhalten, welche sodann mit nascirendem Wasserstoff die Tricarballysäure  $C_6H_8O_6$  geben würde.

Pulverisirte und bei  $100^\circ$  getrocknete Citronensäure wurde in dem dreifachen Gewichte einer Bromwasserstofflösung, deren Siedepunkt bei  $126^\circ$  stand, aufgelöst und zwölf Stunden in einem, mit aufrecht stehendem Kühler verbundenen Kolben erhitzt. Das andere Ende des Kühlers war mit einer durch Quecksilber abgesperrten Röhre verbunden. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer Körper aus, welcher von der Bromwasserstoffsäure befreit und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Product war völlig frei von Brom. Auch durch Verdampfen der Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes wurde ein bromfreies Product erhalten. Nachdem festgestellt war, dass sich eine gebromte Säure nicht gebildet hatte, wurde zur weiteren Untersuchung die ganze Menge der erhaltenen Substanz in Alkohol gelöst und ein Strom trockenen Chlorwasserstoffgases durch die Lösung getrieben. Hieraus schied sich nach Zusatz von Wasser ein schweres Oel ab. Dasselbe wurde abgehoben und das Wasser verdampft. Als Rückstand blieb Citronensäure, welche, wie bekannt, unter den gegebenen Bedingungen sich nicht ätherificirt. Die ölige Flüssigkeit wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt; man erhielt so ein Product, welches hin-

reichend constant bei  $275^{\circ}$  siedete; es war schwach gelb gefärbt und von eigenthümlich aromatischem Geruch.

Bei der Verbrennung gaben 0,4636 Grm.: 0,9366  $\text{CO}_2$  und 0,2999  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 55,09 p.C. Kohlenstoff und 7,19 p.C. Wasserstoff.

Diese Zahlen weisen auf die Formel des Aconitsäureäthers:  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , welcher in 100 Theilen enthält: 55,81 C; 6,97 H und 37,22 O.

Doch ist der Siedepunkt der von mir erhaltenen Substanz, wenn er auch nicht mit aller Genauigkeit bestimmt war, allzu weit von dem entfernt, welchen Crasso ermittelte und welcher gewöhnlich dem Aconitsäureäther zugeschrieben wird.

Dieser Umstand veranlasste mich, die Versuche von Crasso zu wiederholen; ich stellte genau nach der von ihm beschriebenen Weise die Aconitsäure und deren Aether dar. Die ölige Substanz, welche ich erhielt, zeigte keinen constanten Siedepunkt; immerhin aber begann sie erst über  $255^{\circ}$  zu sieden, während Crasso dem Aconitsäureäther den Siedepunkt  $236^{\circ}$  beilegte, und ging zum grössten Theile zwischen  $270^{\circ}$  und  $275^{\circ}$  über; dieser letzte Antheil hatte alle Eigenschaften des Körpers, welcher durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Citronensäure erhalten war. Dieses Resultat, welches einerseits die Identität des von mir erhaltenen Körpers mit dem Aconitsäureäther bestätigt, lässt andererseits dem Verdachte Raum, dass Crasso wahrscheinlich den Itaconsäureäther oder ein Gemisch dieses mit dem Aconitsäureäther in Händen gehabt habe, um so mehr, als bei der Bereitung der Aconitsäure durch Erhitzen der Citronensäure unmöglich ein von Itaconsäure völlig freies Product erhalten werden kann.

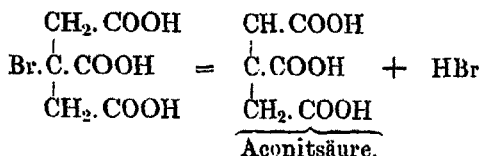
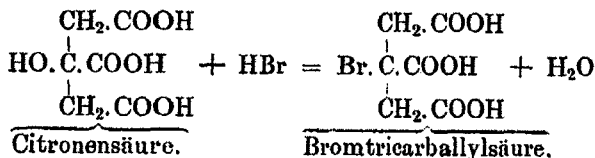
Ich habe auch die Citronensäure der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von dem Siedepunkt  $127^{\circ}$  unterworfen, wobei ich auf ähnliche Weise, wie oben angemerkt, verfuhr; doch gelangte ich in diesem Falle nicht zu klaren Ergebnissen. Indem ich das Endproduct der Reaction zur Trockne verdampfte, in Alkohol löste und die Lösung

### 358 Lieben u. Rossi: Ueb. d. normale Valeriansäure.

mit Chlorwasserstoff sättigte, sah ich nach Zusatz von Wasser kaum einen Tropfen Oeles ausscheiden. Das zeigt an, dass sich Aconitsäure höchstens in kleinster Menge gebildet haben kann; vielleicht ist eine jodirte Säure entstanden, welche sich schwierig reinigen lässt.

Schliesslich muss ich bemerken, dass auch Dessaignes, als er Citronensäure längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure zum Sieden erhitzte, die Bildung von Aconitsäure beobachtet hat.

Die Entstehung der Aconitsäure durch Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Citronensäure beruht auf der Elimination eines Moleküles Wasser und lässt sich durch folgende zwei Gleichungen ausdrücken:



### Ueber die normale Valeriansäure;

von

A. Lieben und A. Rossi.

(Aus der Gazzetta chimica italiana, 1871. S. 239.)

Man erhält die normale Valeriansäure durch Kochen des normalen Butylecyanürs mit alkoholischer Kalilösung. Es ist zu diesem Zwecke nicht nöthig, das Butylecyanür vorerst rein darzustellen; man verfährt am Besten in fol-

gender Weise: Die Chlor-, Brom- oder Jodverbindung des Butyls, deren Darstellung wir in unserer Abhandlung über den Butylalkohol<sup>1)</sup> beschrieben haben, wird mit Cyankalium und Alkohol von 85 p.C. in Glasröhren eingeschmolzen und zwei Tage lang auf 100—110° erhitzt. Der Röhreninhalt wird hierauf bis zur Trockne abdestillirt, um das Kalisalz auszuscheiden, und das Destillat, welches aus einer alkoholischen Lösung des Butylecyanürs besteht, mit kaustischem Kali in einer Retorte mit aufwärts gerichteten Kühler so lange zum Sieden erhitzt, bis keine Ammoniakentwicklung mehr statt findet; schliesslich destillirt man den Alkohol, welcher stets den Geruch des Butylecyanürs behält, von dem valeriansauren Kali und überschüssigen Kali ab. Dieselbe Portion Alkohol verwendet man bei mehreren auf einander folgenden Darstellungen der Valeriansäure. Er enthält ausser Ammoniak auch geringe Mengen eines Gemisches von Mono-, Di- und Tributylamin, welche bei der Darstellung von grösseren Mengen Valeriansäure als secundäre Producte entstehen. Das trockene Gemenge von valeriansaurem und kohlen-saurem Kali wurde in Wasser gelöst und annähernd mit Schwefelsäure gesättigt; es setzte sich ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Kali ab. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit Schwefelsäure behandelt und schied die Valeriansäure als ölige Flüssigkeit aus, welche abgehoben wurde. Die wässrige Flüssigkeit, welche von der Valeriansäure getrennt worden war, gab bei der Destillation noch eine geringe Menge des Productes. Die vereinigten Mengen wurden mit etwas Wasser gewaschen und der Destillation unterworfen. Die ersten etwas feuchten Tropfen wurden gesondert aufgefangen, der Rest ergab ein reines Product, dessen Siedepunkt innerhalb der Grenzen von 1,5° schwankte.

Eine mehrfach destillirte Quantität des Productes von constantem Siedepunkte ergab die folgenden Re-

---

<sup>1)</sup> Gazzetta Chimica Italiana 1871, S. 193 ff.



### 360 Lieben u. Rossi: Ueb. d. normale Valeriansäure.

sultate, welche der Formel der Valeriansäure  $C_5H_{10}O_2$  entsprechen.

0,4148 Grm. gaben 0,8917 Grm.  $CO_2$  und 0,3598  $H_2O$ ; in Procenten:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	58,68	58,82
Wasserstoff	9,62	9,80
Sauerstoff	—	31,38

Der Geruch der normalen Valeriansäure ist dem der reinen Buttersäure viel ähnlicher als dem der gewöhnlichen Valeriansäure; auf  $16^\circ$  abgekühlt wurde sie nicht fest, aber etwas dicklich. Ein Cc. der Säure nimmt bei  $16^\circ$  etwa 0,1 Cc. Wasser auf; fügt man mehr Wasser hinzu, so bildet dieses eine Schichte, auf welcher die Säure schwimmt; wenn man aber 27 Cc. auf 1 Cc. Säure zugefügt hat, dann erhält man eine vollkommene Lösung. Das specifische Gewicht der normalen Valeriansäure bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur ist bei

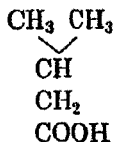
Temperatur	$0^\circ$	$20^\circ$	$40^\circ$	$99,8$
spec. Gewicht	0,9577;	0,9415;	0,9284;	0,9034.

Der Siedepunkt wurde bei einem Barometerstande von 736 Mm. (für  $0^\circ$ ) zu  $185^\circ$  gefunden. — Etwa 200 Grm. Valeriansäure, welche von einer anderen Bereitung stammten, und welche wir als rein annahmen, ohne sie analysirt zu haben, zeigte bei 736,8 Mm. Quecksilberhöhe — reducirt auf  $0^\circ$  — den Siedepunkt  $184^\circ$  (corrig.). Bekanntlich liegt der Siedepunkt der gewöhnlichen, durch Oxydation des optisch inactiven Amylalkohols dargestellten Valeriansäure bei  $175^\circ$ , und diese Säure soll mit der aus Baldrianwurzel gewonnenen identisch sein.

Die Constitution der gewöhnlichen Valeriansäure lässt sich einerseits aus den Versuchen Erlenmeyer's ableiten, welcher zeigte, dass die nämliche Säure sich bei der Zersetzung des Cyanürs des Gährungsbutylalkohols bilde, andererseits aus der von Frankland und Duppa ausgeführten Synthese der Isopropyllessigsäure, deren Eigenschaften völlig identisch mit denjenigen sind, welche die

## Lieben u. Rossi: Ueb. d. normale Valeriansäure. 361

aus dem inactiven Amylalkohol erhaltene Säure zeigt. Sie wird ausgesprochen durch die Formel:



Noch ist die Constitution der vom optisch wirksamen Alkohol herstammenden Säure nicht festgestellt; man weiss nur nach den Untersuchungen von Pedler (Ann. Chem. Pharm. 147, 246), dass sie den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt und bei 170° siedet.

Die hier beschriebene Valeriansäure ist ein neuer Körper und unterscheidet sich von der gewöhnlichen Säure deutlich durch den höheren Siedepunkt; zudem lässt auch ihre Darstellung keinen Zweifel, dass ihr die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  zukömmt.

Schneider behauptet (Zeitschr. Chem. 1869, S. 342), die normale Valeriansäure erhalten zu haben, indem er ein Gemisch von Aethyljodür und der  $\beta$ -Jodpropionsäure von Beilstein mit fein vertheiltem Silber behandelt habe; aber er giebt ihre Eigenschaften nicht an, sondern begnügt sich mit der allgemeinen Versicherung, sie scheine ihm in allen Stücken der gewöhnlichen Valeriansäure ähnlich zu sein; demnach würde diese Säure von der normalen, die wir beschrieben haben, verschieden sein.

Wir haben folgende Salze der Valeriansäure dargestellt, in der Absicht, die Vergleichspunkte dieser Säure mit ihren Isomeren zu vervielfachen.

Valeriansaures Natron, dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Natron, ist ein weisses, sehr lösliches Salz, welches wir nicht in Krystallen erhalten konnten. Die in der Wärme gesättigte Lösung wird durch Abkühlung gelatinös, so dass man das Gefäss umwenden kann, ohne dass der Inhalt herausfliesst.

Valeriansaurer Baryt wurde dargestellt, indem man anfänglich mit kohlensaurem Baryt und dann mit Barythydrat sättigte. Der Ueberschuss an Aetzbaryt wurde

## 362 Lieben u. Rossi: Ueb. d. normale Valeriansäure.

durch Kohlensäure entfernt. Dieses Salz ist in der Wärme bedeutend löslicher als in der Kälte, so dass die warm gesättigte Lösung bei der Abkühlung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche aus kleinen Blättchen besteht. Das durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur lufttrocken erhaltene Salz ist neutral und wasserfrei; bei  $110^{\circ}$  verliert es nicht an Gewicht.

0,8068 Grm. des bei  $110^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben durch Calcination 0,1783 Grm.  $\text{BaCO}_3$ , entsprechend 40,41 p.C. Barium. Die in gleicher Weise angestellte Analyse eines bei  $115^{\circ}$  getrockneten Salzes ergab 40,4 p.C.; die Rechnung erheischt für  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$  40,41 p.C. Barium.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab, dass bei  $10^{\circ}$  100 Theile der Lösung 16,906 Theile des Salzes enthalten.

Valeriansaurer Kalk, dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit Kalkmilch, bildet nach Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur kleine, glänzende, dem Barytsalze ähnliche Blättchen. Er enthält ein Molecül Krystallwasser, welches er bei  $100^{\circ}$  verliert. Das wasserfreie Salz zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Die Wasserbestimmung ergab 6,81 p.C., die Kalkbestimmung 15,42 p.C.; für die Formel  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  berechnen sich 6,92 p.C.  $\text{H}_2\text{O}$  und 15,30 p.C. Ca.

Die Lösung des valeriansauren Kalks verhält sich wie die des buttersauren Salzes: die kalt gesättigte Lösung setzt bei der Erwärmung zahlreiche krystallinische Blättchen ab, welche beim Erkalten sich wieder lösen. Andererseits liefert eine heiss gesättigte Lösung bei der Abkühlung einen beträchtlichen krystallinischen Niederschlag, welcher bei gewöhnlicher Temperatur sich grösstentheils wieder löst. Es scheint, dass der valeriansaure Kalk ein Minimum der Löslichkeit etwa bei  $70^{\circ}$  besitzt. Um diese Erscheinung besser zu beobachten und gleichzeitig unabhängig zu sein von einer etwa eintretenden Zersetzung der Lösung, wodurch ein Verlust an Valeriansäure durch Verdunsten entstehen konnte, haben wir eine heiss gesättigte und eine kalt gesättigte Lösung in Glasröhren eingeschlossen. Die heiss gesättigte Lösung ergab bei der

Abkühlung einen Salzniederschlag, welcher zwischen 70° und 80° am beträchtlichsten erschien und sich bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings etwas unvollständig, wiederum löste. Als dieselbe Röhre ein zweites Mal erhitzt wurde, entstand von Neuem ein Niederschlag, dessen Menge bei 100° sich verminderte; eine vollständige Lösung konnte man weder in der Kälte noch in der Wärme wieder erhalten. Dieselben Erscheinungen wurden bei der Röhre beobachtet, welche die kalt gesättigte Lösung enthielt: zwischen 60° und 80° entstand der reichlichste Absatz von Krystallen, welcher sich ebenso sehr bei weiterem Erhitzen als bei der Abkühlung verminderte, ohne jedoch im einen wie im anderen Falle gänzlich zu verschwinden. Vielleicht bildet sich beim Wiedererwärmen durch theilweises Zerfallen des neutralen Salzes ein wenig lösliches basisches Salz, welches sich, obwohl mit freier Säure in Berührung, nicht mehr in neutrales Salz verwandelt. Diese Erklärung ist um so wahrscheinlicher, als wir bei den neutralen Salzen der schweren Metalle eine starke Neigung, basische, wenig lösliche Salze zu bilden, beobachtet haben.

100 Theile der bei etwa 20° gesättigten Lösung enthalten 8,0809 Theile valeriansauren Kalk.

Valeriansaures Manganoxydul wurde durch Sättigen der freien Säure mit Manganoxydulhydrat erhalten. Die schwach rosenrothe Lösung wurde im leeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, die zuerst erhaltenen Krystalle ohne Anwendung höherer Temperatur umkrystallisirt, zwischen Papier abgepresst und hierauf analysirt.

Aus der Analyse ergaben sich 6,03 p.C. Wasser und 21,84 p.C. Mangan; die Formel  $Mn(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$  verlangt 6,54 p.C. Wasser und 21,4 p.C. Mangan.

Das valeriansaure Manganoxydul ist in der Kälte viel löslicher als in der Wärme; daher giebt eine in Kälte kaum gesättigte Lösung beim Erwärmen einen Niederschlag, welcher sich in der Kälte nicht wieder löst, wenn das Erwärmen längere Zeit fortgesetzt wurde (vielleicht

wegen Bildung basischen Salzes). Die Zersetzung beim Erwärmen tritt rasch ein, besonders bei verdünnten Lösungen, so dass sich diese in der Wärme nicht concentriren lassen und das basische Salz, welches zuerst sich absetzt, braun wird durch Uebergang in Manganoxyd.

Valeriansaures Kupferoxyd ist ein wenig lösliches Salz. Man stellt es dar, indem man schwefelsaures Kupfer mit valeriansaurem Natron zersetzt. Wir wuschen den blaugrünen Niederschlag des valeriansauren Kupferoxydes mehrmals mit kleinen Mengen Wassers, digerirten ihn hierauf mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und erhielten so einen Theil des Salzes gelöst. Die blaue Lösung wurde über Schwefelsäure im Vacuum zur Trockne gebracht; es bildeten sich kleine dunkelgrüne Krystalle, welche unter dem Mikroskope als gruppirte prismatische Nadeln erschienen. Das gepulverte Salz zeigte eine helle ins Blaue spielende Farbe. Es ist neutrales valeriansaures Kupferoxyd, wie aus der Analyse hervorging. Bei 100° verlor es kein Wasser. Die Untersuchung ergab 24 p.C. Cu; die Formel  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$  fordert 23,89 p.C.

Auch dieses Salz ist in der Kälte löslicher als in der Wärme, seine Lösungen trüben sich beim Erhitzen, wobei beständig etwas basisches Salz entsteht, welches in der Wärme sich nicht wieder löst. Verdampft man die Lösung in der Wärme, so erhält man einen Rückstand, der grossentheils aus einem himmelblauen basischen Salze besteht. Beim Kochen besonders der verdünnten Lösungen, oder beim Erwärmen der Lösungen des basischen Salzes schlägt sich leicht Kupferoxyd nieder, während Valeriansäure mit den Wasserdämpfen entweicht. Wir haben einige Ursache anzunehmen, dass das neutrale Kupfersalz schon beim Lösen in gewöhnlicher Temperatur eine theilweise Zersetzung erfährt, so dass etwas basisches Salz im Rückstande bleibt, während neben dem neutralen Salze auch freie Säure in die Lösung übergeht.

Valeriansaures Zinkoxyd wird durch Sättigen der freien Säure mit Zinkoxydhydrat und Verdunsten der Lösung im Vacuum dargestellt. Man erhält es auf diese Weise in

Form feiner, glänzender, durchscheinender Blättchen. Die zwischen Papier abgepressten und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle waren neutrales wasserfreies Salz und verloren bei 100° nicht an Gewicht. Die Analyse ergab 24,64 p.C. Zink; nach der Formel  $Zn(C_5H_9O_2)_2$  berechnen sich 24,4 p.C.

Die Lösung dieses Salzes trübt sich gleichfalls beim Erwärmen und der entstandene Niederschlag verschwindet grossentheils wieder beim Erkalten. 100 Theile bei 24° bis 25° gesättigter Lösung enthalten 2,54 Theile valeriansaures Zinkoxyd.

Bei Vergleichung der Salze der normalen Valeriansäure wie wir sie beschrieben haben, mit dem, was von den Salzen der gewöhnlichen Valeriansäure bekannt ist, ergeben sich bemerkenswerthe Unterschiede. So wird das Barytsalz der gewöhnlichen Valeriansäure von Einigen als unkrystallisirbar beschrieben, während Andere versichern, dass es mit zwei Moleculen Krystallwasser krystallisire; dagegen liefert der normale valeriansaure Baryt wasserfreie Krystalle. Zudem ist gewöhnliches valeriansaures Salz viel löslicher als das von uns erhaltene. Das gewöhnliche valeriansaure Kupfer wird von Trommsdorff als leicht löslich bezeichnet, während das normale Salz wenig löslich ist. Das Zinksalz der gewöhnlichen Säure, sei sie aus dem Amylalkohol, sei sie aus der Baldrianwurzel gewonnen, zersetzt sich nach Stalman bei 80°, was bei unserem Salze nicht eintritt, u. s. w. Wir legen jedoch auf diese Unterschiede nicht allzu grosses Gewicht, da uns die Angaben über die Salze der gewöhnlichen Valeriansäure einer Revision bedürftig scheinen. So findet sich für das Zinksalz eine Bemerkung, dass seine Lösung in der Wärme sich trübe, während uns wahrscheinlich dünkt, dass sowohl diese besondere Eigenthümlichkeit, welche wir bei den meisten Salzen der normalen Valeriansäure getroffen, als auch die Neigung, basische, wenig lösliche Salze zu bilden, sich bei den Salzen der gewöhnlichen Valeriansäure ebenso finden werde, wenn sie genauer untersucht werden: so ha-

ben wir für das Kalksalz der letzteren festgestellt, dass die kalt gesättigte Lösung in der Wärme einen Niederschlag giebt. Wir werden die Untersuchung über die Valeriansäure verschiedenen Ursprunges nicht fortsetzen, da Erlenmeyer, wie er uns mitgetheilt, mit der gleichen Aufgabe beschäftigt ist. Wir beschränken uns auf die Mittheilung, dass wir übereinstimmend mit den älteren Angaben von Dumas und Stas (Ann. chim. phys. [2] 73, 134) und Stalman (Ann. Chem. Pharm. 147, 130) mit der Säure aus Gährungsamylalkohol ein syrupartiges Barytsalz erhalten haben, welches auch nach langer Zeit nicht krystallisirte. Dieselbe Säure lieferte uns ein Kalksalz, dessen Lösung im Vacuum sich mit einer durchscheinenden colloidalen Haut bedeckte und erst dann in eine krystallinische Masse verwandelte, als es in Berührung mit Luft kam. Der Amylalkohol, welcher uns zur Darstellung der Säure diente, zeigte eine äusserst schwache Wirkung auf das polarisirte Licht. — Wir fügen noch eine Bemerkung an. Nach den neuesten Mittheilungen Erlenmeyer's (Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 900) giebt die Säure des inactiven Amylalkoholes ein leicht krystallisirendes Barytsalz, die des activen Alkohols dagegen ein syrupartiges. Vielleicht darf man daraus schliessen, dass eine geringe Menge der activen Säure genügend sei, die Krystallisation des Barytsalzes der inactiven Säure zu verhindern.

## Ueber eine Verbindung von Schwefelsäure mit Salpetersäure;

von

Rudolph Weber.

(Aus Pogg. Ann. 1871, 142, 602.)

Im Anschluss an meine Untersuchungen über die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle<sup>1)</sup> und über die

<sup>1)</sup> Dies Journ. 85, 423.

Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit chlorsalpetriger und mit salpetriger Säure<sup>1)</sup>), habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche die Herstellung von Verbindungen der Schwefelsäure mit Salpetersäure zum Gegenstande hatten.

Um eine solche Verbindung hervorzubringen, liess ich Schwefelsäureanhydrid auf trockne salpetersaure Salze einwirken. Die hierbei eintretende Reaction liess auf die Entstehung einer derartigen Verbindung schliessen; es gelang indessen nicht, dieselbe auf diesem Wege im isolirten Zustande darzustellen.

Es wurde versucht, die Verbindung dieser Säuren durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf möglichst concentrirte Salpetersäure hervorzubringen. Dieser Process hatte zwar nicht den Erfolg, dass eine wasserfreie Verbindung von Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten wurde, aber es entstand hierbei ein krystallisirter, im reinen Zustande darstellbarer Körper, welcher als eine Verbindung dieser Säuren vereinigt mit Schwefelsäurehydrat angesehen werden kann.

Zur Darstellung dieser Verbindung im isolirten, reinen Zustande habe ich folgenden Weg eingeschlagen: In einen Glaskolben, welcher concentrirteste, von nitrösen Dämpfen möglichst befreite Salpetersäure enthält, und welcher mit Eis oder mit Wasser gut gekühlt ist, leitet man langsam und vorsichtig Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure. Die Reaction findet unter starker Wärmeentwicklung statt, weshalb es nothwendig ist, die Dämpfe langsam zutreten zu lassen und den Kolben, in welchen der Hals der mit Nordhäuser Vitriolöl gefüllten Retorte mündet, öfter zu drehen. Wird diese Vorsicht verabsäumt, steigt die Temperatur zu sehr, so kann leicht eine partielle Zersetzung der entstandenen Verbindung und die Bildung anderer, von dem beabsichtigten Producte nicht trennbarer Körper eintreten. Wenn, wie beschrieben worden, verfahren ist, so zeigen sich an der Wandung des Kolbens nach

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 128, 333.



einiger Zeit Krystalle, welche von der Flüssigkeit wieder aufgelöst werden. Der Inhalt des Kolbens wird bald dickflüssig, ölarartig, und bei einer gewissen Concentration scheiden sich daraus Krystalle ab. Wird der Process dann unterbrochen und der Kolben nach sorgfältigem Verschlusse sich selbst überlassen, so sondern sich nach vollständigem Erkalten aus der syrupdicken Masse noch grössere Mengen von Krystallen ab; oft findet selbst ein Erstarren der ganzen Masse statt. Es ist nicht leicht, den geeigneten Zeitpunkt der Unterbrechung des Processes zu finden, weil die Ausscheidung der Krystalle erst nach mehreren Stunden erfolgt.

Die mit syrupdicker Mutterlauge durchtränkten Krystallmassen erstarren öfter vollständig, wenn sie behufs Trennung derselben auf einen Ziegelstein gebracht werden. Dieser Umstand erschwert in hohem Grade die Reindarstellung der Krystalle aus jenem Gemische. Ich fand es zweckmässig, den Process so zu leiten, dass zuerst eine nach dem Erkalten erstarrende Masse erhalten wird, dieselbe darauf mit einer geeigneten Menge etwas verdünnterer Salpetersäure unter gelinder Erwärmung aufzulösen, sodann die Krystallisation eintreten zu lassen. Die mit Flüssigkeit imbibirte Krystallmasse wird auf einem ausgetrockneten, porösen Ziegelsteine ausgebreitet, welcher über eine mit Schwefelsäure gefüllte Schale gelegt und mit einer Glasglocke luftdicht überdeckt wird. Nach einigen Tagen erscheinen die Krystalle trocken, glänzend; sie sind von der früher anhaftenden Säure befreit, und es zeigen die bei verschiedenen derartigen Operationen dargestellten Producte gleiche Zusammensetzung. Einen ähnlichen Weg habe ich seiner Zeit zur Reindarstellung der Bleikammerkrystalle eingeschlagen.

Die auf diese Weise dargestellten Krystalle sind farblos, trocken, aber im höchsten Grade zerfliesslich. Das Ablösen derselben von dem Steine (am besten mit einem Platinbleche auszuführen) und das Einbringen in Gefässe muss deshalb möglichst rasch ausgeführt werden. Sie lösen sich unter Erwärmung in Wasser auf. Jodkalium

bringt in der verdünnten Lösung derselben nur eine schwach gelbliche Färbung hervor, wenn bei der Bereitung des Präparats starke Erwärmung vermieden worden ist. Die Verbindung ist demnach bis auf Spuren frei von salpetriger Säure. Beim Erhitzen wird sie zersetzt; es entwickeln sich braune Dämpfe und es sublimirt ein fester Körper, welcher, in Jodkaliumlösung gebracht, grosse Mengen Jod abscheidet und sich wie die bekannte Verbindung von Schwefelsäureanhydrid mit salpetriger Säure verhält.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung dieser Substanz wurde deren Gehalt an Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser bestimmt. Die Abwägung erfolgte in Glasröhrchen mit eingeschliffenen Glasstöpseln und fand unter den bei der Analyse der Bleikammerkrystalle beobachteten Cautelen statt.

*Schwefelsäurebestimmung.* Abgewogene Mengen wurden in Wasser gelöst; aus der heissen Flüssigkeit wurde mit Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt, und es wurde der unter solchen Umständen mit anderen Barytsalzen behaftete Niederschlag nach erfolgtem Glühen in bekannter Weise durch Behandlung mit Wasser und verdünnter Säure von diesen Beistoffen befreit.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Substanz.	schwefels. Baryt	Schwefelsäure in Proc.
0,365	0,704	66,27 Proc.
1,534	2,960	66,26 „
1,365	2,630	66,22 „
1,333	2,566	66,14 „

*Salpetersäurebestimmung.* Es wurde zuerst das bekannte Titirverfahren ausgeführt, welches sich auf die Ermittlung der Menge des von der Salpetersäure an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoffs gründet. Eine abgewogene Menge aus Alkohol krystallisirten Eisenvitriols wurde in einem Kolben, welcher zuvor mit Kohlensäure gefüllt worden, in Wasser unter Zusatz entsprechender Mengen reiner Schwefelsäure gelöst; es wurde dann das Glasrohr mit der Substanz in den zuvor erkalteten Kolben gebracht, die

Zersetzung eingeleitet, und die Flüssigkeit behufs Entfernung des Stickoxydgases (unter Zuführung von Kohlensäure in den Luftraum des Kolbens) zum Sieden gebracht und bis zur Vollendung der Reaction erhitzt. Der Rest des nicht oxydirten Eisenoxydulsalzes wurde in bekannter Weise durch Titiren mit Chamäleon ermittelt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Substanz	Uebertragener Sauerstoff	Salpetersäure in p.C.
1,424	0,1449 = 10,16 Proc.	22,85 p.C.
1,439	0,1500 = 10,42 "	23,44 "
1,341	0,1410 = 10,51 "	23,64 "
1,204	0,1267 = 10,51 "	23,64 "
1,410	0,1484 = 10,52 "	23,65 "

Es wurde auch versucht, die Menge der Salpetersäure in Form von salpetersaurer Baryterde zu ermitteln, und es wurde zu diesem Zwecke die Auflösung einer gewogenen Menge der Substanz mit Barytwasser bis zur Uebersättigung versetzt, der Ueberschuss mit Kohlensäure präcipitirt und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Das hierbei erhaltene Barytsalz hatte vollkommen die Eigenschaften des salpetersauren Baryts; sein Gewicht war aber etwas geringer als erwartet werden musste, ein Umstand der darin seine Erklärung findet, dass der unlösliche Niederschlag von schwefel- und kohlensaurem Baryt einen Theil des salpetersauren Salzes zurückhält. Ich habe mich durch Gegenversuche mit gewogenen Mengen reinen salpetersauren Baryts, den ich unter gleichen Umständen wieder zu gewinnen versuchte, von dem Einflusse dieser Fehlerquelle überzeugt.

Sehr genaue Resultate ergab dagegen eine Reihe von Controlversuchen, welche den Zweck hatten, die Mengen des Baryts zu ermitteln, der zur Neutralisation beider Säuren erforderlich ist. Es wurde Barytwasser von bekanntem Gehalte zur Lösung der Krystalle gefügt und geprüft, ob die nach der Schwefelsäurebestimmung berechnete Menge von Baryt auch die Ausfällung der Schwefelsäure genau bewirkte, und wie viel Baryt nun noch nöthig war, um die Salpetersäure zu binden. Es ergab sich, wie

zu erwarten war, dass die berechnete Menge von Barytwasser die Ausfällung der Schwefelsäure bewirkte, und es wurde ermittelt, dass  $\frac{1}{4}$  dieser Menge dann zur Neutralisation der Salpetersäure noch erforderlich war, wie dieses aus folgenden Beobachtungen hervorgeht:

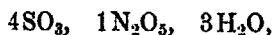
Substanz	Barytwasser zur Fällung der Schwefelsäure	Barytwasser zur Neutralisation der Salpetersäure
1,196	92,0 <sup>ccm</sup>	23,0 <sup>ccm</sup>
1,384	108,5 „	26,6 „
0,893	89,0 „	17,0 „

Die Zahlen der zweiten und dritten Reihe verhalten sich wie 4 : 1. Demnach sind die beiden Säuren in dem Aequivalentverhältnisse 4:1 in der Verbindung enthalten.

*Wasserbestimmung.* Bei der directen Ermittlung des Wassergehaltes dieser Verbindung waren mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden. Es wurde versucht, das Wasser durch Erwärmen des Gemisches der Substanz mit trockenem, geglühten (kohlenstofffreien) Bleioxyd zu bestimmen, hierbei aber bemerkt, dass die trockne Substanz beim Erwärmen mit diesem Oxyde unter Entbindung brauner Dämpfe sich zersetzt. Uebereinstimmende Resultate wurden auf folgendem Wege erhalten: Eine gewogene Menge der Substanz wurde in einem Reagenzglas unter Abkühlung mit wenig Wasser aufgelöst. In diese Lösung wurde trocknes Bleioxyd nach und nach eingetragen, darauf wurde das Glas in ein Luftbad gebracht, daselbst anfangs gelinde, dann auf etwa 200° so lange erhitzt, bis das Gewicht constant blieb. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

Substanz	Gewichtsverlust	Wasser in p.C.
1,172	0,1285	10,96 p.C.
1,0775	0,123	11,41 „
1,019	0,116	11,38 „

Nach dem Resultate der Analyse entsprechen die Mengen der Bestandtheile dieser Verbindung der empirischen Formel:



### 372 Weber: Verb. v. Schwefelsäure m. Salpetersäure.

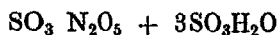
wie solches eine Vergleichung der unter dieser Annahme berechneten Mengen der Bestandtheile und der durchschnittlichen Versuchsergebnisse ergibt:

	ermittelt	nach d. Formel berechnet
Schwefelsäure	66,22	66,40
Salpetersäure	23,44	22,41
Wasser	11,25	11,19
	<hr/> 100,91	<hr/> 100,00

Die Differenz zwischen dem berechneten und dem durch das beschriebene Verfahren ermittelten Gehalte an Salpetersäure dürfte zum Theil darin beruhen, dass zur Stellung des Chamäleon-Titers ein recht weicher, reiner Eisendraht mir leider nicht zur Verfügung stand.

Die Existenz dieser Verbindung setzt ausser Zweifel, dass die stärksten Säuren mit einander verbindbar sind; sie zählt zu den vielen anderen Thatsachen, welche die Annahme als unhaltbar erwiesen haben, dass Körper von ähnlichen Fundamenteigenschaften nur in verhältnissmässig wenigen Fällen mit einander sich vereinigen sollen. Wie dieser Fall erweist, dürfte es vielmehr nur darauf ankommen, die für eine Vereinigung derartiger Körper günstigen Bedingungen herbeizuführen. Der hier betretene Weg wird voraussichtlich sich auch für die Herstellung anderer Combinationen dieser Gattung eignen; ich bin damit beschäftigt, ähnliche Verbindungen der Schwefelsäure etc. zu erzeugen.

Ueber die Constitution dieser Verbindung lassen sich mancherlei Ansichten geltend machen und verschiedene Hypothesen aufstellen. Dieser Körper kann als eine Vereinigung zweier binärer Verbindungen betrachtet werden, als eine Verbindung der Combination der Anhydride von Schwefel- und Salpetersäure mit Schwefelsäurehydrat. Diese Combination wird durch die Formel:

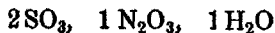


ausgedrückt.

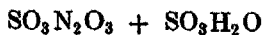
Für die Annahme, dass darin Salpetersäure enthalten, spricht der Umstand, dass aus der Auflösung derselben in

Wasser salpetersaure Salze erhalten werden können, dass die Substanz in der Wärme sich leicht unter Bildung von salpetrigen Verbindungen zersetzt.

Bezüglich ihrer Constitution hat diese Verbindung Aehnlichkeit mit den Bleikammerkrystallen, deren Zusammensetzung nach meiner Analyse<sup>1)</sup> durch die empirische Formel:



ausgedrückt wird. Auch diese Verbindung enthält zwei Säuren und Wasser; sie kann als eine Verbindung der Anhydride von Schwefel- und salpetriger Säure, mit Schwefelsäurehydrat, der Formel:



entsprechend, angesehen werden.

---

## Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen von Ilmenium und Niobium, sowie über die Zusammensetzung der Niobmineralien;<sup>2)</sup>

von

R. Hermann.

Ein sehr störender Umstand bei den Untersuchungen über Ilmenium und Niobium ist die Schwierigkeit, sich das zur Darstellung dieser Substanzen erforderliche Material in ausreichender Quantität zu verschaffen. Ich war daher sehr erfreut, als Herr Dr. Schuchardt in Görllitz die Güte hatte, mir acht Unzen eines Mineralpulvers abzulassen, welches er unter der Bezeichnung: Tantalit von Haddam erhalten hatte. Da sich aber an diesem Orte kein Tantalit vorfindet, wohl aber Columbit und Ferroilmenit, so war es wahrscheinlich, dass obiges Pulver aus einem Gemenge dieser beiden Mineralien bestehen dürfte. Diese

<sup>1)</sup> Dies Journ. 85, 423.

<sup>2)</sup> In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte. (D. Red.)

374 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Vermuthung hat sich auch bei der Analyse vollkommen bestätigt, denn die daraus abgeschiedenen Metallsäuren waren nach der Formel  $\text{H}\ddot{\text{R}}_2$  zusammengesetzt. Jenes Mineralpulver bestand daher aus gleichen Theilen Columbit und Ferroilmenit.

Nachstehend werde ich das Verfahren mittheilen, welches befolgt wurde, um aus diesem Materiale die Säuren von Niobium und Ilmenium im reinen Zustande abzuscheiden. Ausserdem werde ich einige neue Verbindungen dieser Substanzen beschreiben und zuletzt die bisher erhaltenen Resultate über die Zusammensetzung der Verbindungen von Niobium und Ilmenium und der Niobmineralien zusammenstellen.

Hoffentlich werden diese neuen Untersuchungen dazu beitragen, die Existenz des Ilmeniums zu beweisen und die Ansichten über die chemische Constitution der Niobverbindungen zu berichtigen.

### I. Darstellung von $\text{Nb Nb}_2$ und $\text{Il Il}_2$ aus einem Gemenge von Columbit und Ferroilmenit von Haddam.

Dieses pulverförmige Gemenge hatte eine bräunlich schwarze Farbe und ein spec. Gw. von 5,20.

Es wurde mit seiner sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali in glühenden Fluss gebracht, wobei es sich vollständig zersetzte.

Die Schmelze wurde mit heissem Wasser behandelt, die Metallsäuren gut ausgewaschen, hierauf zuerst mit Schwefelammonium und zuletzt mit schwacher Salzsäure digerirt und bei der Temperatur des Zimmers getrocknet. Die lufttrocknen Metallsäuren wurden in Flusssäure gelöst, die filtrirte Lösung mit soviel Wasser verdünnt, dass auf 1 Theil Kalium-Metallfluorid 40 Theile Wasser kommen, und mit der erforderlichen Menge Fluorkalium versetzt.

Dabei schied sich Kalium-Tantalfluorid in kleinen prismatischen Krystallen ab.

Die darin enthaltene Tantsäure betrug 32,39 p.C. vom Gewichte der wasserfreien Metallsäuren.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 375

Die von dem Kalium-Tantalfluoride abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und vollständig auskrystallisirt.

Man erhielt dabei 3 Unzen Fluorid in der Form des von Marignac beschriebenen blättrigen Kalium-Niobfluorids.

Aus der Mutterlauge, die überschüssiges Metallfluorid und freie Flusssäure enthielt, krystallisirte zuletzt ein Kalium-Metallfluorid in hexagonalen Prismen. Seine Menge betrug 354 Gran.

Diese Fluoride wurden vorläufig näher untersucht, später einer fractionirten Krystallisation unterworfen und durch Darstellung von Natronsalzen zerlegt.

### 1) Zusammensetzung des blättrigen Kalium-Metallfluorids.

Dasselbe wurde nochmals in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei zarter, perlmutterglänzender Blättchen, die bei der Temperatur des Zimmers getrocknet wurden.

Bei der Analyse gaben 100 Theile:

Metallsäuren	44,50
Schwefelsaures Kali	55,60 = 24,91 Kalium.
Fluor	33,60
Wasser	6,00

Da 24,91 Kalium 11,93 Fluor entsprechen, so bleiben 21,07 Fluor für die Metallfluoride. 11,93 verhalten sich aber zu 21,07 wie 1 : 1,76, also nahe wie 1 : 1,75.

Auf 4 Atome Kaliumfluorid kommt daher eine Menge von Metallfluorid, welche 7 Atome Fluor enthält. Ein solches Fluorid entspricht daher der Formel:



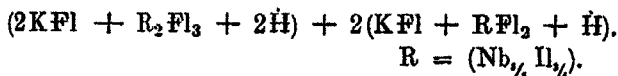
Ausserdem entsprechen 21,07 Fluor 9,01 Sauerstoff. 44,50 Metallsäuren enthalten daher 35,49 Metall und 9,01 Sauerstoff.

Endlich wurde noch durch fractionirte Krystallisationen der Kalium-Metallfluoride und der daraus dargestellten Natronsalze gefunden, dass in obigem blättrigen Ka-



376 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Ilium-Metallfluoride auf 2 Atome Ilmenium 3 Atome Niobium enthalten waren.

Die Formel dieses blättrigen Kalium-Niob-Ilmenfluorids ist daher:



Diese Formel giebt:

	Berechnet.	Gefunden.
$4(\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}})$	2759,6 <sup>1)</sup>	35,68
4K —	1955,2	25,27
11Fl —	2571,8	33,24
4H —	450,0	5,81
	<hr/> 7736,0	<hr/> 100,00
		<hr/> 100,00

## 2) Ueber die Zusammensetzung des hexagonalen Kalium-Metallfluorids.

Wie schon erwähnt, krystallisirten aus der Mutterlauge der Lösung, aus der sich das blättrige Kalium-Metallfluorid abgesetzt hatte, noch 354 Gran einer Verbindung, die sich durch eine ganz verschiedene Krystallform auszeichnete. Diese Krystalle bildeten nämlich gleichwinkelige sechsseitige Prismen mit einer geraden Endfläche. Bei der Analyse derselben wurden für 100 Theile erhalten:

Metallsäuren	49,07
Schwefelsaures Kali	50,00 = 22,44 Kalium
Fluor	35,65
Wasser	2,62.

Da das Fluor des Fluorkaliums 12,77 beträgt, so bleiben 22,88 Fluor für die Metallfluoride und diese Menge entspricht 9,78 Sauerstoff. Zieht man diese von 49,07 Metallsäure ab, so bleiben 39,29 Metall. Da ausserdem in dieser Verbindung 22,44 Kalium und 39,29 Metall enthalten sind, so kommen auf 1 At. Kalium 856,1 Metall, oder auf 4 Atome Kalium 5 At. Metall.

Das At.-Gw. des Metalls beträgt daher:

$$\frac{4 \cdot 856,1}{5} = 684,5.$$

<sup>1)</sup> 0 = 100.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 377

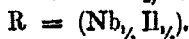
Ein solches Metallgemisch besteht daher aus gleichen Atomen Niobium und Ilmenium, denn

$$\left( \frac{713,6 + 654,5}{2} \right) = 684.$$

Wir hätten daher als Zusammensetzung des hexagonalen Kalium-Niob-Ilmenfluorids gefunden:

(Nb <sub>1/2</sub> , Il <sub>1/2</sub> )	39,29
Kalium	22,44
Fluor	35,65
Wasser	2,62

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:



Diese Formel giebt:

	Berechnet.	Gefunden.
5(Nb <sub>1/2</sub> , Il <sub>1/2</sub> )	39,58	39,29
4K	22,62	22,44
13Fl	35,18	35,65
2Fl	2,62	2,62
8639,4	100,00	100,00

Das hexagonale Kalium-Metallfluorid kann daher betrachtet werden, als blättriges Kalium-Metallfluorid, in welchem 2 Atome Wasser durch RFl<sub>2</sub> verdrängt wurden.

Mit dieser Ansicht stimmt auch die Entstehung und das Verhalten dieser Verbindung überein.

Das hexagonale Fluorid scheidet sich nämlich aus einer concentrirten Lösung des blättrigen Fluorids ab, wenn man zu einer solchen Lösung überschüssiges Metallfluorid und freie Flusssäure setzt.

Beim Lösen des hexagonalen Fluorids in reinem Wasser und Krystallisiren wird es wieder zerlegt. Es bildet sich jetzt wieder ein blättriges Fluorid, während das überschüssige Metallfluorid in Lösung bleibt. Beim Erhitzen entwickelt das hexagonale Fluorid Flusssäure und es bleibt ein Salz, das beim Lösen in Wasser eine trübe Flüssigkeit giebt, von ausgeschiedenem basischen Metallfluoride.

3) Ueber Scheidung der Säuren von Niobium und Ilmenium durch fractionirte Krystallisationen ihrer Kalium-Fluoride und Darstellung ihrer Natronsalze.

Unterwirft man ein Gemenge von Kalium-Niob- und Kalium-Ilmenfluoriden bei Gegenwart von freier Flusssäure einer fractionirten Krystallisation, so bestehen die Krystalle, welche sich zuerst abscheiden, vorzugsweise aus Kalium-Niobfluoriden, während sich die Kalium-Ilmenfluoride in der sauren Mutterlauge concentriren.

Löst man dagegen ein Gemenge von Kalium-Niob- und Kalium-Ilmenfluoriden in ihrer 10fachen Menge von reinem heissen Wasser und lässt man diese Lösung bis 10° erkalten, so bestehen die sich hierbei abscheidenden Krystalle vorzugsweise aus Kalium-Ilmenfluoriden, während die Kalium-Niobfluoride in Lösung bleiben.

Aus vorstehendem Verhalten folgt für die Praxis folgendes Verfahren zur Scheidung der Kalium-Ilmenfluoride von den Kalium-Niobfluoriden.

Man unterwerfe sie zuerst einer fractionirten Krystallisation aus stark saurer Lösung und sammle dabei die zuerst erhaltenen, vorzugsweise aus Kalium-Niobfluoriden bestehenden, und die zuletzt erhaltenen, vorzugsweise aus Kalium-Ilmenfluoriden bestehenden Krystalle besonders.

Diese Salze löse man in ihrer 10fachen Menge heissem Wasser und lasse bis 10° erkalten.

Dabei scheidet sich ungefähr die Hälfte der gelösten Fluoride ab.

Dieselben werden bei Anwendung der Fluoride, die vorzugsweise Kalium-Ilmenfluoride enthielten, aus Kalium-Ilmenfluoriden bestehen, während die noch beigemengt gewesenen Kalium-Niobfluoride vollständig in einer Lösung  $\alpha$  bleiben.

Auf gleiche Weise werden auch die Fluoride behandelt, die vorzugsweise Niobium enthielten. Dabei scheiden sich die noch beigemengten Kalium-Ilmenfluoride in Kry-

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 379

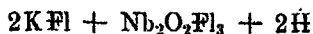
stallen *b* ab, während die Kalium-Niobfluoride gelöst bleiben und durch Eindampfen erhalten werden können.

Die in der Lösung *a* und in den Krystallen *b* enthaltenen gemengten Fluoride werden einer weiteren Reinigung unterworfen, die auf denselben Principien beruht.

Wie kann man aber die Reinheit der Kalium-Niob- und Kalium-Ilmenfluoride erkennen?

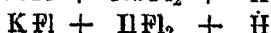
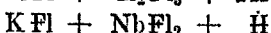
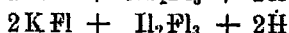
Die Beantwortung dieser Frage ist wichtig, denn die grosse äussere Aehnlichkeit und die Gleichheit der Form dieser Verbindungen war der hauptsächlichste Grund der so fest gewurzeltten irrigen Ansicht über ihre wahre Natur.

Nach meinen Beobachtungen giebt es nämlich nicht blos eine Art, sondern vier verschiedene Arten von blättrigen Kalium-Metallfluoriden, die von Marignac alle unter der Bezeichnung



zusammengefasst werden.

Diese Verbindungen sind:



Alle diese Verbindungen können äusserlich nicht unterschieden werden. Auch können sie ohne Formveränderung in den verschiedensten Proportionen zusammen krystallisiren.

Dagegen haben sie in Folge der Verschiedenheit der Atomgewichte von Niobium und Ilmenium und in Folge ihres verschiedenen Gehaltes an Fluor eine schwankende Zusammensetzung. Da sich aber die Elemente dieser Verbindungen mit grosser Schärfe bestimmen lassen, so kann man aus der Proportion von Kalium und Metallsäure das Atomgewicht der letzteren berechnen und daraus ihre Zusammensetzung ableiten.

Ein anderes Mittel, um zu erkennen, ob man es mit Fluoriden von Niobium oder Ilmenium zu thun habe, besteht darin, sie in krystallisirte Natronsalze umzuwandeln.

## 380 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Um diese darzustellen, löse man die Fluoride in heissem Wasser, setze zu der Lösung das gleiche Gewicht der Fluoride Natronhydrat ( $\text{NaH}$ ) und so viel kochendes Wasser als nöthig ist, um eine klare Lösung zu bilden.

Beim Erkalten dieser Lösungen setzen sich dann die Natronsalze in deutlichen Krystallen ab.

Die Natronsalze der Säuren des Niobiums bilden theils einzelne, theils büschelförmig gruppirte vierseitige prismatische Krystalle, mit Glasglanz. Sie sind durchsichtig und werden beim Liegen an der Luft nicht trübe.

Die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums bilden blättrige Aggregate hexagonaler Tafeln, die an der Luft leicht trübe werden.

Ein drittes Mittel, um zu erkennen, ob man Säuren von Niobium oder Ilmenium vor sich habe, besteht in Löthrohr-Proben.

Die Säuren des Niobiums geben mit Phosphorsalz in der innern Flamme ein schön blaues Glas, das auch nach der Abkühlung seine blaue Farbe beibehält.

Die Säuren des Ilmeniums geben rothbraune Gläser.

Gemenge der Säuren von Niobium und Ilmenium geben nelkenbraune Gläser. Ist der Gehalt von Säuren des Niobiums bedeutend überwiegend, so erhält man Gläser, die blau gefärbt erscheinen, so lange sie noch heiss sind, die aber bei der Abkühlung braun werden.

Endlich besitzen wir noch an der Zinnprobe ein werthvolles Mittel, um ilmenige und niobige Säure einerseits und Unterniobsäure und Unterilmensäure andererseits zu unterscheiden.

Um die Zinnprobe anzustellen, verfähre man wie folgt.

4 Gran der metallischen Säure werden in Hydrat verwandelt und dasselbe in noch feuchtem Zustande mit 240 Gran Salzsäure von 1,20 spec. Gw. und 10 Gran Zinnfolie in einem kleinen Glaskolben bis zum Kochen erhitzt. Sobald sich das Zinn fast vollständig gelöst hat, setze man zu der Auflösung eine Unze Wasser und filtrire rasch. Dabei finden folgende Erscheinungen statt.

Niobige und ilmenige Säure geben blaue Lösungen,

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 381

die blau gefärbt durchs Filter gehen und ihre blaue Farbe beim Stehen an der Luft lange beibehalten. Nach und nach wird die Färbung heller und verschwindet zuletzt ganz, ohne dass dabei ein Uebergang in grün oder braun zu bemerken wäre.

Unterniobsäure giebt eine blaue Lösung, die blau gefärbt durchs Filter geht, beim Stehen an der Luft aber schnell grün wird.

Unterilmensäure giebt eine blaue Lösung, die beim Filtriren ihre blaue Färbung verliert und rothbraun wird.

### 4) Zusammensetzung der im Schuchardt'schen Mineralpulver enthaltenen Metallsäuren.

Die oben erhaltenen 3 Unzen blättriges und 354 Gran hexagonales Kalium-Metallfluorid wurden auf die vorstehend angegebene Weise in Natronsalze umgewandelt.

Man erhielt dabei 608 Gran prismatisches Natronsalz der Säuren des Niobiums mit 395 Gran  $\text{NbNb}_2$  und 476 Gran blättriges Natronsalz der Säuren des Ilmeniums mit 280 Gran  $\text{HIl}_2$ .

Die in dem Schuchardt'schen Mineralpulver enthaltenen Metallsäuren bestanden daher in 100 Theilen aus:

Tantalsäure	32,39
$\text{NbNb}_2$	39,50
$\text{HIl}_2$	28,00
	<hr/>
	99,89

### 5) Ueber die Zusammensetzung der vorstehend erhaltenen Natronsalze von $\text{NbNb}_2$ und $\text{HIl}_2$ .

Diese Natronsalze wurden jetzt näher untersucht. Ihr Wassergehalt wurde bestimmt, indem abgewogene Mengen derselben in einer kleinen Glaskugel in einem Strome von Luft erhitzt wurden, die zuvor über Kalihydrat geleitet worden war und daher keine Kohlensäure enthalten konnte.

Die entwässerten Salze wurden mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zum klaren Fluss gebracht, die Schmelze in Wasser gelöst, die Metallsäuren durch Ammoniak gefällt und stark geglüht.

Der Natrongehalt wurde aus dem Verluste gefunden.

## 382 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

### 1) Natronsalz der Säuren des Niobiums.

Dasselbe war in glänzenden 4seitigen Prismen krystallisiert. Es bestand aus:

Nb Nb <sub>2</sub>	63,20
Natron	14,18
Wasser	22,62
	100,00

Eine solche Verbindung entspricht der Formel:



Diese Formel giebt:

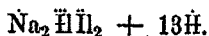
	Berechnet.	Gefunden.
Nb Nb <sub>2</sub>	3554,4	63,79
2 Na	781,8	14,02
11 H	1237,5	22,19
	5573,7	100,00

### 2) Natronsalz der Säuren des Ilniums.

Dasselbe war in blättrigen Aggregaten hexagonaler Tafeln krystallisiert, die an der Luft rasch trübe wurden. 100 Theile gaben:

Il Il <sub>2</sub>	58,97
Natron	14,46
Wasser	26,57
	100,00

Seine Zusammensetzung entspricht daher der Formel:



Diese Formel giebt:

	Berechnet.	Gefunden.
Il Il <sub>2</sub>	3318,0	59,66
2 Na	781,8	14,05
13 H	1462,5	26,29
	5562,3	100,00

Die aus diesen Natronsalzen abgeschiedenen Metallsäuren zeigten folgendes Verhalten:

Nb Nb<sub>2</sub> bildete graue Stücke mit glattem Bruche und starkem, demantähnlichen Glanze.

Ihr spec. Gw. betrug 5,12.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 383

Mit Phosphorsalz entstand ein rein blaues Glas, das auch bei der Abkühlung seine blaue Farbe beibehielt.

Bei der Zinnprobe gab die Säure eine dunkelblaue Lösung, die nach dem Filtriren und Verdünnen mit Wasser sogleich grün wurde.

$\ddot{H}\ddot{I}l_2$  hatte dieselbe äussere Beschaffenheit wie  $\ddot{N}b\ddot{N}b_2$ .

Ihr spec. Gw. war aber viel niedriger, nämlich nur 4,22.

Vor dem Löthrohre gab  $\ddot{H}\ddot{I}l_2$  mit Phosphorsalz in der innern Flamme ein rothbraunes Glas, das nicht blau geblasen werden konnte.

Bei der Zinnprobe bildete  $\ddot{H}\ddot{I}l_2$  eine blaue Lösung, die beim Filtriren und Verdünnen mit Wasser sogleich rothbraun wurde.

## II. Untersuchungen über Niobium und seine Verbindungen.

### 1) Atomgewicht des Niobiums.

Das Atomgewicht des Niobiums wurde von Marignac, H. Rose und mir bestimmt.

Marignac fand das At.-Gw. der aus Columbite abgetrennten Niobsäure zu 266—268 und hält letztere Zahl für die richtigere. Daraus berechnet Marignac, unter der Voraussetzung, dass die Niobsäure nach der Formel  $Nb_2O_5$  zusammengesetzt sei, das Atomgewicht des Niobiums zu  $\frac{268 - 80}{2} = 94,0$ .

Nimmt man dagegen an, dass die im Columbite enthaltene Metallsäure nach dem Typus  $\ddot{H}$  zusammengesetzt sei, so berechnet sich das Atomgewicht des Metalls zu  $\frac{268 - 48}{2} = 110,0$ ; oder bei der Annahme von Sauerstoff = 100 zu  $(110 \cdot 6,25) = 687,5$ .

Dazu muss aber bemerkt werden, dass vorstehendes At.-Gw. nicht das des reinen Niobiums ist. Bei der Berechnung von Marignac's sehr sorgfältigen Analysen des gelben Niobchlorids und verschiedener Kalium-Metallfluor-



384 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die  
 ride ergibt sich klar, dass Marignac in einigen Fällen  
 Verbindungen von fast reinem Niobium oder Ilmenium, in  
 den meisten Fällen aber Verbindungen von Gemengen  
 beider Metalle vor sich hatte. Wir finden nämlich folgende  
 Zahlen als Atomgewichte der in diesen Verbindungen ent-  
 haltenen Metalle:

Gelbes Chlorid = 708,4;	also nahe gleich (Nb) = 713,6.
Würf. Fluorid = 697,6	
Triklinoödr. Fl. = 690,6	„ „ „ (Nb <sub>1/2</sub> , Il <sub>1/2</sub> ) = 690,6.
Blättr. Fluorid = 687,5	
Nadelförm. Fl. = 684,7	„ „ „ (Nb <sub>1/2</sub> , Il <sub>1/2</sub> ) = 684,1.
Hexagon. Fluor. = 661,3	„ „ „ (Il) = 654,7.

H. Rose bestimmte das At.-Gw. des Niobiums aus dem gelben Chloride und fand dasselbe, bei der Annahme, dass es nach der Formel NbCl<sub>2</sub> zusammengesetzt sei, zu 610,25. Diese Zahl ist aber nicht richtig, weil das gelbe Niobchlorid nach der Formel NbCl<sub>3</sub> zusammengesetzt ist und weil dem von H. Rose untersuchten gelben Chloride viel Tantalchlorid beigemischt war.

Eine mit dem von mir gefundenen At.-Gw. des reinen Niobiums sehr nahe übereinstimmende Zahl ergibt sich aber aus H. Rose's zahlreichen Analysen des weissen niobigen Chlorids, unter der Voraussetzung, dass dieses nach der Formel Nb<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> zusammengesetzt sei.

H. Rose verwandte auf die Darstellung dieses Präparats grosse Sorgfalt und unterwarf das weisse Chlorid einer mehr als zwanzigmaligen Umarbeitung, um es so viel als möglich von einer Substanz zu befreien, welche ein viel flüchtigeres Chlorid bildete, und die H. Rose anfänglich für das Chlorid eines neuen Metalls, des Pelopiums, hielt. Dieses gelbe Chlorid war aber offenbar ein Gemenge von gelbem Tantalchlorid und von Ilmenchlorid. Die Gegenwart des Tantals beweist das hohe spec. Gw. der Pelopsäure und die Gegenwart des Ilmeniums die braune Färbung, welche die Pelopsäure dem Phosphorsalze ertheilte.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 385

Durch das oben angegebene mühsame Verfahren gelang es jedoch H. Rose ein weisses niobiges Chlorid und daraus niobige Säure darzustellen, welche in allen ihren Eigenschaften genau mit der von mir dargestellten reinen niobigen Säure übereinstimmte.

Als Mittel von zehn Analysen des niobigen Chlorids erhielt H. Rose aus 100 Theilen:

Niobige Säure	61,83
Chlor	48,21.

Das weisse niobige Chlorid bestand daher aus:

Niobium	51,79
Chlor	48,21
	<hr/>
	100,00

Hiernach beträgt das At.-Gw. des Niobiums, bei der Annahme, dass das weisse Chlorid nach der Formel  $Nb_2Cl_3$  zusammengesetzt sei, 714,28.

Ich habe das At.-Gw. des Niobiums mit sehr reinem, aus Columbit von Bodenmais dargestellten blättrigen Kalium-Niobfluorid bestimmt.

100 Theile desselben gaben:

	a.	b.	Mittel.
Niobige Säure	45,14	44,46	44,780
Kalium	25,34	25,35	25,345
Fluor	30,49	30,18	30,335

Da dieses Fluorid nach der Formel



zusammengesetzt ist, so beträgt das At.-Gw. der niobigen Säure, nach Kalium berechnet, 1727,2 und das At.-Gw.

des Niobiums ist  $\frac{1727,2 - 300}{2} = 713,6$ .

Diese Zahl ist also fast identisch mit der aus H. Rose's Analysen des weissen niobigen Chlorids gefundenen Zahl von 714,28 und kommt auch sehr nahe der aus den Marnignac'schen Analysen des gelben Niobchlorids berechneten Zahl von 708,4.

2) Ueber Niobium, sein spec. Gewicht und  
Atom-Volum.

Ueber Darstellung und Eigenschaften von Niobium besitzen wir Angaben von H. Rose, Marignac und Delafontaine.

H. Rose beschreibt das Niobium als ein schwarzes Pulver mit dem spec. Gewichte von 6,27—6,67.

Beim Erhitzen an der Luft nahmen 100 Theile Niobium 20,60 Theile Sauerstoff auf.

Nach Marignac bildet das Niobium ein dunkelgraues Pulver. Sein spec. Gw. betrug 6,0—6,6.

Beim Erhitzen an der Luft nahmen 100 Theile Niobium 35—38 Theile Sauerstoff auf und bildeten ausserdem Wasser, welches 0,90—1,26 Theile Wasserstoff enthielt.

Da diese Angaben von H. Rose und Marignac nicht übereinstimmen, so habe ich ebenfalls versucht, Niobium darzustellen.

96 Gran  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wurden in überschüssiger Flusssäure gelöst, mit der nöthigen Menge Fluorkalium versetzt und zur Trockne verdampft. Das saure Kalium-Niobfluorid wurde mit seinem gleichen Gewichte Chlorkalium versetzt und geschmolzen.

Diese geschmolzene Masse wurde fein zerrieben und durch 120 Gran Natrium in einem kleinen Tiegel aus Schmiedeeisen unter einer Decke von Chlorkalium reducirt.

Dabei entstand eine schwarze Salzmasse, die noch viel überschüssiges Natron enthielt. Sie wurde in kleine Stücke zerschlagen und in kleinen Portionen in Wasser geworfen.

Dabei lösten sich die Salze und es schied sich ein schwarzes Pulver ab. Dasselbe wurde abwechselnd mit schwacher Natronlauge und reinem Wasser so lange ausgekocht, als sich noch niobigsaures Natron löste.

Dabei blieb das Niobium in der Form eines schwarzen Pulvers ungelöst, welches über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet wurde.

Das so dargestellte Niobium kam beim Erhitzen an der Luft zum Glühen und verbrannte, unter Bildung einer

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 387

wenig leuchtenden Flamme, zu niobiger Säure und Wasser.

10,80 Theile wurden in einer kleinen Glaskugel in einem Strome trockner Luft erhitzt und das gebildete Wasser durch Chlorcalcium condensirt.

Dabei erhöhte sich das Gewicht des Niobiums um 1,89 Theile und das Gewicht des Wassers betrug 0,70 Theile, mit 0,077 Theilen Wasserstoff.

$10,800 - 0,077 = 10,523$  Theile wasserstoffreies Niobium hatten daher  $1,890 + 0,077$  Theile Sauerstoff aufgenommen und 12,49 Theile niobige Säure gebildet.

Diese 12,49 Theile niobige Säure enthielten noch eine geringe Menge Metall, welches der Oxydation entgangen war. Man schmolz sie daher mit saurem schwefelsaurem Kali.

Nach dem Behandeln der Salzmasse mit kochendem Wasser blieb niobige Säure ungelöst, welche nach dem Glühen 12,68 Theile wog.

Das schwarze Pulver bestand daher aus:

Niobium	10,523
Wasserstoff	0,077
	<u>10,600.</u>

Mithin in 100 Theilen aus:

Niobium	99,274
Wasserstoff	0,726
	<u>100,000.</u>

Die metallische Säure dagegen bestand aus:

Niobium	10,523
Sauerstoff	2,157
	<u>12,680.</u>

Oder in 100 Theilen aus:

Niobium	82,99
Sauerstoff	10,01
	<u>100,00.</u>

Diese Zusammensetzung entspricht der niobigen Säure  $Nb_2O_3$ .

Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung ist nämlich:

388 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

	Ber.	H. Rose.	Nach m. Vers.
2Nb =	1427,2	82,64	82,99
3O =	300,0	17,36	17,08
	<u>1727,2</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Was das spec. Gewicht des Niobiums anbelangt, so kann man es nach den Bestimmungen von H. Rose und Marnignac zu 6,60 annehmen.

Das Atomvolum des Niobiums würde dann  $\frac{719,6}{6,6} = 108,1$  betragen und mit dem des Ilmeniums von 109,6 nahe übereinstimmen.

Aber noch besteht eine grosse Differenz in den Angaben über die Menge von Sauerstoff, welche Niobium beim Erhitzen an der Luft aufnimmt.

Diese Quantitäten wurden wie folgt gefunden: 100 Theile Niobium nahmen beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf:

Nach Marnignac	35—38 Theile.
„ H. Rose	20,60 „
„ meinen Versuchen	20,49 „
„ Delafontaine	19,30 „

Die Erklärung dieser Differenzen ist sehr einfach. Wir sahen bereits, dass Marnignac metallische Substanzen unter Händen hatte, die bald aus Niobium, bald aus Ilmenium, gewöhnlich aber aus Gemengen beider Metalle bestanden.

Dieselbe Erscheinung findet sich auch bei Marnignac's Beschreibung der Eigenschaften seines angeblichen Niobiums wieder. Wenn dasselbe rein gewesen wäre, so könnte sein spec. Gewicht nicht so grossen Schwankungen von 6,0 bis 6,6 unterworfen gewesen sein.

Das spec. Gw. von 6,0 entspricht dem des Ilmeniums, welches 5,97 beträgt.

Auch die Menge des Sauerstoffs, welche 100 Theile Metall aufnahmen, nämlich 38 Theile, ist nicht die des Niobiums, sondern die des Ilmeniums, von welchem 100 Theile 37,96 Theile Sauerstoff aufnehmen.

Marnignac's Angaben beziehen sich daher gar nicht auf Niobium, sondern auf Ilmenium.

3) Niobium und Sauerstoff.

Ein Atom Niobium verbindet sich mit Sauerstoff-Atomen in den Proportionen:  $\frac{1}{3}$ , 1,  $1\frac{1}{3}$ , 2 und 3. Die dadurch entstehenden Oxyde sind folgende:

a. Braunes Nioboxyd. ( $\text{Nb}_3\text{O}_2$ ).

Diese Verbindung entsteht, wenn man Hydrate der Säuren von Niobium in starker Salzsäure oder Flusssäure löst und diese Lösungen unter Abschluss von Luft der Einwirkung von Zink aussetzt.

Nach der Sättigung der überschüssigen Säure durch das Zink bilden sich braune Flocken von braunem Nioboxyd, das von dem Zink ab gespült werden kann.

Beim Auswaschen nimmt das braune Nioboxyd rasch Sauerstoff aus der Luft auf, wird weiss und verwandelt sich in Hydrat der niobigen Säure.

Maignac fand durch Einwirkung von mangansaurem Kali auf eine Lösung dieses braunen Oxyds, dass es nach der Formel  $\text{Nb}_3\text{O}_5$  zusammengesetzt sei, welche Formel, nach dem At.-Gew. des Niobiums = 713,6 berechnet, die Zusammensetzung  $\text{Nb}_3\text{O}_2$  giebt.

b. Grünes Nioboxyd. ( $\text{Nb}_3\text{O}_2 + n\text{NbO}$ ).

Das grüne Nioboxyd ist bisher noch nicht isolirt dargestellt worden. Die Annahme seiner Existenz gründet sich aber auf folgende Erscheinungen.

Wenn man Säuren des Niobiums in Salzsäure löst und diese Lösungen der Einwirkung von Zink aussetzt, so färben sich diese Lösungen zuerst blau, dann grün und zuletzt braun, worauf sich das Niobium als braunes Oxyd abscheidet und die Flüssigkeit farblos wird.

Das grüne Nioboxyd ist daher ein intermediäres Oxyd zwischen dem blauen und dem braunen Oxyde; seine Zusammensetzung kann daher durch die allgemeine Formel  $\text{Nb}_3\text{O}_2 + n\text{NbO}$  ausgedrückt werden.

Grünes Nioboxyd bildet sich auch, zusammen mit blauem Oxyde, wenn man noch nasses Hydrat der Unter- niobensäure mit starker Salzsäure vermischt und diese

390 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Mischung der Einwirkung von Zinn aussetzt. Dabei entsteht eine blaue Lösung, die an der Luft ihre blaue Farbe schnell verliert und grün wird.

c. Blaues Nioboxyd (NbO).

Das blaue Nioboxyd wurde von Delafontaine dargestellt, indem er niobige Säure in einem Porzellanrohre zum starken Glühen brachte und darüber so lange Wasserstoffgas leitete als noch Gewichtsverlust stattfand.

Hierbei verwandelte sich die niobige Säure in ein blauschwarzes Pulver.

100 Theile niobige Säure verloren dabei 5,96 Theile Sauerstoff.

100 Theile blaues Oxyd nahmen beim Glühen an der Luft wieder 6,38 Theile Sauerstoff auf.

Das blaue Oxyd bestand daher aus:

Niobium	82,64
Sauerstoff	11,40
	<hr/>
	94,04.

Oder in 100 Theilen:

Niobium	87,98
Sauerstoff	12,12
	<hr/>
	100,00.

Eine solche Verbindung entspricht der Formel NbO, welche giebt:

	Berechnet	Delafontaine
Nb	718,6	87,71
O	100,0	12,29
	<hr/>	<hr/>
	818,6	100,00

Da 100 Theile blaues Oxyd beim Glühen an der Luft 6,38 Sauerstoff aufnahmen, so besteht die dadurch gebildete Säure aus:

Niobium	87,88
Sauerstoff	18,50
	<hr/>
	106,38.

Oder in 100 Theilen aus:

Niobium	82,61
Sauerstoff	17,39
	<hr/>
	100,00.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 391

Diess ist genau die Zusammensetzung der niobigen Säure ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), wie sie durch Erhitzen von Niobium an der Luft entsteht, und für welche wir bereits die Zusammensetzung

Niobium	82,64
Sauerstoff	17,36
	100,00.

fanden.

### d. Niobige Säure ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Die niobige Säure findet sich in der Natur, gemengt mit tantaliger und ilmeniger Säure, im Columbite. Sie bildet sich durch Oxydation von Niobium, blauem und braunem Nioboxyd und von Schwefelniobium, sowie durch Zersetzung von weissem niobigen Chlorid durch Wasser.

Die niobige Säure besteht aus

2 Nb =	1427,2	82,64
3 O =	300,0	17,36
	1727,2	100,00.

Durch Erhitzen von Hydrat dargestellt, verglimmt die niobige Säure beim Uebergange in den wasserfreien Zustand. Die so dargestellte Säure bildet graue Stücke mit glatten, stark glänzenden Bruchflächen. Nicht selten geht sie dabei in einen krystallinischen Zustand über und bildet dann weisse Stücke mit krystallinischem Bruche.

Nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen erscheint die niobige Säure als ein weisses Pulver. Dasselbe wird während des Erhitzens gelb und nach der Abkühlung wieder weiss.

Das spec. Gewicht der niobigen Säure ist in Folge ihrer verschiedenen Aggregat-Zustände schwankend.

H. Rose hat in dieser Beziehung zahlreiche Untersuchungen angestellt und fand dabei das spec. Gewicht der amorphen niobigen Säure zu 5,25—5,26.

Das spec. Gewicht der krystallinischen niobigen Säure betrug dagegen nur 4,66—4,76.

Nach meinen Versuchen betrug das spec. Gewicht einer sehr reinen, aus Sulfat dargestellten, pulverförmigen niobigen Säure im ausgekochten Zustande 4,857.



Eine nach der Formel  $\text{Nb Nb}_2$  zusammengesetzte, aus Hydrat dargestellte Säure in Stücken mit glattem Bruche, hatte das spec. Gewicht von 5,12.

Marignac fand das spec. Gewicht der niobigen Säure, seiner Niobsäure, nur wenig schwankend und durchschnittlich zu 4,50. Doch muss dazu bemerkt werden, dass die von Marignac untersuchten Säuren mit Säuren des Ilmeniums gemengt waren.

Mit Phosphorsalz giebt die niobige Säure in der innern Flamme ein schön blaues Glas, das auch nach der Abkühlung seine blaue Farbe beibehält.

Bei der Zinnprobe entsteht eine blaue Lösung, die blau gefärbt durchs Filter geht und nach der Verdünnung mit Wasser beim Stehen an der Luft nach und nach farblos wird, ohne dabei grün oder braun zu werden.

Durch diese Reaction unterscheidet sich die niobige Säure von der Unterniobsäure und Unterilmensäure.

c. Unterniobsäure ( $\text{NbO}_2$ ).

Unterniobsäure findet sich in der Natur gewöhnlich zusammen mit Tantalsäure, Unterilmensäure und Titansäure im Ferroilmenit, Samarskit, Fergusonit, Aeschynit, Pyrochlor und Euxenit.

Die Unterniobsäure unterscheidet sich von der niobigen Säure besonders dadurch, dass sie ein Kalium-Metallfluorid giebt, welches nach der Formel:  $\text{KFl} + \text{NbFl}_2 + \text{H}$  zusammengesetzt ist, während die niobige Säure ein Fluorid giebt, welches der Formel  $2 \text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2 \text{H}$  entspricht.

In dem Unterniob-Kaliumfluoride verhält sich also das Fluor des Fluorkaliums zu dem Fluor des Niobfluorids wie 1 : 2, während im niobigen Kaliumfluoride diese Proportion 2 : 3 ist.

Ausserdem hat die pulverförmige Unterniobsäure ein geringeres spec. Gewicht wie die niobige Säure, nämlich nur 4,45.

Endlich verhält sich die Unterniobsäure auch bei der Zinnprobe eigenthümlich. Dabei entsteht nämlich eine

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 393

blaue Lösung, die gewöhnlich blau gefärbt durchs Filter geht, aber beim Verdünnen mit Wasser und Stehen an der Luft schnell grün wird.

Gegen Phosphorsalz verhält sich die Unterniobsäure wie niobige Säure. Sie giebt nämlich ein blaues Glas, das bei der Abkühlung seine blaue Farbe beibehält.

### f. Niobsäure ( $NbO_3$ ).

Niobsäure entsteht durch Einwirkung von Wasser auf gelbes Niobchlorid ( $NbCl_3$ ).

Ueber die Eigenschaften von  $NbO_3$  ist bis jetzt noch nichts bekannt.

## 4) Niobium und Schwefel.

### a. Schwefelniobium ( $Nb_7S_8$ ).

Man erhält diese Verbindung, wenn man niobige Säure in einem Porzellanrohre zum starken Glühen bringt und darüber so lange Dämpfe von Schwefelkohlenstoff streichen lässt, als noch Gasentwicklung stattfindet.

Bei dieser Operation wird der Sauerstoff der niobigen Säure nicht durch eine äquivalente Menge von Schwefel ersetzt, denn es tritt dabei stets freier Schwefel auf. Das Schwefelniobium enthält daher weniger Schwefelatome als die niobige Säure Sauerstoffatome.

Das Schwefelniobium erscheint als ein schwarzes Pulver. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt mit blauer Flamme zu niobiger Säure.

Nach H. Rose gaben 100 Theile niobige Säure 108,3—110,9 Theile Schwefelniobium.

100 Schwefelniobium würden im Mittel 91,24 niobige Säure gegeben haben. Da darin 75,40 Niobium enthalten sind, so besteht das Schwefelniobium aus:

Niobium	75,40
Schwefel	24,60
	<hr/>
	100,00.

Bei meinen Versuchen gaben 100 Theile Schwefelniobium 91,66 Theile niobige Säure. Da darin 75,74 Nio-

394 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Niobium enthalten sind, so würden 100 Schwefelniobium bestehen aus:

Niobium	75,74
Schwefel	24,26
	100,00.

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:  $Nb_7S_8$  oder von  $5 NbS + Nb_2S_3$ .

Diese Formeln geben:

	Berechnet	H. Rose	Nach mein. Versuch
7 Nb =	6595,2	75,74	75,74
8 S =	1600,0	24,26	24,26
	8195,2	100,00	100,00.

Das Schwefelniobium ist demnach nach dem Typus des Magnetkieses =  $Fe_7S_8$  zusammengesetzt.

Das Schwefelniobium verbindet sich nicht mit Schwefelalkalien und bildet keine Schwefelsalze.

Lösungen der Säuren von Niobium in Salzsäure oder Flusssäure werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

## 5) Niobium und Chlor.

### a. Niobiges Chlorid ( $Nb_2Cl_3$ ).

Bis jetzt sind die Ansichten über die chemische Constitution des weissen Niobchlorids noch immer getheilt. Marignac betrachtet dasselbe als ein Oxychlorid und giebt ihm die Formel  $NbOCl_3$ , während H. Rose dasselbe als  $Nb_2Cl_3$  betrachtete.

Noch ist es Niemand gelungen, in dem reinen, schwammigen, weissen Niobchloride Sauerstoff nachzuweisen.

H. Rose erhielt beim Erhitzen desselben in Schwefelwasserstoffgas nur Spuren von Wasser.

Als Deville Dämpfe dieses Chlorids über Magnesium leitete, bildete sich keine Magnesia, sondern blos Magnesiumchlorid und eine in Hexaëdern krystallisirte metallische Substanz, die offenbar krystallisirtes Niobium war. Dieses Metall gab bei der Oxydation weniger Metallsäure als Marignac's Formel  $Nb_2O_5$  erforderte, was auch ganz natürlich ist, da dabei  $Nb_2O_3$  entstand. Um aber diese Erscheinung mit Marignac's Theorie in Ein-

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 395

klang zu bringen, wurde die Hypothese aufgestellt, dass jenes Metall kein Niobium, sondern Niobyl =  $NbO$  sein solle, eine Ansicht, die lebhaft an Phlogiston und Muriatium erinnert.

Zur Darstellung der Chloride des Niobiums vermische man aus Sulfat dargestellte, pulverförmige niobige Säure mit etwas Kohle und Zucker und erhitze dieses Gemenge in einem verschlossenen Tiegel bis zum Glühen.

Die porösen kohligen Stücke erhitze man in einem Porzellanrohre und leite darüber zuerst Kohlensäure und hierauf, nachdem alle Feuchtigkeit und Luft ausgetrieben sind, Chlorgas.

Dabei setzt sich im kalten Ende des Rohrs ein Gemenge von weissem und gelbem Niobchloride ab.

Dieses Gemenge bringe man in eine kleine Retorte und erhitze dasselbe anfänglich schwach, wobei sich gelbes Niobchlorid verflüchtigt, und hierauf stärker, wobei man schwammiges weisses Chlorid erhält.

Dieses weisse niobige Chlorid wurde von H. Rose und Deville untersucht.

H. Rose erhielt als Mittel von 10 Analysen 48,21 p.C. Chlor; Deville erhielt 48,90 p.C. Chlor.

Nach dem Atomgewicht des Niobiums von 713,6 berechnet würde der Chlorgehalt des weissen Chlorids 48,28 p.C. betragen.

Die Zusammensetzung des weissen niobigen Chlorids entspricht demnach der Formel  $Nb_2Cl_3$ .

Diese Formel giebt:

	Berechnet	H. Rose	Deville
2 Nb	1427,20	51,77	51,10
3 Cl	1329,84	48,23	48,90
	2757,04	100,00	100,00

Deville und Troost haben die Dampfdichte des weissen niobigen Chlorids bestimmt und fanden dieselbe bei  $440^\circ$  zu 113,7 und bei  $860^\circ$  zu 114,0.

Die Rechnung giebt, bei der Annahme des Gewichts eines Volumens Niobiumdampf = 114,3, die Dampfdichte des weissen niobigen Chlorids zu 110,4. Nämlich:

## 396 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

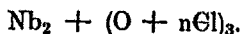
1 Vol. Niobiumdampf	114,3
3 „ Chlorgas	106,5
	<hr/>
	220,8
	2 = 110,4.

### b. Niobiges Oxychlorid ( $Nb_2 + (O + nCl)_3$ ).

Das weisse niobige Chlorid stösst in Berührung mit feuchter Luft Dämpfe von Salzsäure aus und verwandelt sich in Oxychlorid.

Dieses unterscheidet sich aber von dem weissen niobigen Chloride dadurch, dass es beim Erhitzen in weissen, asbestartigen Nadeln sublimirt, während das niobige Chlorid eine amorphe schwammige Masse bildet.

Der Chlorgehalt des niobigen Oxychlorids ist schwankend, entspricht aber stets der Formel:



### c. Gelbes Niobchlorid ( $NbCl_3$ ).

Dieses Chlorid bildet eine gelbe krystallinische Masse. Es schmilzt nach Deville bei  $194^\circ$ ; nach H. Rose bei  $212^\circ$  und siedet bei  $240^\circ$ .

Mit starker Salzsäure bildet das gelbe Chlorid eine klare gelbe Lösung.

Durch Wasser wird es in Salzsäure und Niobsäure ( $NbO_3$ ) zerlegt.

Marignac untersuchte das von Deville dargestellte gelbe Niobchlorid und fand darin 65,243 p.C. Chlor und 34,757 Niobium.

Bei der Annahme, dass das gelbe Niobchlorid nach der Formel  $NbCl_3$  zusammengesetzt sei, berechnet sich das Atomgewicht des Niobiums nach vorstehenden Versuchen zu 708,4. Diese Zahl kommt dem Atomgewicht des Niobiums von 713,6 so nahe, dass man annehmen kann, dass das von Marignac untersuchte gelbe Niobchlorid fast ganz frei von Ilmenium war. Hiernach besteht das gelbe Niobchlorid aus:

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 397

		Berechnet	Marignac
Nb	713,6	34,923	34,757
3 Cl	1329,8	65,077	65,243
	2043,4	100,000	100,000.

Die Dampfdichte des gelben Niobchlorids beträgt nach Deville, bei  $350^{\circ} = 158,0$ .

Die berechnete Dampfdichte ist:

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Vol. Niobiumdampf} = 114,3 \\
 6 \text{ „ Chlorgas} \quad \quad \quad = 213,0 \\
 \hline
 \frac{327,3}{2} = 163,6.
 \end{array}$$

Berechnet man die Dampfdichte des gelben Niobchlorids nach Marignac's Ansicht über seine Zusammensetzung, nämlich nach der Formel  $\text{NbCl}_5$  und nach der Dampfdichte des Niobiums von 94,0, so erhält man eine Zahl, die nicht mit Deville's Beobachtung übereinstimmt. Denn

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Vol. Niobiumdampf} = 94 \\
 5 \text{ „ Chlorgas} \quad \quad \quad = 177,5 \\
 \hline
 \frac{271,5}{2} = 135,75.
 \end{array}$$

Die Zahl 135,75 ist aber weit entfernt von Deville's Zahl 158. Es ist dies ein klarer Beweis, dass sowohl das gelbe Niobchlorid, als auch die daraus abgeschiedene Niobsäure nicht nach den Formeln  $\text{Nb}_2\text{Cl}_5$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zusammengesetzt sein können, sondern dass ihre Zusammensetzung den Formeln  $\text{NbCl}_3$  und  $\text{NbO}_3$  entspricht.

### 6) Niobium und Fluor.

Die Hydrate von  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  und  $\text{NbO}_2$  lösen sich leicht in Flusssäure.

Beim Eindampfen dieser Lösungen bleibt eine weisse Masse, die beim Erhitzen zuerst Flusssäure verliert und hierauf bei stärkerer Hitze dicke weisse Dämpfe von Niobfluorid ausstösst. Zurück bleibt basisches Oxyfluorid.

Versetzt man eine Lösung obiger Fluoride mit Ammoniak, so werden basische Fluoride niedergeschlagen.

Beim Auswaschen derselben mit Wasser verlieren sie Flusssäure, welche wieder einen Theil der gebildeten Niobsäuren löst, wobei sich die Filter verstopfen.

Die Niobsäuren lassen sich daher auf diese Weise nicht vom Fluor trennen.

Hat man daher in krystallisirten Fluoriden das Fluor quantitativ zu bestimmen, so thut man am besten, ihre Lösungen mit abgewogenen Mengen von Chlorcalcium in geringem Ueberschuss zu versetzen und das Fluorcalcium, zusammen mit den Säuren des Niobiums durch überschüssiges Ammoniak zu fällen. Um aber eine Bildung von kohlenurem Kalk zu verhindern, muss man den Ueberschuss des Ammoniaks vor dem Filtriren wieder durch Essigsäure sättigen.

Eine andere Portion der Fluoride dampfe man mit Schwefelsäure ein und bestimme auf diese Weise ihren Gehalt an Metallsäuren, deren Gewicht von dem Gewichte des Gemenges von Metallsäure und Fluorcalcium abgezogen, das Gewicht des reinen Fluorcalciums hinterlässt.

Die Fluoride des Niobiums verbinden sich leicht mit basischen Fluoriden zu zahlreichen leicht krystallisirenden salzähnlichen Verbindungen, die besonders durch Marignac sorgfältig untersucht wurden.

Eine Eigenthümlichkeit dieser Verbindungen ist, dass die Salze von  $Nb_2F_3$  und von  $NbF_2$  homöomorph sind und dass sich auch in diesen Verbindungen Niobium und Ilmenium in den verschiedensten Proportionen vertreten können, ohne dass solche Vertretungen einen Einfluss auf die Krystallform ausüben.

Dieser Umstand erlaubt die von Marignac untersuchten Fluorsalze, die alle mehr oder weniger Ilmenium enthielten, den reinen Verbindungen von Niobium oder Ilmenium zu substituiren. Auch lässt sich ihr Gehalt von Niobium und Ilmenium aus den gefundenen Mengen von Basen und Metallsäuren leicht berechnen.

A. Fluorniohtum und Fluorkalium.

1) Blättrige Kalium-Niob- und Kalium-Niob-Ilmenfluoride.

Diese Verbindungen haben alle gleiche Form und sind noch ausserdem homöomorph mit  $KFl + TiFl_2 + H$  und  $KFl + WO_2Fl + H$ .

Aus sauren Lösungen langsam krystallisirt, bilden sich dicke tafelförmige Krystalle. In wenig heissem Wasser gelöst, erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei zarter, perlmutterglänzender Blättchen. Nach Magnac sind die Krystalle von  $2KFl + R_2Fl_3 + 2H$ ;  $R = (Nb, \frac{1}{2}Ti, \frac{1}{2}H)$  monoklinoëdrisch und bestehen aus der Combination:  $\infty P. \infty P. \infty P. \infty + P. \infty. + 3P.$

$\infty P 92^\circ$ ;  $\infty P: \infty P \infty 103^\circ 46'$ ;  $\infty P: + P \infty 51^\circ 26'$ .

Bei  $KFl + TiFl_2 + H$  ist  $\infty P 91^\circ 6'$ ;  $\infty P: + P \infty 51^\circ 19'$ .

Bei  $KFl + WO_2Fl + H$  ist  $\infty P 90^\circ 41'$ ;  $\infty P: + P \infty 51^\circ 20'$ .

a. Niobiges Kaliumfluorid. ( $2KFl + Nb_2Fl_3 + 2H$ ).

Diese aus reiner niobiger Säure, welche aus Columbit von Bodenmais abgeschieden worden war, dargestellte Verbindung gab:

Niobige Säure	44,780	=	37,002 Niobium.
Kalium	25,375		
Fluor	30,335		
Wasser	6,500.		

Die Verbindung bestand daher aus:



Diese Formel giebt:

	Berechnet.	Nach n. Vers.
2 Nb	1427,2	37,002
2 K	977,6	25,375
5 Fl	1109,0	30,335
2 H	225,0	6,500
	<hr/>	<hr/>
	3798,8	100,00
		100,000



## 400 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

b) Unterniobiges Kaliumfluorid. ( $KFl + NbFl_2 + H$ ).

Dasselbe wurde aus reiner Unterniobsäure ( $NbO_2$ ) dargestellt, die aus Ferroilmenit von Haddam bereitet worden war.

Bei der Analyse wurden erhalten:

Unterniobsäure	44,35 = 35,48 Niobium
Schwefelsaures Natron	55,25 = 24,80 Kalium
Fluor	35,00
Wasser	6,00

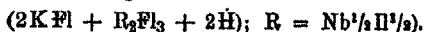
Die Verbindung war daher nach der Formel



zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.	Nach m. Vers.
1 Nb	713,6	35,39	35,48
1 K	489,8	24,24	24,80
3 Fl	701,4	34,80	35,00
2 H	112,5	5,57	6,00
	2016,3	100,00	101,28

c) Blättriges Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



Dies ist die von Marignac als blättriges oder normales Fluorkalium-Nioboxyfluorid ( $2KFl + NbOFl_3 + 2H$ ) bezeichnete Verbindung.

Marignac erhielt:

Metallsäure	44,36
Schwefelsaures Kali	57,82 mit 25,92 Kalium
Fluor	31,72
Wasser	5,87.

Nach Kalium berechnet würde das At.-Gw. der Metallsäure 1673,0 betragen, und da darin 3 At. Sauerstoff und 2 At. Metall enthalten sind, so beträgt das At.-Gw. des Metalls  $\left(\frac{1673,0 - 300}{2}\right) = 686,5$ . Ein solches Metallgemisch besteht aber aus nahe gleichen Atomen Niobium und Ilmenium, denn  $\left(\frac{713,6 + 654,7}{2}\right) = 684,15$ .

Das von Marignac untersuchte blättrige Fluorid ist

## Verbindungen von Niobium und Ilnenium, etc. 401

daher nach der Formel  $2\text{KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H}$  zusammengesetzt; denn diese Formel giebt:

		Berechnet.	Marignac.
$2(\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}})$	1368,8	36,58	36,10
2 K	977,6	26,14	25,92
5 Fl	1169,0	31,25	31,72
2 H	225,0	6,08	5,87
	3739,7	100,00	99,61.

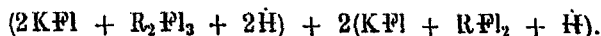
d. Blättriges Kalium-Niob-Ilnenfluorid mit den Fluoriden  $\text{R}_2\text{Fl}_3$  und  $\text{RFl}_2$ .  $\text{R} = (\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}})$ .

Dieses blättrige Fluorid wurde mit der Metallsäure aus dem Schuchardt'schen Mineralpulver erhalten.

Die Analyse gab:

Metallsäuren	44,50 mit 35,49 Metall
Schwefelsaures Kali	55,50 mit 24,91 Kalium
Fluor	33,60
Wasser	6,00.

Es wurde bereits nachgewiesen, dass das in diesem Fluoride enthaltene Metallfluorid nach der Formel  $\text{R}_4\text{Fl}_7 = (\text{R}_2\text{Fl}_3 + 2\text{RFl}_2)$  zusammengesetzt war und dass R aus  $(\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}})$  bestand. Die Formel dieser Verbindung ist daher:



Diese Formel giebt:

$4(\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}})$	2759,6	35,68	35,49
4 K	1955,2	25,27	24,91
11 Fl	2571,8	33,24	33,60
4 H	450,0	5,81	6,00
	7736,6	100,00	100,00

### 2) Saures niobiges Kaliumfluorid.

a.  $(2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2\text{HFl})$ .

Löst man blättriges niobiges Kaliumfluorid  $(2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H})$  in Flusssäure auf und verdampft man dann bis zur Krystallisation, so wird das Wasser der ursprünglichen Verbindung durch Flusssäure verdrängt und es

402 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die bildet sich saures niobiges Kaliumfluorid, welches in kleinen warzenförmig verwachsenen Prismen krystallisirt.

100 Theile dieses sauren Fluorids verloren beim Erhitzen im verschlossenen Tiegel, bei einer Temperatur, welche Glühhitze noch nicht erreichte, 12,50 p.C. Flusssäure.

Die Verbindung bestand daher aus  $2 \text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2 \text{HFl}$ . Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
$2 \text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 =$	3573,8	87,89
$2 \text{HFl} =$	492,6	12,11
	4066,4	100,00
		100,00

Auf gleiche Weise dargestellt erhielt auch Marignac ein Salz, dessen äussere Beschaffenheit ganz gleich war mit der von mir dargestellten Verbindung. Es bildete nämlich ebenfalls kleine warzenförmig verwachsene Prismen des rhombischen Systems, deren scharfe Seitenkanten gewöhnlich abgestumpft waren. An den Enden waren die Prismen durch eine, auf die scharfen Prismenkanten aufgesetzte Zuschärfung begrenzt.  $\infty \text{P } 112^\circ 30'$ ;  $\tilde{\text{P}} \infty 120^\circ 30'$ .

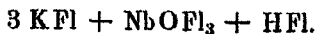
Sehr auffallend ist es aber, dass Marignac angiebt, dass diese Verbindung, die in seiner Theorie der chemischen Constitution der Niobverbindungen eine so grosse Rolle spielt, beim Erhitzen mit Bleioxyd nicht den geringsten Verlust erlitten habe und daher aus  $2 \text{KFl} + \text{NbFl}_5$  bestehe.

Diese Angabe steht sowohl mit meinen, als auch mit Marignac's eignen Versuchen im Widerspruch. Nach meinem eben angeführten Versuche entwickelt diese Verbindung beim Erhitzen 12,5 p.C. Flusssäure. Marignac dagegen fand, dass diese, angeblich keine Flusssäure enthaltende Verbindung beim Erhitzen mit Magnesium oder Natrium heftig explodirte. Diese Explosionen wurden doch offenbar durch den frei werdenden Wasserstoff der darin enthaltenen Flusssäure bewirkt.

Ausserdem hat Marignac auch eine andere Verbindung beobachtet, das nadelförmige Kalium-Niobfluorid, in

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 403

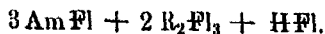
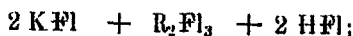
welcher derselbe gleichzeitig Oxyfluorid und freie Flusssäure annimmt und der er folgende Formel giebt:



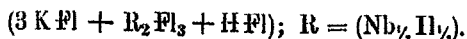
Hier könnte man billig fragen: Woher kommt es denn, dass die Flusssäure nicht auch diesem Oxyfluoride den Sauerstoff entzog? Endlich gelang es Marignac nicht, das blättrige niobige Ammoniumfluorid durch Auflösen in Flusssäure in eine dem Kalium-Niobfluoride ( $2 \text{ KFl} + \text{NbFl}_5$ ) analoge Verbindung überzuführen. Es bildeten sich dabei zwar ebenfalls kleine warzenförmig verwachsene Prismen. Sie bestanden aber nach Marignac aus:  $(2 \text{ AmFl} + \text{NbFl}_5) + (\text{AmFl} + \text{NbOFl}_3)$ .

In diesem Falle wäre also nur die Hälfte des Oxyfluorids durch die Flusssäure in Fluorid umgewandelt worden und man könnte wieder fragen: Weshalb wurde nur das halbe und nicht das ganze Oxyfluorid in Fluorid umgewandelt?

Meiner Ansicht nach sind alle drei eben angeführte Verbindungen weder ganze noch halbe Oxyfluoride, sondern saure Salze mit den Formeln:



### 3) Nadelförmiges Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



Diese von Marignac als nadelförmiges Kalium-Niobfluorid bezeichnete Verbindung scheidet sich in langen Prismen aus Lösungen ab, welche überschüssiges Fluorkalium und freie Flusssäure enthalten. Die Krystalle sind monoklinoëdrisch und homöomorph mit dem sauren Kalium-Zinnfluoride ( $3 \text{ KFl} + 2 \text{ SnFl} + \text{HFl}$ ). Die Abmessungen ergaben:

#### 404 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

	(3 KFl + R <sub>2</sub> Fl <sub>3</sub> + HFl)	(3 KFl + 2 SnFl <sub>2</sub> + HFl).
	∞ P : ∞ P 115° 50'	115° 52'
vordere Seitenkante von - P	138° 50'	139° 15'
" " " + P	136° 34'	136° 48'
oP : ∞ P	92° 55'	93° 40'

Marignac erhielt bei der Analyse:

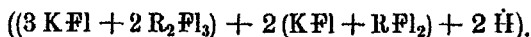
Metallsäure	39,90
Schwefelsaures Kali	72,29 mit 32,41 Kalium
Fluor	37,80.

Hiernach beträgt das Atomgewicht der Metallsäure, nach Kalium berechnet, 1669,5. Das Atomgewicht des Metalls ist daher  $\left(\frac{1669,5-300}{2}\right) = 684,75$ ; also  $(\text{Nb}_{\frac{1}{2}}\text{Il}_{\frac{1}{2}}) = 684,15$ .

Die Zusammensetzung des nadelförmigen Fluorids entspricht demnach der Formel  $3 \text{KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3 + \text{HFl}$ . Diese Formel giebt:

2 (Nb <sub>½</sub> , Il <sub>½</sub> )	1968,2	30,44	30,27
3 K	1406,4	32,74	32,41
7 Fl	1036,6	36,50	37,80
1 H	12,5	0,28	0,28
	4483,7	100,00	100,76.

#### 4. Hexagonales Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



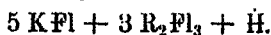
Als hexagonales Kalium-Niobfluorid beschrieb Marignac eine Verbindung, die sich aus einer Mutterlauge abgesetzt hatte, aus der zuvor blättriges Kalium-Niobfluorid herauskrystallisiert war, und in welcher noch überschüssiges Metallfluorid und freie Flusssäure enthalten waren.

Die Krystalle bildeten gleichwinklige sechsseitige Prismen mit der geraden Endfläche.

Marignac bezeichnete die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der Formel:



Diese Formel entspricht nach meiner Anschauung folgender Zusammensetzung:



## Verbindungen von Niobium und Ilnenium, etc. 405

Aber weder die eine noch die andere Formel kann richtig sein. Marignac erhielt nämlich:

Metallsäuren	48,59
Schwefelsaures Kali	58,40 = 23,91 Kalium
Fluor	31,84
Wasser	2,00.

Da 23,91 Kalium 11,46 Fluor entsprechen, so bleiben 20,38 Fluor für die Metallfluoride, oder 8,71 Sauerstoff und 39,78 Metall für die Metallsäuren. Marignac würde also aus 100 Theilen Fluorid erhalten haben:

Metall	39,78
Kalium	23,91
Fluor	31,84
Wasser	2,00

97,53.

Hier hat also ein Verlust von 2,47 p.C. stattgefunden, der offenbar aus Fluor bestand. Rechnet man diese 2,47 p.C. zu obigen 31,84 p.C., so würde der Fluorgehalt der Verbindung 34,31 p.C. betragen haben.

Durch diesen höheren Fluorgehalt wird die Zusammensetzung des hexagonalen Fluorids wesentlich modificirt.

Diese Verbindung würde dann gegeben haben:

Metallsäuren	48,59
Kalium	23,91
Fluor	34,31
Wasser	2,00.

Da 23,91 Kalium 11,46 Fluor entsprechen, so bleiben 22,88 Fluor für die Metallfluoride oder 9,77 Sauerstoff und 38,82 Metall für die Metallsäuren.

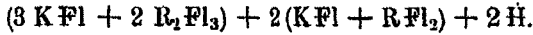
Das Atomgewicht des Metalls findet sich nach 5 At. Kalium und 6 At. Metallsäure berechnet zu 3968,0, und diese Zahl entspricht einer Verbindung von 5 At. Ilmenium und 1 At. Niobium, denn  $(5.654,5 + 713,6) = 3968,1$ .

Marignac würde also nach der Correctur für Fluor gefunden haben:

(Nb <sub>1</sub> , Il <sub>5</sub> )	38,82
Kalium	23,91
Fluor	34,31
Wasser	2,00.

## 406 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

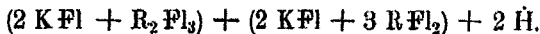
Eine solche Verbindung entspricht der Formel:



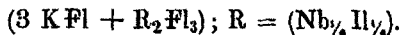
Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
6 (Nb $\frac{1}{2}$ Il $\frac{1}{2}$ ) =	3986,1	39,22
3 K =	2441,0	24,05
15 Fl =	3507,0	34,51
2 H =	225,0	2,22
	10062,1	100,00
		99,04

Gleiche Form und sehr ähnliche Zusammensetzung hatte auch das von mir bereits vorstehend beschriebene, aus der Mutterlauge der aus dem Schuchardt'schen Mineralpulver bereiteten Fluoride erhaltene hexagonale Kalium-Niob-Ilmenfluorid mit der Formel:



### 5) Würfliches Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



Marignac erhielt diese Verbindung, indem er zu einer Lösung von blättrigem Kalium-Niob-Ilmenfluorid überschüssiges Fluorkalium setzte und krystallisiren liess.

Dabei entstanden würfelförmige Krystalle mit den Winkeln  $90^\circ$  und  $90^\circ 30'$ . Aus optischen Versuchen ergab sich aber, dass diese Krystalle weder dem regulären noch dem quadratischen Systeme angehörten und daher wahrscheinlich rhombisch waren, mit der Combination  $\infty$  P. oP.

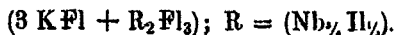
Bei der Analyse erhielt Marignac:

Metallsäuren	39,4
Schwefelsaures Kali	76,1 = 34,14 Kalium
Fluor	32,49.

Berechnen wir das Atomgewicht des Metalls nach 3 At. Kalium und 2 At. Metall, so finden wir die Zahl 697,75 und diese entspricht einem Gemenge von 3 At. Niobium und 1 At. Ilmenium, denn  $\left(\frac{3.713,6 + 654,5}{4}\right) = 698,9.$

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 407

Die Zusammensetzung des würfeligen Kalium-Niob-Ilmenfluorids entspricht der Formel



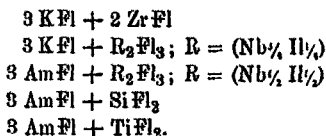
Diese Formel giebt:

2 (Nb <sub>½</sub> , Il <sub>½</sub> ) =	1397,6	32,76	32,49
3 K =	1466,4	34,37	34,16
6 Fl =	1402,8	32,87	32,49
	4267,0	100,00	99,14,

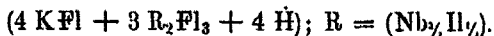
Interessant ist die Aehnlichkeit der Form des würfeligen Kalium-Niob-Ilmenfluorids mit den Verbindungen von Fluorammonium mit Fluorsilicium und Fluortitan, sowie von Fluorkalium mit Fluorzirconium.

Alle diese Doppelfluoride besitzen eine dem Würfel sehr nahe kommende Form; ihre Zusammensetzung ist aber nur insofern eine ähnliche, als sie alle je drei Atome Fluorkalium oder Fluorammonium enthalten.

Homöomorph sind nämlich:



### 6) Triklinoëdrisches Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



Diese Verbindung krystallisirte nach Marignac aus der Mutterlauge der Kalium-Metallfluoride, wenn dieselbe viel überschüssiges Metallfluorid und freie Flusssäure enthielt.

Sie bildete rechteckige Prismen, meist ohne alle Abänderungen, doch erschienen manchmal auf 2 Ecken kleine dreieckige Flächen. Genaue Messungen konnten nicht ausgeführt werden; doch hält Marignac diese Krystalle für triklinoëdrisch.



## 408 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Marignac erhielt:

Metallsäuren	52,28	mit 43,0 Metall
Schwefelsaures Kali	45,25	„ 20,29 Kalium
Fluor	31,40	
Wasser	4,70.	

Atomgewicht des Metalls 690,6 =  $(\text{Nb}_{\frac{1}{2}}, \text{Il}_{\frac{1}{2}})$ .

Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $4 \text{KFl} + 3 \text{R}_2\text{Fl}_3 + 4 \text{H}$ ; dieselbe giebt:

	Berechnet	Marignac
$6 (\text{Nb}_{\frac{1}{2}}, \text{Il}_{\frac{1}{2}}) =$	4168,4	43,33
$4 \text{K} =$	1955,2	20,34
$13 \text{Fl} =$	3089,4	31,65
$4 \text{H} =$	450,0	4,68
	<hr/>	<hr/>
	9608,0	100,00
		99,39.

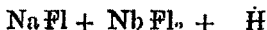
### B. Fluorniobium und Fluornatrium.

Bei der Verbindung von Niobfluoriden mit Fluornatrium entstehen keine deutlichen Krystalle, sondern nur krystallinische Rinden.

Doch scheinen zwei Verbindungen zu existiren, die ganz ähnlich den blättrigen Kalium-Niobfluoriden zusammengesetzt sind und den Formeln:



und



entsprechen.

### C. Fluorniobium und Ammoniumfluorid.

1) Blättriges Ammonium-Niobium-Ilmenfluorid.  
( $2 \text{AmFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3$ ).

Das blättrige Ammonium-Niob-Ilmenfluorid krystallisirt in rechtwinkligen Tafeln des quadratischen Systems, in der Combination:  $\infty \text{P} \cdot \text{oP} \cdot \text{P}$ ;  $\text{oP} : \text{P} 112^\circ 35'$ .

Es ist homöomorph mit dem Fluorammonium-Wolfram-Oxyfluoride =  $2 \text{AmFl} + \text{WO}_2\text{Fl}$ , mit  $\text{oP} : \text{P} = 112^\circ 20'$ .

Marignac bezeichnete das Fluorammonium-Niob-Ilmenfluorid mit der Formel  $2 \text{AmFl} + \text{NbOFl}_3$  und erhielt bei der Analyse:

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 409

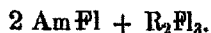
Metallsäuren	55,15
Ammonium	14,92
Fluor	39,55.

Das Atomgewicht der Metallsäure beträgt demnach 681,7 und entspricht einem Gemenge von  $(\text{Nb}\frac{1}{2}, \text{Il}\frac{1}{2}) = 684,1$ .

Danach sind in 55 Metallsäure 45,81 Metall enthalten. Marignac würde demnach erhalten haben:

$(\text{Nb}\frac{1}{2}, \text{Il}\frac{1}{2})$	45,81
Ammonium	14,92
Fluor	39,55
	100,28.

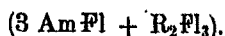
Diese Zusammensetzung entspricht der Formel



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Marignac
$2 (\text{Nb}\frac{1}{2}, \text{Il}\frac{1}{2}) =$	1968,1	45,81
$2 (\text{NH}_4) =$	450,0	14,92
$5 \text{ Fl} =$	1169,1	39,55
	2987,1	100,28.

### 2) Würfliges Ammonium-Niob-Ilmenfluorid.



Nach Marignac bildet das Salz optisch einaxige, reguläre Krystalle der Combination  $\infty O \infty O$ , mit der Formel:  $3 \text{ AmFl} + \text{NbOFl}_3$ .

Die Analyse gab:

Metallsäuren	48,23
Ammonium	19,63
Fluor	41,01.

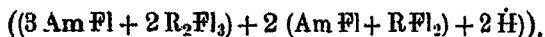
Atomgewicht des Metalls  $679,2 = (\text{Nb}\frac{1}{2}, \text{Il}\frac{1}{2}) = 678,2$ .

Die Verbindung bestand daher aus:  $3 \text{ AmFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3$ .

Diese Formel giebt:

	Berechnet	Marignac
$2 (\text{Nb}\frac{1}{2}, \text{Il}\frac{1}{2}) =$	1356,4	39,19
$3 (\text{NH}_4) =$	675,0	19,63
$6 \text{ Fl} =$	1402,8	41,01
	3434,2	100,15.

## 3) Hexagonales Ammonium-Niob-Ilmenfluorid.

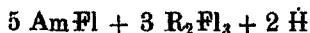


Diese Verbindung entsteht bei Ueberschuss von Metallfluorid und bei gleichzeitiger Gegenwart von  $\text{R}_2\text{Fl}_3$  und  $\text{RFl}_2$ . Wie das entsprechende hexagonale Kalium-Niob-Ilmenfluorid bildet sie hexagonale Prismen mit der geraden Endfläche. Auch finden sich Krystalle, die an den Enden durch eine stumpfe, auf die Kanten des Prismas aufgesetzte sechsfächige Pyramide begrenzt sind. Die Krystalle sind einaxig doppelbrechend.

Marignac giebt dieser Verbindung die Formel



welche der Formel



entsprechen würde.

Diese Formeln stimmen aber nicht mit Marignac's Analyse überein; auch sind sie abweichend von der Zusammensetzung des hexagonalen Kalium-Niob-Ilmenfluorids.

Marignac fand nämlich:

Metallsäuren	57,00
Ammonium	12,34
Fluor	38,80
Wasser	2,96.

Nach Ammonium berechnet, würde das Atomgewicht der Metallsäuren 1732,1 betragen, und das Aequivalent derselben von Fluor wäre für 57,0 Metallsäuren 23,08 Fluor. Das Aequivalent für 12,34 Ammoniak an Fluor ist 12,82. Nach obigen Formeln könnten daher 100 Theile hexagonales Ammonium-Niob-Ilmenfluorid nur 35,90 Fluor enthalten, während Marignac 38,80 Fluor fand.

Nach meiner Ansicht ist das hexagonale Ammonium-Niob-Ilmenfluorid analog dem hexagonalen Kalium-Niob-Ilmenfluoride zusammengesetzt und zwar nach der Formel:  $3 \text{ Am Fl} + 2 \text{ R}_2\text{Fl}_3) + 2 (\text{ Am Fl} + \text{ RFl}_2) + 2 \text{ H}$ .

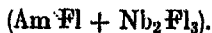
Diese Formel giebt:

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 411

	Berechnet	Marignac
6 (Nb $\frac{1}{2}$ , Il $\frac{1}{2}$ ) =	46,37	47,18
5 (N H $\frac{1}{2}$ ) =	12,42	12,34
15 Fl =	33,73	33,80
2 H =	2,48	2,96
9053,0	100,00	101,23.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch besonders darauf aufmerksam machen, dass Marignac stets in den Fällen, wo er Verbindungen vor sich hatte, welche Nb Fl<sub>2</sub> enthielten, mit seiner Theorie der chemischen Constitution der Niobfluoride in Collision kommt. Die von ihm aufgestellten Formeln stimmen dann in Betreff des Fluorgehaltes nicht mehr mit seinen Analysen überein, wie dies bereits bei dem hexagonalen Kalium-Niobfluoride nachgewiesen wurde und wie wir dies hier wieder bei dem hexagonalen Ammonium-Niobfluoride fanden. Es ist dies abermals ein von Marignac selbst gelieferter Beweis für die Unhaltbarkeit seiner Ansichten über die chemische Constitution der Niobfluoride und ihres hypothetischen Oxyfluorids.

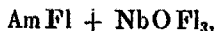
### 4) Rectanguläres Ammonium-Niobfluorid.



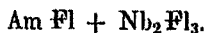
Dieses Salz bildete sich aus der Mutterlauge des vorstehenden, in welcher Niobfluorid in grossem Ueberschusse enthalten war.

Das Salz bildete rectanguläre Prismen, an den Enden durch eine vierflächige Vertiefung begrenzt. Diese Prismen waren daher Zwillinge, deren Form sich nicht genauer bestimmen liess.

Marignac giebt dieser Verbindung die Formel



entsprechend der Formel



Bei der Analyse wurden erhalten:

Metallsäure	65,70
Ammonium	8,50
Fluor	37,26.

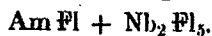
412 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Nach Ammonium berechnet beträgt das Atomgewicht der Metallsäure 1739,1 und das Atomgewicht des Metalls  $\left(\frac{1739,1-300}{2}\right) = 719,5$ . Das in dieser Verbindung enthaltene Metall bestand daher aus Niobium, dessen Atomgewicht von 719,6 nur wenig von der Zahl 719,5 abweicht.

Da in 65,70 niobiger Säure 54,37 Niobium enthalten sind, so bestand die Verbindung aus:

Niobium	54,37
Ammonium	8,50
Fluor	37,26
	100,13.

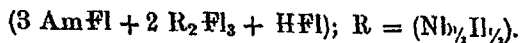
Eine solche Verbindung entspricht der Formel



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Maignac
2 Nb =	1427,2	55,17
1 (NH <sub>3</sub> ) =	225,0	8,69
4 Fl =	085,2	36,14
	2587,4	100,00
		54,37
		8,50
		37,26
		100,13.

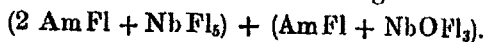
5) Saures Ammonium-Niob-Ilmenfluorid.



Maignac sagt, dass es ihm nicht gelungen sei, das blättrige Fluorammonium-Nioboxyfluorid in eine dem Fluorkalium-Niobfluoride entsprechende Verbindung vollständig umzuwandeln.

Löse man das blättrige Fluorammonium-Nioboxyfluorid in überschüssiger Flusssäure, so erhalte man beim Erkalten Krystallwarzen, gebildet durch kleine, feine, kurze Prismen von 90°—91°, die an den Enden durch eine nicht näher bestimmbare Pyramide begrenzt waren.

Maignac giebt dieser Verbindung die Formel:



Maignac erhielt nämlich:

Metallsäuren	57,39
Ammonium	11,56
Fluor	42,97.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 413

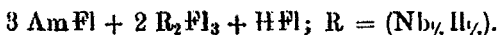
Atomgewicht der Metallsäuren nach Ammonium = 1675,5.

Das Atomgewicht des Metalls ist daher  $\left(\frac{1675,5-700}{2}\right) = 687,7$  oder  $= (\text{Nb}_{\frac{1}{2}}, \text{Il}_{\frac{1}{2}}) = 684,1$ .

Die Verbindung bestand daher aus:

(Nb <sub>½</sub> , Il <sub>½</sub> )	47,12
Ammonium	11,56
Fluor	42,95
	101,63.

Eine solche Verbindung kann als saures Ammonium-Niob-Ilmenfluorid betrachtet werden, mit der Formel



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Marignac
4 (Nb <sub>½</sub> , Il <sub>½</sub> ) =	2736,6	47,12
3 (N H <sub>3</sub> ) =	875,0	11,72
10 Fl =	2938,0	42,95
1 H =	12,5	0,22
	5762,1	100,00
		101,63.

### D. Fluorniohium und Fluorzink.



Fluorzink verbindet sich mit R<sub>2</sub>Fl<sub>3</sub> und bildet nach Marignac hexagonale Krystalle, die aus der Combination eines Prismas mit einem auf die Seitenkanten des Prismas aufgesetzten Rhomboëder bestehen. Die Krystalle sind bald kurz und dick und einem Rhombendodekaëder ähnlich, bald lang, dünn und nadelförmig. R : R 127° 6'; R : ∞ P<sub>2</sub> 116° 25'.

Diese Winkel sind fast dieselben wie die der Krystalle der Verbindungen von Fluorzink mit Silicium-, Zinn- und Titan-Fluorid.

Als Zusammensetzung des Fluorzink-Niobfluorids gab Marignac die Formel: Zn Fl + Nb O Fl<sub>3</sub> + 6 H; oder nach meiner Ansicht = 2 Zn Fl + R<sub>2</sub> Fl<sub>3</sub> + 12 H; R = (Nb<sub>½</sub>, Il<sub>½</sub>).

414 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Marignac erhielt:

Metallsäuren	35,64
Zinkoxyd	21,82 = 17,51 Zn.
Fluor	25,10
Wasser	28,53.

Nach Zinkoxyd berechnet beträgt das Atomgew. der Metallsäuren 1655,6 und das des Metalls  $\left(\frac{1655,6-300}{2}\right) = 647,8 = (\text{Nb}_{1/2}, \text{Ib}_{1/2}) = 674,3$ . Es wurden daher erhalten:

(Nb <sub>1/2</sub> , Ib <sub>1/2</sub> )	29,19
Zink	17,51
Fluor	25,10
Wasser	28,53
	<hr/>
	100,33.

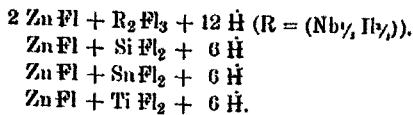
Eine solche Verbindung entspricht der Formel



Diese Formel giebt:

		Ber.	
2 (Nb <sub>1/2</sub> , Ib <sub>1/2</sub> )	1348,60	28,95	29,19
2 Zn	813,18	17,44	17,51
5 Fl	1169,00	25,08	25,10
12 H	1330,00	28,53	28,53
	<hr/>		
	4660,78	100,00	100,33.

Homöomorph sind:



E. Fluorkupfer und Niobfluorid.



Nach Marignac verbindet sich Kupferfluorid mit Niobfluorid zu einem leicht löslichen Salze, das nur aus einer syrupdicken Lösung krystallisirt. Die Krystalle sind schön blau und stark glänzend. Sie sind monoklinoëdrisch und bestehen aus der Combination  $\infty \text{P} + \text{P} - \text{P} \cdot \text{oP} \cdot (\infty \text{P} \infty)$ , mit vorwaltenden Hemipyramiden.  $\infty \text{P} 106^\circ 50'$ ;  $\text{oP} : - \text{P} 120^\circ 20'$ ;  $- \text{P} : - \text{P} 136^\circ 30'$ ;  $+ \text{P} : + \text{P} 126^\circ 40'$ . (Vordere Endkanten).

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 415

Marignac gab der Verbindung die Formel



und erhielt:

Metallsäuren	38,90
Kupferoxyd	23,10 = 18,44 Cu
Fluor	27,90
Wasser	21,14.

Nach Kupferoxyd berechnet beträgt das Atomgewicht des Metalls  $684,7 = (\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}}) = 684,1$ .

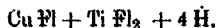
Die Verbindung ist daher nach der Formel



zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

	Berechnet Marignac		
$2 (\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}}) =$	1368,8	32,87	31,91
$2 \text{ Cu} =$	791,4	18,71	18,44
$5 \text{ Fl} =$	1169,0	27,64	27,90
$8 \text{ H} =$	900,0	21,28	21,14
	4228,7	100,00	99,39.

Das Fluorkupfer-Niob-Ilmenfluorid ist homöomorph mit:



### 8) Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Basen.

#### A. Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Kali.

##### a. Verbindungen der niobigen Säure mit Kali.

Ueber die Verbindungen der niobigen Säure mit Kali hat Marignac ebenfalls ausführliche Untersuchungen angestellt, die sich noch besonders dadurch auszeichnen, dass es Marignac gelang, durch langsames Verdunsten der Lösungen im leeren Raume deutlich ausgebildete Krystalle zu erhalten, die früher weder von H. Rose noch von mir dargestellt werden konnten, da wir die Lösungen des niobigsauren Kalis theils durch Alkohol niederschlugen, theils durch rasches Verdunsten an der Luft concentrirten. Dabei bildeten sich keine Krystalle, sondern nur krystallinische Salzmassen.



## 416 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Marignac beschrieb vier verschiedene Verbindungen der niobigen Säure mit Kali, nämlich:

	Atomgewicht des Metalls
1) $\bar{K}_8 (\text{Nb}_2 \text{O}_5)_7 + 32 \bar{H}$	686 = $(\text{Nb}_{7/2} \bar{H}_{7/2})$
2) $\bar{K}_4 (\text{Nb}_2 \text{O}_5)_3 + 16 \bar{H}$	684 = $(\text{Nb}_{3/2} \bar{H}_{3/2})$
3) $\bar{K}_3 (\text{Nb}_2 \text{O}_5)_2 + 13 \bar{H}$	710 = $(\text{Nb})$
4) $\bar{K} (\text{Nb}_2 \text{O}_5)_3 + 5 \bar{H}$	690 = $(\text{Nb}_{3/2} \bar{H}_{3/2})$

Da nun Marignac's  $\text{Nb}_2 \text{O}_5$  identisch ist meinem  $\text{Nb}_2 \text{O}_5$ , da sich ausserdem bei der Berechnung der Marignac'schen Analysen ergab, dass die angebliche Niob-säure in den meisten Fällen aus einem Gemenge von niobiger Säure und ilmeniger Säure bestand, so unterliegen vorstehende Formeln folgenden Abänderungen:

- 1)  $\bar{K}_8 \bar{H}_7 + 32 \bar{H}$ ;  $\bar{H} = (\bar{\text{Nb}}_{1/2} \bar{\text{H}}_{1/2})$
- 2)  $\bar{K}_4 \bar{H}_3 + 16 \bar{H}$ ;  $\bar{H} = (\bar{\text{Nb}}_{1/2} \bar{\text{H}}_{1/2})$
- 3)  $\bar{K}_3 \bar{H}_2 + 13 \bar{H}$ ;  $\bar{H} = (\bar{\text{Nb}})$
- 4)  $\bar{K} \bar{H}_3 + 5 \bar{H}$ ;  $\bar{H} = (\bar{\text{Nb}}_{1/2} \bar{\text{H}}_{1/2})$

Da aber  $\bar{\text{Nb}}$  und  $\bar{\text{H}}$  isomorph sind, so können sie sich auch gegenseitig in den verschiedensten Verhältnissen vertreten, ohne dass dies einen Einfluss auf die Form von gleich proportionirten Verbindungen ausübt. Die Krystallform obiger Salze wird also dieselbe bleiben, mag nun  $\bar{H}$  aus  $\bar{\text{Nb}}$  oder aus  $\bar{\text{H}}$ , oder aus einem Gemenge beider Säuren bestehen.

- 1)  $\bar{K}_8 \bar{H}_7 + 32 \bar{H}$ ;  $\bar{H} = (\bar{\text{Nb}}_{1/2} \bar{\text{H}}_{1/2})$ .

Diese Verbindung entsteht durch Lösen von  $\bar{K}_4 \bar{H}_3 + 16 \bar{H}$  in Wasser und langsames Verdunsten. Dabei bilden sich Krystalle, die andere Form und andere Zusammensetzung hatten, als  $\bar{K}_4 \bar{H}_3 + 16 \bar{H}$ .

Diese Krystalle bestanden aus rhombischen Pyramiden mit abgestumpften Ecken. Sie zeigten also die Flächen: P. oP.  $\infty \bar{P} \infty$ .  $\infty \bar{P} \infty$ . oP: P 134° 40'; P 118 (brachydiag.); 120° 40' (makrodiag.).

## Verbindungen von Niobium und Ilnenium, etc. 417

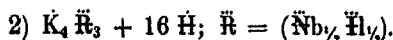
Als Zusammensetzung wurde gefunden :

Metallsäuren	58,75
Kali	23,47
Wasser	17,35
	99,17.

Atomgewicht des Metalls 681,1 =  $(\text{Nb}_{\frac{1}{2}}, \text{Il}_{\frac{1}{2}})$ .

Die Verbindung bestand daher aus:

	Berechnet	Marignac
7 $(\text{Nb}_{\frac{1}{2}}, \text{Il}_{\frac{1}{2}})$	= 11755,8	58,59
8 K	= 4710,4	23,47
32 H	= 3600,0	17,94
	20066,2	100,00
		99,17.



Dieses Salz bildete sich durch Schmelzen der Metallsäuren mit ihrem zwei bis dreifachen Gewichte kohlen-saurem Kali, Lösen in Wasser und langsamen Verdunsten der concentrirten Lösung im leeren Raume. Dabei ent-standen dicke monoklinoëdrische Krystalle der Combination

$\infty \text{P. oP. } (\infty \text{P } \infty). (2 \text{P } \infty). + \text{P.}$

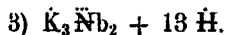
$\infty \text{P } 109^\circ 20'; \text{oP: } \infty \text{P } 94^\circ 30'; \text{oP: } (2 \text{P } \infty) 132^\circ 10'.$

Als Zusammensetzung wurde gefunden :

Metallsäuren	58,88
Kali	25,32
Wasser	19,20
	9,40.

Das nach Kali berechnete Atomgewicht des Metalls betrug 685,2. Das Salz bestand daher aus:

	Berechnet	Marignac
3 $(\text{Nb}_{\frac{1}{2}}, \text{Il}_{\frac{1}{2}})$	5004,0	54,44
4 K	2855,2	25,71
16 H	1800,0	19,85
	9159,2	100,00
		98,40.



Dieses Salz erhielt Marignac, als er zu einer Lösung der vorstehenden Salze einen Ueberschuss von Kalihydrat setzte und langsam im leeren Raume verdunsten liess.

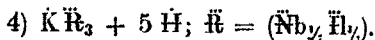
418 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die  
 Dabei entstanden monoklinoëdrische Krystalle der Com-  
 bination  $\infty P$ ,  $oP$ ,  $P \infty$ ,  $-P$ .  
 $\infty P 91^{\circ} 20'$ ;  $-P 80^{\circ} 56'$ ;  $oP: \infty P 128^{\circ} 50'$ ;  $\infty P: -P 57^{\circ} 50'$ .

Als Zusammensetzung wurde gefunden:

Metallsäuren	51,06
Kali	26,22
Wasser	22,25
	99,53.

Da sich das nach Kali berechnete Atomgewicht des Metalls zu 710,5 ergibt, welche Zahl dem Atomgewicht des Niobiums von 713,6 sehr nahe kommt, so kann man annehmen, dass in dieser Verbindung reine niobige Säure enthalten war. Das Salz besteht daher aus:

	Berechnet	Marignac
2 $\text{Nb}$ 3454,4	51,69	51,06
3 $\text{K}$ 1706,4	26,43	26,22
13 $\text{H}$ 1462,5	21,88	22,25
	100,00	99,53.



Diese Verbindung bildete sich beim Kochen einer Lösung von  $2 \text{KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3 + 2 \text{H}$  mit überschüssigem zweifach kohlen-saurem Kali. Dabei wurde fast die ganze Menge der Metallsäure in der Form eines pulverförmigen sauren Kalisalzes ausgefällt, welches fast unlöslich in Wasser ist.

Bei  $100^{\circ}$  getrocknet, hatte die Verbindung folgende Zusammensetzung:

Metallsäuren	80,61
Kali	9,88
Wasser	8,95
	99,44.

Atomgewicht des Metalls  $690,5 = (\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{H}_{\frac{1}{2}}) = 689,7$ .

Die Verbindung bestand demnach aus:

	Berechnet	Marignac
3 $(\ddot{\text{Nb}}_{\frac{1}{2}} \ddot{\text{H}}_{\frac{1}{2}}) = 5038,2$	81,41	80,61
$\text{K} = 588,8$	9,51	9,88
5 $\text{H} = 562,5$	9,08	8,95
	100,00	99,44.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium. etc. 419

### b. Verbindungen der Unterniobsäure (Nb) mit Kali.

Zu nachstehenden Untersuchungen wurde Unterniobsäure (Nb) aus Ferroilmenit von Haddam verwendet.

Das Kalihydrat wurde, um sicher zu sein, dass es kein Natron enthalte, aus gereinigtem Weinstein dargestellt. Aber trotzdem war es, wie wir sehen werden, nicht ganz frei davon.

Zur Darstellung des Kalisalzes wurde die Unterniobsäure in Hydrat verwandelt und dieses noch nass in kochender Kalilauge gelöst, welche doppelt so viel Kalihydrat enthielt, als die Quantität der trocknen Unterniobsäure betrug. Es entstand dabei, bei grösserer Verdünnung, eine in der Hitze ganz klare Lösung. Beim Eindampfen trübte sie sich und setzte nach dem Erkalten eine nicht unbeträchtliche Menge eines weissen pulverförmigen Salzes ab.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde weiter eingedampft und zuletzt über Schwefelsäure im leeren Raume bis zur Krystallbildung concentrirt.

Man erhielt dabei zwei Salze, No. 1 und No. 2, von verschiedener äusserer Beschaffenheit und etwas verschiedenem Wassergehalte.

No. 1 krystallisirte zuerst und bildete kleinere Krystalle als No. 2. Es waren kurze monoklinoëdrische Prismen mit den Flächen  $\infty P. oP. (\infty P \infty)$ .

No. 2 bildete grosse klare Krystalle von dicktafelförmiger Gestalt. Sie waren ebenfalls monoklinoëdrisch, mit den Flächen:  $\infty P. oP. (\infty P \infty)$ . Nur waren die Flächen  $(\infty P \infty)$  vorwaltend, wodurch die tafelförmige Gestalt der Krystalle bedingt wurde.

Durch diese fractionirten Krystallisationen wurden erhalten:

Pulverförmiges Salz	15,5	Theile.
Salz No. 1.	71,0	„
Salz No. 2.	99,0	„
	<hr/>	
	185,5	Theile.

Diese Verbindungen wurden jetzt näher untersucht.

## 420 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

### a. Weisses pulverförmiges Salz.

Eine vorläufige Probe zeigte, dass diese Verbindung ausser Unterniobsäure auch Kieselsäure, aus dem Kalihydrate, enthielt und dass ihr basischer Bestandtheil aus gleichen Atomen Kali und Natron bestand.

Beim Erhitzen verlor das lufttrockene Pulver 17,5 p.C. Wasser. Das entwässerte Salz wurde mit einem Gemische von Schwefelsäure und Flusssäure eingedampft und geschmolzen. Dabei entwich Fluorsilicium mit 4,39 p.C. Kieselsäure.

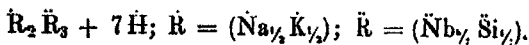
Nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser blieben 55,62 p.C. Metallsäure ungelöst.

Nach dem Verdampfen der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit blieb ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Natron zurück, dessen Quantität 45 p.C. betrug und das gleiche Atome Kali und Natron enthielt.

Man erhielt also:

Nb	55,62	{	60,01
Si	4,39		
(Na <sub>1/2</sub> K <sub>1/2</sub> )	22,49		
H	17,50		
			100,00.

Eine solche Verbindung entspricht der Formel:



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
3 (Nb <sub>1/2</sub> Si <sub>1/2</sub> ) =	2514,0	59,47    60,01
2 (K <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> ) =	976,7	23,09    22,49
7 H =	737,5	17,44    17,50
	4228,2	100,00    100,00.

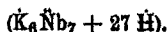
Ein ähnlich zusammengesetztes weisses Pulver erhielt auch Marignac, als er die von der Tantsäure geschiedenen Metallsäuren des Columbites von Bodenmais in einer Kalilauge löste, die nicht ganz frei von Natron war.

Dieses Pulver war nach der Formel  $\bar{R}_4 \bar{R}_3 + 9 \bar{H}$  zusammengesetzt;  $\bar{R} = (\bar{K}_{1/2} \bar{N}a_{1/2})$ ;  $\bar{R} = (\bar{N}b_{1/2} \bar{H}l_{1/2})$ . Diese Formel giebt:

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 421

	Berechnet Marignac	
3 (Nb <sub>7</sub> Il <sub>7</sub> ) = 4984,0	61,38	61,60
3 K = 1768,4	21,66	21,25
1 Na = 390,9	4,79	4,57
9 H = 1012,5	12,17	13,20
	8153,8	100,00
		100,62.

b. Prismatisches unterniobsaures Kali (No. 1).



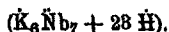
Als Resultat der Analyse dieses Salzes wurden erhalten:

Unterniobsäure	49,45
Kali	27,24
Wasser	23,31
	100,00.

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:  
 $K_6Nb_7 + 27 H$ , welche giebt:

7 Nb = 6395,2	49,32	49,45
6 K = 3532,8	27,24	27,24
27 H = 3037,5	23,44	23,31
	12965,5	100,00
		100,00.

c. Tafelförmiges unterniobsaures Kali (No. 2).



Dieses Salz gab:

Unterniobsäure	50,78
Kali	23,33
Wasser	20,89
	100,00.

Seine Zusammensetzung ist also =  $K_6Nb_7 + 23 H$ .

Diese Formel giebt:

7 Nb = 6395,2	51,09	50,78
6 K = 3532,2	23,22	23,33
23 H = 2587,5	20,89	20,89
	12515,5	100,00
		100,00.

### B. Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Natron.

a. Verbindungen der niobigen Säure mit Natron.

Bis jetzt kennen wir folgende Verbindungen der niobigen Säure mit Natron:

- 1)  $\text{Na}_3\text{Nb}_2$ .
- 2)  $\text{Na}_3\text{Nb}_2 + 9\text{H}$ .
- 3)  $\text{Na}_3\text{Nb}_2 + 24\text{H}$ .
- 4)  $\text{Na}_3\text{Nb}_4 + 21\text{H}$ .
- 5)  $\text{Na}\text{Nb} + 5\text{H}$ .
- 6)  $\text{Na}_4\text{Nb}_3 + 40\text{H}$ .
- 7)  $\text{Na}\text{Nb}_4 + 5\text{H}$ .

Mehrere dieser Verbindungen lassen sich leicht in Krystallen erhalten. Dieselben bilden kleine, durchsichtige, glasglänzende, luftbeständige vierseitige Prismen, mit Zuschürfungen der Endflächen, die sich nicht näher bestimmen liessen.

1)  $\text{Na}_3\text{Nb}$ .

H. Rose fand, dass 100 Theile niobige Säure beim Schmelzen mit überschüssigem kohlelsauren Natron 50,1 Theile Kohlensäure austrieben. Dabei verbinden sich also 1 Atom niobige Säure mit 3 Atom Natron zu  $\text{Na}_3\text{Nb}$ .

Diese Formel giebt:

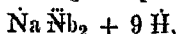
	Berechnet	H. Rose
1 Nb =	1727,2	59,56
3 Na	1172,7	41,54
	2899,9	100,00

2)  $\text{Na}_3\text{Nb}_2 + 9\text{H}$ .

Diese Verbindung bildet ein weisses, mehliges Pulver, welches auch unter der Lupe nichts Krystallinisches bemerken liess. Sie wurde erhalten bei Gelegenheit der Reduction des niobigen Kaliumfluorids durch überschüssiges Natrium. Als man die schwarze Salzmasse mit Wasser auskochte, entstand eine Lösung, die beim Erkalten ein weisses Pulver fallen liess, welches bei der Analyse gab:

Niobige Säure	61,10
Natron	20,29
Wasser	18,61
	100,00

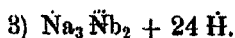
Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



welche giebt:

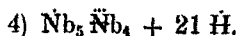
## Verbindungen von Niobium und Ilnenium, etc. 423

2 $\ddot{\text{N}}\text{b}$	3454,4	61,44	61,10
3 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	1172,7	20,61	20,29
9 $\ddot{\text{H}}$	1012,5	17,95	18,61
	5639,6	100,00	100,00.



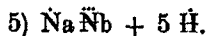
Diese Verbindung erhielt H. Rose durch Schmelzen von niobiger Säure mit überschüssigem Natronhydrat und Krystallisiren, wahrscheinlich bei sehr niedriger Temperatur. Die Zusammensetzung entsprach der Formel:  $\text{Na}_3 \ddot{\text{N}}\text{b}_2 + 24 \ddot{\text{H}}$ , welche giebt:

	Berechnet	H. Rose
2 $\ddot{\text{N}}\text{b}$	3454,4	47,14
3 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	1172,7	16,00
24 $\ddot{\text{H}}$	2700,0	36,86
	7327,0	100,00
	100,00	100,00.



Diese Verbindung entstand durch Zersetzung einer Auflösung von niobigem Kalifluorid durch sein gleiches Gewicht Natronhydrat unter Zusatz einer zur vollständigen Auflösung hinreichenden Menge von kochendem Wasser. Beim Erkalten der Lösung bildeten sich prismatische Krystalle. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel  $\text{Na}_3 \ddot{\text{N}}\text{b}_4 + 21 \ddot{\text{H}}$ . Diese Formel giebt:

4 $\ddot{\text{N}}\text{b}$	6908,8	61,54	61,23
5 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	1954,5	17,41	17,21
21 $\ddot{\text{H}}$	2362,5	21,05	21,56
	11225,8	100,00	100,00.



Durch Schmelzen von niobiger Säure mit Natronhydrat, Lösen in Wasser und Krystallisiren entstehen kleine glasglänzende vierseitige Prismen von der Zusammensetzung  $\text{Na} \ddot{\text{N}}\text{b} + 5 \ddot{\text{H}}$ . Diese Formel giebt:

$\ddot{\text{N}}\text{b}$	1727,2	64,50	63,01
$\ddot{\text{N}}\text{a}$	390,9	14,62	15,27
5 $\ddot{\text{H}}$	562,5	20,98	21,72
	2680,6	100,00	100,00.

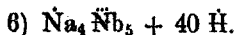


## 424 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Unter gleichen Umständen erhielt H. Rose prismatische Krystalle eines Salzes, das aber etwas mehr Wasser und Natron enthielt als vorstehende Verbindung. Ueberhaupt ist das einfach niobigsaurer Natron schwer rein zu erhalten, da sich wegen der verschiedenen Temperatur, bei der sich die Krystalle bilden, leicht Gemenge von Salzen von verschiedener Zusammensetzung erzeugen.

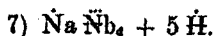
H. Rose erhielt:

Niobige Säure	60,82
Natron	15,86
Wasser	23,32
	100,00.



H. Rose fand, dass sich beim Zusammenschmelzen von niobiger Säure mit kohlen-saurem Natron, in nicht zu starker Hitze, ein saures Salz bildete, das sich beim Verdampfen der Lösung krystallinisch abschied. Seine Zusammensetzung war:  $\text{Na}_4\text{Nb}_5 + 40\text{H}$ . Diese Formel giebt:

	Berechnet	H. Rose
5 Nb	8636,0	58,75
4 Na	1563,6	10,64
40 H	4500,0	30,61
	14699,6	100,00
		100,00.

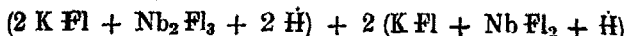


Nach H. Rose fällt Kohlensäure aus Lösungen von niobigsaurer Natron eine Verbindung, welche aus  $\text{Na}\text{Nb}_4 + 5\text{H}$  besteht.

b. Verbindungen von niobiger und Unterniobensäure mit Natron.



Darstellung durch Zersetzen von



durch das gleiche Gewicht Natronhydrat bei Gegenwart einer zur Auflösung hinreichenden Menge von kochendem Wasser.

Beim Erkalten der Lösung bilden sich kleine glasglänzende, vierseitige Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{Na}\text{Nb} + \text{Na}\text{Nb}_2 + 11\text{H}$ . Diese Formel giebt:

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 425

	Berechnet	Gefunden
$\dot{N}b \dot{N}b_2 = 3554,4$	63,79	63,20
$2 \dot{N}a = 781,8$	14,02	14,18
$11 \dot{H} = 1237,5$	22,19	22,62
$5573,7$	100,00	100,00

c. Verbindungen der Unterniobsäure mit Natron.



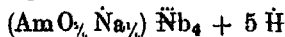
Man erhält diese Verbindung, wenn man Unterniob-Kaliumfluorid ( $KFl + NbFl_2 + \dot{H}$ ) durch sein gleiches Gewicht Natronhydrat zerlegt und so viel kochendes Wasser zusetzt, als zur Lösung des Niederschlags erforderlich ist. Beim Erkalten der Lösung bilden sich prismatische Krystalle von  $\dot{N}a_2 \dot{N}b_3 + 8 \dot{H}$ .

	Berechnet	Gefunden
$3 \dot{N}b = 2740,8$	61,98	62,05
$2 \dot{N}a = 781,8$	17,67	17,68
$8 \dot{H} = 900,0$	20,25	20,27
$4422,6$	100,00	100,00

### C. Niobige Säure und Ammoniak.

1) Vierfach niobigsaures Ammoniak-Natron.

Nach H. Rose bilden Ammoniaksalze in einer Lösung von niobigsaurem Natron nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag, der nach der Formel



zusammengesetzt ist. Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
$4 \dot{N}b = 6908,8$	88,50	87,61
$\frac{1}{6} NH_4 O = 270,8$	3,47	3,66
$\frac{1}{6} \dot{N}a = 65,1$	0,83	0,92
$5 \dot{H} = 562,5$	7,20	7,36
$7807,2$	100,00	99,55

### D. Verschiedene andere Verbindungen der niobigen Säure mit Basen.

Man kann eine grosse Anzahl von Verbindungen der Säuren des Niobiums mit verschiedenen Basen darstellen, wenn man Lösungen der letzteren durch Auflösungen von Natronsalzen der Säuren des Niobiums fällt.

H. Rose hat mehrere solcher Verbindungen näher untersucht. Dabei muss aber bemerkt werden, dass sich H. Rose dazu eines Natronsalzes der niobigen Säure bediente, welches er für einfach niobigsaures Natron hielt, dem aber, wie wir oben sahen, ein basischeres niobigsaures Natronsalz beigemengt war. Dies ist der Grund, weshalb H. Rose's Analysen dieser Verbindungen nicht gut mit den Formeln übereinstimmen, da sie gewöhnlich zu viel Basis enthielten.

1) Niobigsaure Magnesia. ( $\text{Mg Nb} + 4 \text{ H}$ ).

Weisser Niederschlag, der bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung hatte:

	Berechnet	H. Rose
Nb 1727,2	71,04	72,19
Mg 254,5	10,46	11,12
4 H 450,0	18,50	17,05
2431,2	100,00	100,36.

2) Niobigsaures Eisenoxyd. ( $\text{Fe}_2 \text{Nb}_3 + 8 \text{ H}$ ).

Lösungen von niobigsaurem Natron und Eisenchlorid bilden erst nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag. Derselbe bestand aus:

	Berechnet	H. Rose.
3 Nb 5187,6	64,16	62,33
2 Fe 2000,0	24,72	26,48
8 H 900,0	11,12	11,12
8087,6	100,00	99,93.

3) Niobigsaures Kupferoxyd. ( $\text{Cu Nb} + 2 \text{ H}$ ).

Hellgrüner Niederschlag. Derselbe bestand aus:

	Berechnet	H. Rose.
Nb 1727,2	70,56	69,82
Cu 495,7	20,25	21,53
2 H 225,0	9,19	9,39
2447,9	100,00	100,54.

4) Niobigsaures Quecksilberoxydul. ( $\text{Hg Nb} + 3 \text{ H}$ ).

Hellgelber Niederschlag, welcher grünlich und bei 100° roth wird. Derselbe bestand aus:

## Saytzeff: Umwandlung der Bernsteinsäure etc. 427

	Berechnet	H. Rose.
Nb 1727,2	37,91	33,21
Hg 2000,0	55,07	59,78
3 H 337,5	7,02	7,01
	100,00	100,00.

5) Niobigsaures Silberoxyd. ( $2 \text{Äg Nb} + \text{H}$ ).

Gelblich weisser Niederschlag, der beim Trocknen braun und bei  $100^\circ$  schwarz wird. Derselbe bestand aus:

	Berechnet	Gefunden
2 Nb 3454,4	53,28	50,45
2 Äg 2899,2	44,88	47,31
1 H 112,5	1,89	1,98
	100,00	99,74.

(Fortsetzung folgt.)

## Umwandlung der Bernsteinsäure in den entsprechenden zweiatomigen Alkohol.

Vorläufige Mittheilung

von

Dr. Alexander Saytzeff.

Durch Einwirkung des trockenen Natriumamalgams auf eine Mischung von Chlorsuccinyl und Essigsäure in ätherischer Lösung, gelang es mir, Butylglycol zu erhalten. Das hierbei entstehende Glycol wird wahrscheinlich das wirkliche Homologon des Aethylglycols sein. Ich bin gegenwärtig mit der Untersuchung der Verwandlungen dieses Glycols beschäftigt, um seine Structur festzustellen, und hoffe darüber bald ausführlich berichten zu können.

Kasan, den 30. Mai 1871.

## Der Kobaltultramarin, ein weiterer Beitrag zur Kenntniss von der Entstehung der Körperfarbe;

von

W. Stein.<sup>1)</sup>

Wie ich am Thonerde-Ultramarin nachgewiesen habe, kann eine blaue Körperfarbe entstehen durch das Zusammenwirken innig gemischter schwarzer und weisser Moleküle, d. h. derselben optischen Elemente, welche, nur mechanisch gemengt, das Grau erzeugen. Nennt man letztere Mischung eine körperliche, so kann man erstere eine molekulare nennen und sich vorstellen, dass man im Grau, Schwarz neben Weiss, im Blau Schwarz durch Weiss hindurch sieht. Die atomistische Mischung, d. h. die chemische Verbindung in der strengsten Bedeutung des Wortes, wird in vielen Fällen die gleiche optische Wirkung wie die molekulare hervorbringen; es würde jedoch zur Zeit noch zu früh sein, allgemeine Schlüsse in dieser Richtung machen zu wollen, da manche Erscheinungen vorkommen, die sich auf so einfache Weise nicht erklären lassen.

Ich habe deshalb als zweites Beispiel für meinen oben aufgestellten Satz den Kobaltultramarin gewählt, der, ähnlich wie Lösungen, Legirungen u. m. a. in die Kategorie derjenigen Vereinigungen gehört, welche auf der Grenze zwischen körperlicher und atomistischer Mischung stehen oder einen Mittelzustand beider darstellen, und die ich als molekulare bezeichnet habe.

Das Kobaltoxydul ( $\text{CoO}$ ) ist im reinen Zustande „olivengrün“, das Kobaltoxyd ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) schwarzgrau. Beim schwachen Glühen an der Luft gehen beide in schwarzes

---

<sup>1)</sup> Ich benutze diese Gelegenheit, um auf einen Druckfehler aufmerksam zu machen, welcher sich Bd. 3, 139 in meiner Abhandlung über Kaliumultramarin eingeschlichen hat. Es soll dort nämlich Zeile 4 von oben anstatt „natrium“ heissen kalium.

zur Kenntniss von der Entstehung der Körperfarbe. 429

Einfach-Oxyduloxyd ( $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ) und bei starkem Glühen in Vierfach-Oxyduloxyd ( $4 \text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ), welches gleichfalls schwarz ist, oder nach Rammelsberg in ein Gemisch von beiden über.

Wenn demnach Kobaltoxydul als Aluminat in einem Ultramarin vorkäme, wie von Manchen angenommen wird, so müsste dieser sich durch eine blaugrüne oder grünblaue Farbe auszeichnen. Man braucht jedoch nur an das Verhalten des reinen und salpetersauren Oxyduls beim Glühen unter Luftzutritt und an die bekannte Löthrohrprobe zu denken, um ein solches Vorkommen für sehr unwahrscheinlich zu halten.

Durch die folgenden Versuche, welche theils mein Assistent Dr. v. Gehren, theils der Stud. chem. Simon ausführte, beabsichtigte ich, positive Beweise für die Natur des im Kobaltultramarin enthaltenen Oxydes beizubringen. Es wurde dazu eine, schon seit länger als 20 Jahren in der Sammlung des Dresdner Polytechnikums befindliche Probe Ultramarin verwendet, welcher sich frei von Arsen erwies, aber ausser den Hauptbestandtheilen Kieselerde und merkwürdigerweise nur Spuren von Phosphorsäure enthielt.<sup>1)</sup>

Zuerst wurde versucht, die Anwesenheit eines höheren Kobaltoxydes durch das Auftreten von Chlor bei Behandlung des Ultramarins mit Salzsäure nachzuweisen. Es zeigte sich jedoch, dass derselbe weder durch kochende Salzsäure noch durch Glühen in salzsaurem Gase verändert wurde. Nicht einmal concentrirte Schwefelsäure wirkte beim Kochen merklich darauf ein.

Eine Reduction durch Wasserstoff zur Ermittlung der Sauerstoffmenge gelang erst bei der Hitze eines Mitscherlich'schen Kohlenröhrenofens. 0,891 zuvor aus-

<sup>1)</sup> Da ich voraussetzen zu dürfen glaubte, dass entweder keine, oder mehr Phosphorsäure vorhanden sein müsste, so wurde der Versuch mehrmals mit dem phosphorsäurefreien Molybdänreagenz, jedoch stets mit gleichem Resultate wiederholt.

geglühter Ultramarin verloren dadurch schliesslich 0,060 = 6,78 p.C. Sauerstoff. Der Glührückstand hatte eine schwarze Farbe angenommen.

Auf trockenem Wege lässt sich der Kobaltultramarin zwar durch Schmelzen mit kohlen-saurem oder doppelt-schwefelsaurem Natron aufschliessen; viel leichter jedoch und ohne dass Glühhitze nöthig wäre, erfolgt dies durch Kalihydrat, welches man im Silbertiegel mit wenig Wasser und dem Ultramarin schmilzt und im Flusse erhält, bis die blaue Farbe des letzteren in eine schwarze oder braunschwarze übergegangen ist. Bei stärkerem und längerem Erhitzen bildet sich eine krystallinische Kaliverbindung, indem wahrscheinlich die sogenannte Kobaltsäure ( $\text{Co}_3\text{O}_5$ ) entsteht. Durch Behandlung der Schmelze mit Wasser geht alle Thonerde in Lösung, die man auf diese Weise zugleich am leichtesten und vollständigsten vom Kobalt trennen kann. Das auf dem Filter gesammelte Kobaltoxyd wird auf bekannte Weise als Kobaltmetall vom Kali befreit und nach nochmaliger Reduction als Metall gewogen. Auf diese Art wurde, unter Anwendung eines durch Alkohol gereinigten, von Kieselerde und Thonerde freien Kalis, aus 0,976 frisch geglühten Ultramarins erhalten:

I. Kieselerde	0,089	=	4,00 p.C.
Thonerde	0,668	=	68,45 „
Kobaltmetall	0,203	=	20,80 „
Sauerstoff	0,066	=	6,75 „

Die in diesem Versuche und durch Glühen in Wasserstoffermittelten Sauerstoffmengen stimmen sehr gut überein. Für Thonerde und Kobalt wurden in einem anderen Versuche durch Aufschliessen mit kohlen-saurem Natronkali und Trennung der Thonerde vom Kobaltoxydul mittelst essigsäuren Natrons ebenfalls wohl übereinstimmende Zahlen erhalten, nämlich

II. Thonerde	68,52 p.C.
Kobalt	20,66 „

deren Abweichung von den ersteren sich dadurch erklärt, dass die Thonerde etwas kobalthaltig geblieben war.

20,8 Kobalt verlangen nun,

1) um überzugehen in Co O	5,64 Sauerstoff
2) " " " " Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,46 "
3) " " " " Co O. Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	7,52 "
4) " " " " 4 Co O. Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	6,58 "

Hieraus ist ersichtlich, dass in dem untersuchten Ultramarin ein Gemenge der Oxyde 3 und 4 (ziemlich genau vier Theile des letztern auf einen Theil des erstern) enthalten ist, wie es durch Glühen des Kobaltoxyduls an der Luft ebenfalls erhalten wird. Es findet die erwähnte chemische Widerstandsfähigkeit des Ultramarins ihre Erklärung in den bekannten Eigenschaften dieses Oxyds, ohne dass es nöthig wäre, die Annahme einer chemischen Verbindung zu machen, die keinesfalls wahrscheinlich ist.

Die Annahme einer nur molekularen Mischung wird übrigens durch einen synthetischen Versuch unterstützt, der sehr leicht gelingt. Herr Simon erhielt nämlich durch Glühen eines Gemenges von schwarzem käuflichem Kobaltoxyd und reiner Thonerde blauen Ultramarin. Zu beachten ist bei Ausführung des Versuchs nur, dass die Thonerde ganz locker, die Mischung sehr innig ist und die Erhitzung lange genug und bei lebhafter Rothglühhitze stattfindet.

## Ueber die Aethyldiacetsäure und einige Abkömmlinge derselben;

von

A. Geuther.<sup>1)</sup>

### I. Beste Darstellungsweise der Aethyldiacetsäure.

Wenn man Natrium auf Essigsäureäther einwirken lässt, so hängt es von der relativen Menge beider ab, ob man viel vom Natriumsalz der Säure oder weniger und dann mehr von den Producten erhält, welche dieses Salz

<sup>1)</sup> Vom Verf. mitgetheilt aus der Jenaischen Zeitschrift 6, Heft 4.



## 432 Geuther: Ueber die Aethyl-di-acetsäure und

bei der Einwirkung von Wärme liefert. Wendet man, so wie ich früher angab, auf 100 Th. Essigäther 12 Th. Natrium an,<sup>1)</sup> so wird in Folge der anhaltenden Erwärmung, welche nöthig ist, die letzten Mengen von Natrium in Lösung zu bringen, ein Theil des gebildeten Natriumsalzes schon unter Bildung harzartiger Producte, Dehydracetsäure u. a. verändert.<sup>2)</sup> Es ist deshalb für die Darstellung von Aethyl-di-acetsäure vortheilhaft, einen grossen Ueberschuss von Essigäther anzuwenden, damit die Lösung des Natriums vollständig schon bei niederer Temperatur sich vollendet, wie dies bei einem früher von mir zu anderem Zwecke angestellten Versuche geschehen war, wobei unter Anwendung von 4 Pfund Essigäther und 60 Grm. Natrium 165 Grm. Säure erhalten wurden.<sup>3)</sup> Diese Menge entspricht einer Menge Natriumsalz, in welcher fast genau die Menge des angewandten Metalls enthalten war und welche überhaupt die grösste ist, welche unter diesen Umständen gebildet werden wird.

### II. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyl-di-acetsäure.

Phosphorpentachlorid wirkt auf Aethyl-di-acetsäure leicht, aber ohne starke Erwärmung und unter Entwicklung gasförmiger Producte ein. Um die Einwirkung zu vollenden, sind 2 Mgte. des ersteren, auf 1 Mgt. des letzteren, oder 330 Grm. auf 100 Grm. nöthig. Schliesslich vollendet man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Man wendet am besten eine geräumige Kochflasche an, in welche man die Aethyl-di-acetsäure bringt, schüttet aus einer anderen ebensolchen das Phosphorpentachlorid in kleinen Mengen zu und verschliesst die erstere Kochflasche beständig zur Abhaltung von Feuchtigkeit durch einen mit einem offenen Chlorecalciumrohr versehenen Kork. In dem Maasse, wie die Einwirkung unter Verschwinden des

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschrift 2, 390.

<sup>2)</sup> Ebend. S. 397.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 60.

Phosphorpentachlorids und unter Entwicklung von Gasen fortschreitet, bräunt sich die Flüssigkeit, bis sie schliesslich eine dunkel rothbraune Farbe angenommen hat.

Die bei der Einwirkung reichlich sich entwickelnden Gase bestehen aus Salzsäure hauptsächlich und Chloräthyl. Chloracetyl bildet sich nicht, denn weder im vorgeschlagenen Wasser, noch bei der Zersetzung des niedrigst siedenden Destillationsproductes mit Wasser konnte Essigsäure gefunden werden.

Die gebildete Flüssigkeit besteht aus Phosphoroxychlorid und den Chlorüren mehrerer Säuren; sie destillirt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes bis zu 160° über. Das bei 120° Destillirende besteht hauptsächlich aus Phosphoroxychlorid, es zersetzt sich unter starker Erhitzung mit Wasser und abs. Alkohol, das zwischen 120° und 140° Uebergangene enthält weniger Phosphoroxychlorid, es zersetzt sich mit Wasser und abs. Alkohol weniger heftig, während das zwischen 140° und 160° Destillirte eine noch geringere Erwärmung bei seiner Zersetzung mit Wasser und abs. Alkohol verursacht. Da bei wiederholter Destillation des Productes immer etwas kohliger Rückstand bleibt, also dabei eine theilweise Zersetzung stattfindet, und da ferner die Zersetzungsproducte mit abs. Alkohol auch nicht durch Destillation in reinem Zustande zu erhalten waren, so wurde die Zersetzung mit Wasser zur Trennung der gebildeten Producte resp. deren Zersetzungsproducte angewandt.

Das durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Aethyldiacetsäure erhaltene unmittelbare Product wird nach dem Erkalten zu kaltem Wasser, welches sich in einem von aussen gut abgekühlten Kolben befindet, allmählich gegossen. Nach jedesmaligem Umschütteln löst es sich leicht auf. Der Kolben wird darauf mit einem Kühler verbunden und erhitzt. Zuerst destillirt neben Wasser resp. Salzsäure ein klares, auch bei starker Abkühlung nicht erstarrendes Oel reichlich über, allmählich vermindert sich die Menge desselben und die mitdestillirende wässrige Flüssigkeit wird milchig. Da nun bei guter

Kühlung das noch mitdestillirende Oel krystallinisch erstarrt und die milchige Flüssigkeit gleichfalls Krystalle liefert, so ist es gut, anfangs stark zu kühlen, wenn aber dieser Zeitpunkt eingetreten ist, die Vorlage zu wechseln und gar nicht mehr zu kühlen, damit das Wasser im Kühler warm werde, oder das kalte Wasser in Letzterem durch warmes zu ersetzen, um ein leicht eintretendes Zukrystallisiren des Kühlrohrs zu verhindern. Bei fortgesetzter Destillation nimmt die milchige Beschaffenheit des Destillats wieder ab; ist das Letztere längere Zeit völlig klar übergegangen, so unterbricht man die Destillation.

Die auf diese Weise gewonnenen zwei Destillate und der Rückstand enthalten jedes der Hauptsache nach ein bestimmtes, aber mit dem andern noch gemengtes Product, nämlich das erste Destillat ein mit den Wasserdämpfen sehr leicht übergehendes, nicht erstarrendes neutrales Oel, das zweite Destillat eine mit den Wasserdämpfen sich leicht verflüchtigende Säure und der Rückstand eine mit den Wasserdämpfen sich nur sehr schwer verflüchtigende Säure. Durch wiederholte gleiche Destillationen mit Wasser erreicht man eine weitere Trennung der in den beiden ursprünglichen Destillaten enthaltenen Substanzen, während eine Anzahl von wässrigen Rückständen bleibt, welche noch schwer flüchtige Säure enthalten. Vollständig rein wird schliesslich das neutrale Oel, welches immer noch viel der leicht flüchtigen Säure gelöst enthält, gewonnen, wenn man dasselbe wiederholt mit einer conc. überschüssigen Lösung von Natriumcarbonat schüttelt, bis alle Säure gebunden ist und keine Kohlensäure mehr entweicht, und es dann abdestillirt. Das rückständig bleibende Natriumsalz mit Schwefelsäure übersättigt, liefert die gelöst gewesene Säure, welche gleichfalls mit den Wasserdämpfen überdestillirt wird. Dieselbe wird abfiltrirt, mit den bei den früheren Destillationen krystallisirt abgeschiedenen reinen Portionen vereinigt und unter wenig Wasser zusammengeschmolzen. Aus den dabei erhaltenen Filtraten kann die gelöste Säure durch wiederholte kurze

Destillationen gewonnen werden. Zur Reindarstellung der schwer flüchtigen Säure wird der ursprüngliche Destillationsrückstand sammt den späteren ebensolchen mit Natriumcarbonat neutralisirt, von einer grösseren Menge eines ausgeschiedenen dunklen Harzes durch Filtriren getrennt, eingedampft, ein Theil des Natriumphosphats auskrystallisiren gelassen und die noch braune Mutterlauge schliesslich zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol völlig ausgezogen, welcher das Salz der Säure auflöst, während Natriumphosphat und Kochsalz völlig ungelöst bleiben. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die conc. wässrige Lösung der vollständigen Entfernung allen Alkohols halber noch einige Zeit erhitzt, darauf mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und zur Entfernung von noch etwa vorhandener leichtflüchtiger Säure mit dem Kühler verbunden gekocht. Sobald das Uebergehende ganz wasserhell erscheint und keine Spur von Oel mehr enthält, wird erkalten gelassen und der Kolbenrückstand mit alkoholfreiem Aether wiederholt ausgezogen. Nach dem Entwässern der ätherischen Lösung mittelst Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers bleibt ein braunes Oel zurück, das beim Stehen über Schwefelsäure fast vollständig krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird die wässrige Lösung der Krystalle mit Thierkohle entfärbt und durch langsames Eindunsten zur Krystallisation gebracht. Die nicht weiter Krystalle liefernde Mutterlauge besteht aus der wässrigen Lösung einer ölartigen Säure, welche, obwohl nur in geringer Menge vorhanden, doch die Ursache ist, dass eine grössere Menge der krystallisirenden Säure gleichzeitig in Lösung erhalten wird.

Die auf diese Weise erhaltene, mit den Wasserdämpfen sich sehr schwer verflüchtigende Säure ist im Folgenden mit dem Namen Monochlortetracrylsäure bezeichnet. Sie hat die nämliche Zusammensetzung, wie die sich mit den Wasserdämpfen leicht verflüchtigende Säure, welche den Namen Monochlorquartenylsäure erhalten hat.

## 1) Monochlorquartenylsäure.

Es ist dies dieselbe Säure, deren Eigenschaften und Salze von O. Frölich unter dem Namen „Monochlorcrotonsäure und ihre Salze“ früher beschrieben worden sind.<sup>1)</sup> Dies geschah zu einer Zeit, da die Angaben Schlippe's über die flüchtigen Säuren des Crotonöls noch nicht als falsch erkannt waren und speciell die Nichtexistenz einer Säure von der Formel  $C_4H_6O_2$  unter ihnen noch nicht erwiesen war. Seitdem ist das geschehen<sup>2)</sup> und in Folge dieser Erkenntniss der Name „Crotonsäure“ für eine Säure  $C_4H_6O_2$ , welche zum Crotonöl in gar keiner Beziehung steht, als unpassend aufzugeben. Der Name „Quartenylsäure“ ist nach der von A. W. Hofmann vorgeschlagenen Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe<sup>3)</sup> gebildet: zu dem Quartenyl ( $C_4H_7$ ) steht die Quartenylsäure (von welcher unsere Säure ein Chlorsubstitutionsproduct ist) in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethyl.

Den am angeführten Orte mitgetheilten Eigenschaften der Säure und ihrer Verbindungen ist hier nichts weiter hinzuzufügen, als etwa, dass die Säure mit überschüssiger Kalilauge ohne Zersetzung gekocht werden kann.

## 2) Monochlortetracrylsäure.

Diese Säure bildet farblose, lange, stark lichtbrechende, nadel- oder säulenförmige monokline Krystalle, welche bei  $94^\circ$  unverändert schmelzen und zwischen  $206^\circ$  und  $211^\circ$  destilliren. Dabei findet theilweise Zersetzung statt, indem unter bemerkbarem Salzsäureaustritt eine niedriger schmelzende oder flüssige Substanz gebildet wird. Das etwas schmierig erscheinende Destillat schmilzt bei  $89^\circ$ . Die Monochlortetracrylsäure ist in Wasser leichter löslich als die mit ihr metamere Monochlorquartenylsäure: 35,2 Th. Wasser von  $19^\circ$  lösen 1 Th. der Säure. Beim Sieden ihrer

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschrift 5, 82.

<sup>2)</sup> Ebend. 6, 45.

<sup>3)</sup> Jahresbericht f. 1865. S. 413.

Lösung verflüchtigt sie sich mit den Wasserdämpfen nur langsam, aber unverändert.

0,2129 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten und darauf vorsichtig geschmolzenen Säure gaben 0,0853 Grm. Wasser und 0,3058 Grm. Kohlensäure, was 0,009478 Grm. = 4,4 p.C. Wasserstoff und 0,083284 Grm. = 39,1 p.C. Kohlenstoff entspricht.

0,2058 Grm. lieferten 0,2455 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,060738 Grm. = 29,5 p.C. Chlor.

	Ber.	Get.
C <sub>4</sub>	= 39,8	39,1
H <sub>5</sub>	= 4,1	4,4
Cl	= 29,5	29,5
O <sub>2</sub>	= 26,6	—
	<u>100,0.</u>	

Die Monochlortetracrylsäure ist eine ziemlich starke Säure, welche leicht die kohlensuren Salze zersetzt. Mit überschüssiger Kalilauge kann sie nicht ohne Zersetzung gekocht werden (siehe unten: Tetrolsäure). Von ihr sind bis jetzt die folgenden Salze, welche z. Th. in Wasser sehr leicht löslich sind, dargestellt worden.

Natriumsalz. Glänzende, dünne, blättrige, luftbeständige Krystalle, welche in Wasser ungemein leicht löslich sind, noch leichter als das Natriumsalz der Monochlorquartenylsäure und sich gleichfalls in Alkohol leichter als das letztere Salz lösen.

0,0883 Grm. lufttrocknes Salz verloren über Schwefelsäure und im Luftbad bei 100—105° 0,0058 Grm. = 6,6 p.C. Wasser und lieferten 0,0414 Grm. Natriumsulfat, entspr. 0,01341 Grm. = 15,2 p.C. Natrium.

Für die Formel: 2 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>Na) + OH<sub>2</sub> berechnen sich 6,0 p.C. Wasser und 15,2 p.C. Natrium.

Baryumsalz. Dicke farblose rhombische Octaeder, welche in Wasser leicht löslich sind, indem 1 Th. derselben zur Lösung nur 2,2 Th. Wasser von 18° bedürfen.

0,4166 Grm. der lufttrocknen Krystalle verloren weder über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen auf 110° an Gewicht und lieferten 0,2557 Grm. SO<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>, entsprechend 0,150347 Grm. = 36,1 p.C. Baryum.

Die Formel: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>Ba verlangt 36,4 p.C. Baryum.

## 438 Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure und

Die wässrige Lösung der Krystalle füllt Silbernitratlösung weiss, fein krystallinisch, dagegen nicht die Lösungen von Blei- und Kupferacetat.

Kupfersalz. Kleine dicke blaue Krystalle, welche sich beim Eindunsten der blauen Lösung von Kupfercarbonat in der Säure über Schwefelsäure ausscheiden.

0,1392 Grm. lufttrockner Krystalle verloren bei 100–102°, indem sie grün wurden, 0,0043 Grm. = 4,0 p.C. Wasser und hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,0328 Grm. Kupferoxyd, entspr. 0,02619 Grm. = 18,8 p.C. Kupfer.

Die Formel:  $(C_4H_4ClO_2)_3Cu + OH_2$  verlangt 5,6 p.C. Wasser und 19,8 p.C. Kupfer.

Silbersalz. Fein krystallinischer Niederschlag, welcher beim Vermischen der Lösungen von Argentinitrat und dem Baryumsalz der Säure entsteht.

Monochlortetracryl-Aethyläther. Wird durch mehrtägiges Digeriren der Säure mit durch Salzsäuregas gesättigtem Alkohol, Ausscheiden mit Wasser und Rectificiren erhalten. Er ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem angenehmen aromatischen, dem des Monochlorquartenylsäure-Aethers sehr ähnlichen Geruch. Er destillirt bei 184° corr. unverändert und besitzt das spec. Gewicht 1,111 bei 16,5°. Seine Zusammensetzung ist:  $C_4H_4ClO_2$ .  $C_2H_5$ .

0,2590 Grm. des bei 180–181 (uncorr.) siedenden Haupttheils gaben 0,4633 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,126356 Grm. = 48,8 p.C. Kohlenstoff und 0,1461 Grm. Wasser, entspr. 0,016233 Grm. = 6,3 p.C. Wasserstoff.

	Ber.	Gef.
$C_8$	= 48,5	48,8
$H_9$	= 6,1	6,3
$Cl$	= 23,9	—
$O_2$	= 21,5	—
	<u>100,0.</u>	

### 3) Das ölförmige Product.

Dasselbe stellt eine farblose, und wenn es zur Entfernung etwa darin gelöster Monochlorquartenylsäure mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung genügend gewaschen

worden ist, auch eine neutral reagirende Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist. Nach dem Entwässern mittelst Calciumchlorids destillirt geht sie von 155—200° über, zuletzt unter theilweiser Zersetzung. Da innerhalb dieser Grenzen die Siedepunkte des Aethyläther von der Monochlorquartenylsäure (161,4°) und von der Monochlor-tetracrylsäure (184°) liegen, so war es wahrscheinlich, dass das ölförmige Product der Hauptsache nach ein Gemenge dieser beiden Aethylverbindungen sei, womit auch der Geruch desselben in Uebereinstimmung war. Um dies zu beweisen, wurden verschieden siedende Theile der Analyse unterworfen.

0,2107 Grm. einer zwischen 158 und 159° destillirten Portion lieferten 0,2084 Grm. Argentichlorid, was 0,051556 Grm. = 24,4 p.C. Chlor entspricht.

0,2458 Grm. einer zwischen 161 und 163° destillirten Portion gaben 0,4323 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1179 Grm. = 48,0 p.C. Kohlenstoff und 0,1429 Grm. Wasser, entspr. 0,015878 Grm. = 6,5 p.C. Wasserstoff.

0,1968 Grm. des zwischen 175—180° unter geringer Zersetzung siedenden Theils gaben 0,8195 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,087136 Grm. = 44,3 p.C. Kohlenstoff und 0,1069 Grm. Wasser, entspr. 0,011878 Grm. = 6,0 p.C. Wasserstoff.

	Ber.		Gef.	
C <sub>8</sub> =	48,5	—	48,0	44,3
H <sub>9</sub> =	6,1	—	6,5	6,0
Cl =	23,9	24,4	—	—
O <sub>2</sub> =	21,5	—	—	—
	<u>100,0.</u>			

Diese Resultate zeigen in der That, dass der Haupttheil des öligen Products aus Monochlorquartenylsäureäther und Monochlortetracrylsäureäther besteht, dass dem letzteren aber noch ein nicht unverändert destillirbares Product beigemengt ist.

Zur weiteren Bestätigung dieses Nachweises und um zugleich die betreffenden Säuren zu gewinnen, wurden die das ölförmige Product ausmachenden Aether wieder gleichförmig gemischt und mit Hilfe von conc. wässriger Salzsäure zersetzt. Sie wurden dazu mit dem dreifachen Volum der Säure in Röhren eingeschlossen und während



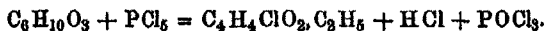
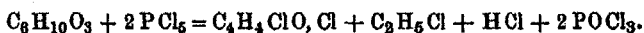
#### 440 Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure und

mehrerer Tage im Oelbad bis auf  $125^{\circ}$  erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden die Röhren erkalten gelassen und nach dem Oeffnen in der Flamme durch Stellen in warmes Wasser von dem gebildeten Aethylchlorid befreit, von Neuem zugeschmolzen und so fort verfahren, bis eine Bildung von Chloräthyl nicht mehr zu bemerken war. Es war nun nur noch eine geringe Menge Oel übrig geblieben, welches von Neuem mit conc. Salzsäure eingeschlossen und erhitzt nicht weiter verändert wurde. Dasselbe besitzt einen eigenthümlich scharfen Geruch und destillirt zwischen  $165$  und  $195^{\circ}$  über. Da dasselbe hienach offenbar eine Gemenge darstellte und seine Zersetzung der geringen Menge Substanz halber nicht ausführbar war, so wurde es nicht weiter untersucht. Wird der gesammte wässrige Röhreninhalt, welcher eine braune Farbe angenommen hat, in einen Kolben gebracht und gekocht, so destillirt zuerst noch eine Kleinigkeit des eben erwähnten Oels, darauf aber Monochlorquartenylsäure, während, wenn diese nicht mehr übergeht, im Kolbenrückstand viel Monochlortetracrylsäure enthalten ist, welche durch alkoholfreien Aether leicht ausgezogen werden kann. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie, von nur ganz wenig einer nicht weiter untersuchten öligen Säure durchtränkt, krystallinisch zurück. Sie wird aus Wasser umkrystallisirt und dabei mit Thierkohle entfärbt. Die ölige Säure findet sich als sehr leicht löslich in der letzten Mutterlauge. Sie sowohl als das durch Zersetzungsproducte jener im ursprünglichen Oel enthaltenen Substanz, welche die bei der Destillation der höher siedenden Theile beobachtete geringe Zersetzung verursacht.

Eine Zersetzung des Aethergemisches mit Hülfe von überschüssiger Kalilauge an Stelle von Salzsäure gelingt vorzüglich bei Zusatz von etwas Alkohol und Erhitzen im Wasserbade leicht, dabei bleibt aber nur die Monochlorquartenylsäure unverändert, während die Monochlortetracrylsäure unter Austritt von Chlor und Wasserstoff

in eine Säure von der Zusammensetzung  $C_4H_4O_2$  (siehe „Tetrolsäure“) verwandelt wird.

Die wesentlichen Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyl-diäcetyläther sind also die Chloride der Monochlorquartenylsäure und der Monochlor-tetraacrylsäure, die Aether dieser beiden Säuren, Aethylchlorid, Salzsäure, Phosphoroxychlorid und ein die braune Färbung bewirkender beim Destilliren der mit Wasser zersetzten Producte als braunes Harz zum Vorschein kommender Körper. Abgesehen von diesem letzteren lässt sich die Bildung der ersteren aus der Aethyl-diäcetyläther durch folgende einfache Gleichungen ausdrücken:



Dass der erwähnte harzartige Körper ein wesentliches Zersetzungsproduct ist, geht daraus hervor, dass die Mengen von Chlorquartenylsäure, Chlortetraacrylsäure und den Aethern beider, welche erhalten werden, verhältnissmässig kleiner sind. Aus 600 Grm. Aethyl-diäcetyläther wurden erhalten: 105 Grm. reine Monochlorquartenylsäure, 36 Grm. reine Monochlortetraacrylsäure, 76 Grm. des neutralen Aethergemisches beider Säuren und 36 Grm. der über Schwefelsäure nicht weiter eindunstenden und Krystalle abscheidenden Mutterlauge der Chlortetraacrylsäure, welche aus dieser Säure zu  $\frac{2}{3}$  noch bestehen mochte. Die Mengen der beiden metameren Säuren sind also, wie man sieht, nicht gleich gross, es wird mehr Monochlorquartenylsäure als Monochlortetraacrylsäure erhalten, was gewiss in der leichteren Veränderlichkeit der letzteren Säure mit begründet ist.

#### 4) Quartenylsäure.

Eine gesättigte Lösung des Natriumsalzes der Monochlorquartenylsäure wird mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht und häufig umgeschüttelt. Dabei findet unter geringer Erwärmung der

## 442 Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure und

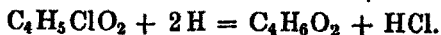
Flüssigkeit anfangs nur spärliche Wasserstoffentwicklung, die erst gegen das Ende der Reaction etwas reichlicher wird, statt. Sobald diese letztere gleichförmig weiter geht, kann die Reaction als beendet angesehen werden. Die alkalische Lösung wird vom Quecksilber abgossen, filtrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und mit alkoholfreiem Aether wiederholt durchgeschüttelt. Nach dem Entwässern der ätherischen Auszüge mittelst Chlorcalcium wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende ölförmige Säure rectificirt. Sie geht fast ganz zwischen  $168^{\circ}$  und  $175^{\circ}$  über und nur wenn die angewandte Chlorquartenylsäure etwas Chlortetraacrylsäure enthält, destillirt ein dem entsprechender Theil etwas höher. Die auf diese Weise entstehende Säure ist chlorfrei und hat, wie die folgende Analyse zeigt, die Zusammensetzung:  $C_4H_6O_2$ .

0,2506 Grm. des zwischen  $168$  und  $169^{\circ}$  destillirten Theils gaben  
 0,5105 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,139227 Grm. = 55,6 p.C.  
 Kohlenstoff und 0,1677 Grm. Wasser, entspr. 0,018633 Grm. =  
 7,4 p.C. Wasserstoff.

	Ber.	Ge.
$C_4$ =	55,8	55,6
$H_6$ =	7,0	7,4
$O_2$ =	37,2	—
	<u>100,0.</u>	

Die Quartenylsäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit von stechendem, an Buttersäure erinnernden Geruch, welche selbst bei  $-15^{\circ}$  nicht fest wird und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen lässt. Ihr Siedepunkt liegt bei  $171,9^{\circ}$  corr., ihr spec. Gewicht ist 1,018 bei  $25^{\circ}$ .

Sie entsteht aus der Monochlorquartenylsäure nach der Gleichung:



Aus 12 Grm. der ersteren wurden 7,5 Grm. der letzteren gewonnen.

Von den Salzen der Quartenylsäure sind die folgenden dargestellt worden:

**Natriumsalz.** Aus der mit Natriumcarbonat gesättigten Lösung der Säure krystallisirt es nach dem Eindampfen in nadelförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen, in feuchter Luft zerfliesslichen Krystallen.

**Baryumsalz.** Kleine luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle, welche beim Sättigen der Säurelösung mit Bariumcarbonat nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung erhalten werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_4H_5O_2, Ba + OH_2$ .

0,2783 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren über Schwefelsäure und dann im Luftbad auf  $105^\circ$  erhitzt 10,6 p.C. Wasser und hinterliessen nach dem Glühen 0,1571 Grm. Baryumcarbonat, entspricht 0,10925 Grm. = 39,5 p.C. Baryum.

Die obige Formel verlangt: 10,5 p.C. Wasser und 39,9 p.C. Baryum.

**Calciumsalz.** Sehr leicht lösliche concentrisch gruppirte, oft sternförmig an einander gereihte Nadeln oder Blättchen von der Zusammensetzung:  $C_4H_5O_2, Ca + OH_2$ .

0,3695 Grm. lufttrocknes Salz verloren über Schwefelsäure und schliesslich im Luftbad bis  $102^\circ$  erhitzt 0,0504 Grm. = 13,7 p.C. Wasser und hinterliessen nach dem Glühen 0,0861 Grm. Calciumoxyd, entspricht 0,615 Grm. = 16,6 p.C. Calcium. Die Formel verlangt: 14,6 p.C. Wasser und 16,3 p.C. Calcium.

**Bleisalz.** Feine verfilzte in der Flüssigkeit hell und durchsichtig, nach dem Trocknen weiss und atlasglänzend erscheinende Nadeln, welche bei  $68^\circ$  zu einer halbdurchsichtigen Masse schmelzen, die auch nach dem Erkalten amorph bleibt. Sie haben die Zusammensetzung:  $(C_4H_5O_2)_2Pb + OH_2$ . Entstehen durch Auflösen von Bleicarbonat in wässriger, warmer Quartenylsäurelösung.

0,3016 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei  $100^\circ$  0,0108 Grm. = 3,6 p.C. Wasser und lieferten 0,2284 Grm. Bleisulfat, entspricht 0,15604 Grm. = 51,7 p.C. Blei.

Die Formel verlangt: 4,6 p.C. Wasser und 52,4 p.C. Blei.

**Silbersalz.** Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Argentinitrat einen weissen käsigen, in Wasser fast unlöslichen, am Lichte sich nur langsam schwärzenden Niederschlag von der Zusammensetzung:  $(C_4H_5O_2)_2Ag$ .

0,2645 Grm. von einer ersten, durch zur vollständigen Umsetzung ungenügenden Silbernitratmenge bewirkten Fällung verloren luft-

#### 444 Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure und

trocken angewandt beim Erhitzen auf 95° (bei höherer Temperatur tritt Bräunung ein) nichts am Gewicht und lieferten 0,1937 Grm. Chlorsilber, entspr. 0,14578 Grm. = 55,1 p.C. Silber.

0,2051 Grm. derselben Fällung über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1838 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,050127 Grm. = 24,4 p.C. Kohlenstoff und 0,0544 Grm. Wasser, entspr. 0,006044 Grm. = 2,9 p.C. Wasserstoff.

0,2726 Grm. durch völlige Ausfällung des Filtrats der ersten Fällung durch Silbernitrat erhalten und bei 95° getrocknet, lieferten 0,1996 Grm. Chlorsilber, entspr. 0,150222 Grm. = 55,1 p.C. Silber.

	Ber.	Gef.	
C <sub>8</sub> =	24,9	24,4	—
H <sub>10</sub> =	2,6	2,9	—
Ag =	55,9	55,1	55,1
O <sub>4</sub> =	18,6	—	—
	100,0.		

Die Lösung der quartenylsauren Salze giebt mit Ferrichlorid eine braungelbe, flockige, mit Cupriacetat eine hellblaue, in kleinen Mengen fast weiss erscheinende Fällung.

Quartenylsäure-Aethyläther. Farblose, eigenthümlich nicht unangenehm riechende bei 136° corr. siedende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht 0,927 bei 19° ist.

0,1884 Grm. des bei 134—135° destillirten Theils gaben 0,4381 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,11948 Grm. = 63,4 p.C. Kohlenstoff und 0,1539 Grm. Wasser, entspr. 0,0171 Grm. = 9,1 p.C. Wasserstoff.

	Ber.	Gef.
C <sub>8</sub> =	63,1	63,4
H <sub>10</sub> =	8,8	9,1
O <sub>2</sub> =	28,1	—
	100,0.	

Die Zersetzung, welche die Quartenylsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat erleidet, wurde auf folgende Weise untersucht. Die mit Kalilauge neutralisirte Lösung der Säure wurde zur Trockne eingedampft und, mit der dreifachen Menge gepulverten Kalihydrats gemischt, im Silbertiegel so lange vorsichtig geschmolzen, bis die anfangs auftretende starke Wasserstoffgasentwicklung nachliess. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Es wurden zwei

saure Destillate erhalten, das zuerst übergegangene Destillat A. und das zuletzt übergegangene Destillat B. Das erste Destillat A. wurde nahezu zur Hälfte wieder mit Natriumcarbonat neutralisirt und abermals destillirt. Das erhaltene saure Destillat wurde mit Natriumcarbonat schwach übersättigt, zur Trockne eingedampft und mit abs. Alkohol ausgezogen. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand (I.) betrug nur wenig und wurde ganz zu einer Natriumbestimmung verwandt.

I. Die 0,0918 Grm. desselben wurden nach dem Trocknen bei 120° erst vorsichtig geschmolzen, was ohne Verlust geschah, und darauf verbrannt. Es hinterblieben 0,0515 Grm. weisses geschmolzenes Natriumcarbonat, entspr. 0,02235 Grm. = 24,5 p.C. Natrium.

Der verbliebene Destillationsrückstand wurde nun mit Natriumcarbonat genau neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge abs. Alkohols digerirt. Das Gelöste (II.) sowohl, als das Ungelöste (III.) wurde jedes für sich ganz zur Analyse verwandt.

II. 0,1396 Grm. getrocknetes und ohne Verlust schmelzbares Salz hinterliessen nach dem Verbrennen 0,0879 Grm. Natriumcarbonat, entspricht 0,038145 Grm. = 27,3 p.C. Natrium.

III. 0,1114 Grm. ebenso geschmolzenes Salz gaben 0,0706 Grm. Natriumcarbonat, entspr. 0,030638 Grm. = 27,5 p.C. Natrium.

Das letzte Destillat B. wurde ebenfalls mit Natriumcarbonat schwach übersättigt, zur Trockne gebracht und mit abs. Alkohol behandelt. Das darin Lösliche (IV.) wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols zur Analyse verwandt.

IV. Die 0,1970 Grm. konnten nach dem Trocknen ohne Verlust geschmolzen werden. Sie hinterliessen nach dem Glühen 0,1277 Grm. Natriumcarbonat, entspr. 0,055417 Grm. = 28,1 p.C. Natrium.

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Hauptmenge der Salze (II., III. und IV.), also etwa  $\frac{4}{5}$  vom Ganzen, fast reines Natrium-Acetat war, welches 28,0 p.C. Natrium enthält, und dass der kleine Theil (I.), also etwa  $\frac{1}{5}$  vom Ganzen, aus einem Gemisch der Natriumsalze von Essigsäure und noch unveränderter Quartenylsäure (welches 21,3 p.C. Natrium verlangt) bestanden hat. Darnach kann es aber keinem Zweifel unterliegen, dass als Zersetzungsproduct der Quartenylsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Essigsäure gebildet wird, nach der Gleichung:



## 446 Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure und

Die Quartenylsäure stimmt darin also vollständig überein mit der einen von den beiden bekannten metameren Säuren, nämlich der Tetracrylsäure („feste Crotonsäure“), unterscheidet sich darin aber von der andern, der Methacrylsäure, welche mit Kalihydrat geschmolzen Ameisensäure und Propionsäure liefert.

### 5) Tetracrylsäure.

(„Feste Crotonsäure“.)

Dieselbe entsteht aus der Monochlortetracrylsäure auf ganz analoge Weise und unter analogen Umständen, wie die Quartenylsäure aus der Monochlorquartenylsäure. Die mit Natriumamalgam behandelte wässrige Lösung des Natriumsalzes, bis eine gleichmässige Wasserstoffentwicklung eintritt, wurde vom Quecksilber abgossen, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Destilliren des Aethers im Wasserbade bleibt die Säure geschmolzen zurück. Sie erstarrte sehr rasch beim Erkalten zu farblosen Nadeln. Eine damit vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung ergab denselben zu  $79,5^{\circ}$  und den Erstarrungspunkt zu  $78^{\circ}$ . Die Krystalle erwiesen sich ausserdem als frei von Chlor. Da der Schmelzpunkt der sogen. „festen Crotonsäure“ aber bei  $72^{\circ}$  und ihr Erstarrungspunkt bei  $70,5^{\circ}$  liegt, so konnte die beobachtete Abweichung wohl in der Beimengung einer höher schmelzenden Substanz begründet sein. Die Krystallmasse wurde deshalb zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt. Die den grösseren Theil ausmachenden, zuerst ausgeschiedenen Krystalle, welche dicke farblose Tafeln des monoklinen Systems darstellen, besaßen nun in der That den Schmelzpunkt  $71,5^{\circ}$ , den Erstarrungspunkt  $70^{\circ}$ , und ausserdem den corr. Siedepunkt  $187,4^{\circ}$ , wie ihn die Säure aus Cyanallyl zeigt. Dass sie auch dieselbe Zusammensetzung wie die letztere besaßen, zeigt die folgende Analyse:

0,2895 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben  
0,5912 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,161236 Grm. = 55,7 p.C.  
Kohlenstoff und 0,1880 Grm. Wasser, entspr. 0,020333 Grm. =  
7,0 p.C. Wasserstoff.

	Ber.	Gef.
C <sub>4</sub> =	55,8	55,7
H <sub>6</sub> =	7,0	7,0
O <sub>2</sub> =	37,2	—
	<hr/>	
	100,0.	

Mit den späteren Krystallisationen stieg der Schmelzpunkt und betrug bei der letzten 81—81,5°, ohne dass äusserlich eine Veränderung an denselben wahrzunehmen gewesen wäre. Die Analyse dieser Partie ergab folgende Zahlen:

0,1995 Grm. der geschmolzenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0,4092 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1116 Grm. = 55,9 p.C. Kohlenstoff und 0,1148 Grm. Wasser, entspr. 0,012756 Grm. = 6,4 p.C. Wasserstoff; also im Kohlenstoff eine Abweichung von nur 0,1 p.C., im Wasserstoff von 0,6 p.C. von der Zusammensetzung der Tetracrylsäure.

Daraus geht schon zur Genüge hervor, dass die höher schmelzenden Krystalle zum grössten Theil noch aus Tetracrylsäure bestanden, und dass die Ursache des erhöhten Schmelzpunktes der Beimengung einer Säure zuzuschreiben ist, deren Kohlenstoffgehalt etwas grösser, deren Wasserstoffgehalt aber geringer und deren Schmelzpunkt beträchtlich höher sein muss, als der der Tetracrylsäure.

Es wurden nun sämtliche Krystallisationen vom Schmelzpunkt über 72° und bis 81° vereinigt und destillirt. Sie gingen zwischen 170° und 184° über. Die von 170—175° destillirte Portion besass einen Schmelzpunkt von 72—75° und ergab bei der Analyse 56,5 p.C. Kohlenstoff und 6,8 p.C. Wasserstoff, während die von 175—184° destillirte Portion einen Schmelzpunkt von 77—80° besass und bei der Analyse 56,3 p.C. Kohlenstoff und 6,5 p.C. Wasserstoff gab. Diese Resultate bestätigen die oben ausgesprochene Vermuthung im Betreff der Zusammensetzung der Verunreinigung und zeigen, dass der Siedepunkt derselben jedenfalls niedriger, als der der Tetracrylsäure sein wird.



## 6. Tetrolsäure.

Diese Säure entsteht aus der Monochlortetraacrylsäure, wenn deren Aether durch überschüssige Kalilauge zersetzt wird. Dabei geht die Monochlortetraacrylsäure unter Austritt von Chlorwasserstoff in Tetrolsäure über. Zu ihrer Darstellung kann man bequem das ölförmige Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyldiacetsäure, also das Gemenge von Monochlorquartenylsäure- und Monochlortetraacrylsäure-Aether verwenden (siehe oben S. 438). Man versetzt dasselbe mit einer etwas grösseren Menge Kalilauge, als zur völligen Zersetzung der Aether nöthig ist, fügt noch etwas Alkohol hinzu und erwärmt den an einem umgekehrten Kühler befestigten Kolben so lange im Wasserbade, bis das ölförmige Product verschwunden ist. Sollte die Flüssigkeit, ehe dies geschieht, neutral geworden sein, so fügt man noch etwas Kalihydrat hinzu, vermeidet aber einen zu grossen Ueberschuss, da durch einen solchen die Tetrolsäure selbst wieder verändert wird. Der Inhalt des Kolbens wird nun destillirt, bis kein Alkohol<sup>1)</sup> mehr übergeht, dann mit Schwefelsäure übersättigt und abermals destillirt, bis die als Aether vorhanden gewesene und durch diese Operationen nicht veränderte Monochlorquartenylsäure völlig übergegangen ist. Der saure Rückstand wird mit alkoholfreiem Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert und im Wasserbade vom Aether befreit. Der beim Erkalten krystallinisch erstarrende bräunlich gefärbte chlorfreie Rückstand kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser farblos erhalten werden und stellt nun die reine Säure dar. Dieselbe besitzt, wie die folgende Analyse zeigt, die Zusammensetzung:  $C_4H_4O_2$ .

0,2456 Grm. der über Schwefelsäure völlig getrockneten Säure gaben 0,5126 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1398 Grm. =

<sup>1)</sup> Mit diesem destillirt eine kleine Menge eines durch Vermischen mit Wasser und nachheriges Schütteln mit Aether zu erhaltenden, lauchartig riechenden chlorhaltigen Oels, wahrscheinlich identisch mit dem, welches beim Behandeln der Aether mit Salzsäure übrig bleibt.

57,0 p.C. Kohlenstoff und 0,111 Grm. Wasser entspr. 0,012338 Grm.  
= 5,0 p.C. Wasserstoff.

	Ber.	Gef.
C <sub>4</sub> =	57,1	57,0
H <sub>4</sub> =	4,8	5,0
O <sub>2</sub> =	38,1	-
	<hr/> 100,0	

Die Tetrolsäure krystallisirt aus der wässrigen Lösung in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche in Wasser sehr leicht löslich und in feuchter Luft zerfliesslich sind. In Alkohol und Aether ist sie gleichfalls leicht löslich. Sie schmilzt, wenn über Schwefelsäure völlig getrocknet, bei 76,5° und erstarrt vollständig wieder bei 70,5°. Sie siedet bei 203° corr., und destillirt unverändert über, beim Erkalten sofort wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Sie geht aus der Monochlortetracrylsäure hervor nach der Gleichung:

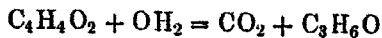


Um dieser Gleichung gemäss die Tetrolsäure direct aus der Monochlortetracrylsäure zu erzeugen, wurden 2 Grm. der Letzteren mit dreimal so viel Kalihydrat, als zur Neutralisation hingereicht hätte, in wässriger Lösung 12 Stunden im Wasserbade unter Ersetzung des verdampfenden Wassers behandelt. Darauf wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und mit reinem Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb nur sehr wenig krystallisirte Säure, welche sich als völlig chlorfrei erwies (alle Monochlortetracrylsäure war also unter Bildung von Kaliumchlorid zersetzt worden), und nachdem sie auf Fliesspapier über Schwefelsäure völlig getrocknet worden war, den Schmelzpunkt 76° zeigte. Da sie auch ausserdem zerfliesslich wie die Tetrolsäure war, so ist es offenbar, dass sie aus derselben bestand.

Der Grund, weshalb trotz der völligen Zersetzung der Monochlortetracrylsäure durch die Kalilauge doch nur so sehr wenig Tetrolsäure erhalten wurde, kann nur in einer weiteren Zersetzbarkeit auch dieser Säure durch überschüssige Kalilauge zu suchen sein. Da aber andere fixe

## 450 Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure und

Zersetzungsproducte nicht aufgefunden werden konnten, so können es nur flüchtige sein, welche dabei entstehen, vermuthlich Kohlensäure und Aceton, welche nach der Gleichung:



aus ihr hervorgehen.

### III. Ueber das Diäthyldiacetsäure-Amid und die Einwirkung von Ammoniak auf Aethyldiacetsäure-Aether in der Hitze.

Die Einwirkung des conc. Ammoniaks auf Aethyldiacetsäure-Aether bei gewöhnlicher Temperatur verläuft bekanntlich so, dass zwei Producte etwa zu gleichen Mengen entstehen: ein in Wasser lösliches Amid ( $C_6H_{11}NO_2$ ), welches unter Zutritt von 1 Mgt. Ammoniak und Austritt von ein Mgt. Alkohol entsteht, und ein in Wasser unlösliches Amid ( $C_8H_{15}NO_2$ ), welches unter Zutritt von 1 Mgt. Ammoniak und Austritt von 1 Mgt. Wasser gebildet wird. Das Erstere kann also als das Amid der Aethyldiacetsäure, das Letztere als das Amid der Diäthyldiacetsäure oder aber als das Aethylamid der Aethyldiacetsäure angesehen werden.<sup>1)</sup> Zur Entscheidung der Frage, ob die eine oder die andere Auffassung für das unlösliche Amid die richtigere sei, wurden folgende Versuche unternommen.

1) Wird das unlösliche Amid in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, oder werden die Gefässe öfters geöffnet, so bemerkt man zugleich mit dem allmählichen Flüssigwerden kleiner Mengen der Krystalle das Auftreten von Ammoniak. Es lag der Gedanke nahe, dass diese Veränderung des Amids durch die Feuchtigkeit bewirkt werde, und dasselbe schon durch Wasser, rascher wahrscheinlich durch wässrige Säuren unter Bildung von Ammoniak wieder in Aethyldiacetsäureäther übergehe, aus welchem es durch Ammoniak unter Austritt von Wasser gebildet wurde. Der Versuch hat, was die Wirkung der verdünnten Säuren anlangt, diese Vermuthung bestätigt. 2 Grm. des

<sup>1)</sup> Vgl. Jena'sche Zeitschrift Bd. 2, S. 404.

unlöslichen Amids wurden mit verdünnter Salzsäure in einen verschliessbaren Cylinder einen Tag lang öfters durchgeschüttelt. Bald nach dem Zusammensein schon begann die Verflüssigung der Krystalle, allmählich verschwand der eigenthümliche Geruch des Amids und dafür trat derjenige des Aethyldiacetsäureäthers auf. Das schliesslich übriggebliebene Oel wurde von der wässrigen Flüssigkeit abdestillirt und entwässert. Es betrug 1,5 Grm. und ging beim Rectificiren zwischen 175° und 196° über. Seine Analyse ergab, dass es fast reiner Aethyldiacetsäureäther war. Der wässrige salzsaure Rückstand hinterliess nach dem Eindampfen zur Trockne 0,75 Grm. in absoluten Aether unlöslichen, reinen Salmiak. Wenn die Zersetzung nach der Gleichung:



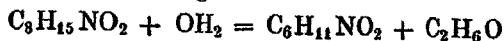
verlaufen wäre, so hätten 2 Grm. Aethyldiacetsäureäther und 0,7 Grm. Salmiak erhalten werden müssen.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass das unlösliche Amid nicht als das Aethylamid der Aethyldiacetsäure, sondern als das Amid der Diäthyldiacetsäure aufzufassen ist.

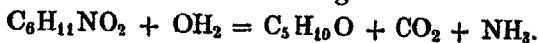
2) Es wurden 6 Grm. des unlöslichen Amids mit 27 Grm. Wasser in ein Rohr eingeschlossen und zunächst im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit wurde das Rohr wieder erkalten gelassen, wobei die zu einem Oel geschmolzenen Krystalle, vornehmlich beim Schütteln, wieder erstarrten; aber schon nach vierstündigem Erhitzen fand dies nicht mehr statt, zugleich hatte das Oel an Volumen abgenommen. Es wurde die Erhitzung während mehrerer Tage fortgesetzt und allmählich im Luftbad die Temperatur bis 130° gesteigert, so lange nämlich, als noch eine Volumabnahme des Oels zu bemerken war. Das Volumen der nun verbleibenden öligen Flüssigkeit betrug ein Dritteltheil vom Volumen der angewandten geschmolzenen Krystalle. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme war kaum ein Druck wahrnehmbar, der Inhalt roch stark ammoniakalisch. Derselbe wurde in ein Kölbchen

gespült und das Oel mit dem Kühler überdestillirt. Da der wässrige Theil des Destillats viel Ammoniumcarbonat enthielt, so wurde das gesammte Destillat mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, was unter starkem Aufbrausen von Kohlensäure stattfand, und abermals destillirt. Die Menge des über Chlorcalcium entwässerten Oels betrug 3 Grm. und destillirte von 78—208° über. Es enthielt ausser einer kleinen Menge Alkohol hauptsächlich Aethylaceton und wenig höher siedendes Product. Der erste wässrige Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade langsam zur Trockne gebracht und ergab 1 Grm. des löslichen fein krystallinischen Amids der Aethyldiacetsäure mit all seinen charakteristischen Eigenschaften.

Der Verlauf der Einwirkung war also der Hauptsache nach so, dass ein Theil des unlöslichen Amids unter Wasseraufnahme und Alkoholbildung in das lösliche Amid überging nach der Gleichung:



und ein Theil von diesem durch weitere Aufnahme von Wasser in Aethylaceton, Kohlensäure und Ammoniak verwandelt wurde nach der Gleichung:



Dass diese Zersetzung des löslichen Amids in der That statt hat, dies sowohl als das, warum es dieselbe nur theilweise erleidet, haben zwei vergleichende Versuche gelehrt. In dem einen wurde lösliches Amid mit der 16fachen Menge reinen Wassers in ein Rohr eingeschlossen und während 9 Stunden auf 135° erhitzt. Das Resultat war eine theilweise Zersetzung desselben nach obiger Gleichung in Aethylaceton und Ammoniumcarbonat. Der Grund, warum eine vollständige Zersetzung bei dieser Temperatur nicht statt hatte, konnte in der Bildung des Ammoniumcarbonats liegen, und in der That blieb lösliches Amid mit einer wässrigen mässig conc. Lösung von Ammoniumcarbonat in gleicher Weise behandelt, fast vollständig unverändert.

Was die geringe Menge höher siedendes Product war, welches bei der Zersetzung des unlöslichen Amids im oben angeführten Versuche mit erhalten wurde, konnte seiner geringen Menge halber hier nicht entschieden werden. Um dasselbe in grösserer Menge zu erhalten, wurde nicht erst das unlösliche Amid dargestellt, sondern es wurden sogleich die Materialien dazu, Ammoniak und Aethyldiacet säureäther auf einander wirken gelassen.

3) Aethyldiacetsäureäther wurde mit dem 4—5fachen Volum conc. wässrigen Ammoniaks in Röhren eingeschlossen und im Oelbad während mehrerer Tage von  $100^{\circ}$  auf  $120^{\circ}$  erhitzt, nämlich so lange, bis die Volummenge des Aethers sich nicht mehr verminderte. Es war dies der Fall, wenn die gute Hälfte seines ursprünglichen Volumens verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Flüssigkeit so vollständig wie möglich vom aufschwimmenden Oel getrennt, dieses zunächst einmal mit reinem, ein zweitesmal mit schwefelsäurehaltigem Wasser destillirt und dann entwässert. 65 Grm. angewandter Aether gaben so 20 Grm. ölförmiges Product.

Als die wässrige Lösung destillirt wurde, ging sehr viel Alkohol mit nur wenig Oel in Lösung über, ausserdem war an das mit destillirende Ammoniak eine beträchtliche Menge Kohlensäure gebunden.

Das ölförmige Product zeigte sich bei der Rectification aus drei Parteien bestehend, aus einer etwas über  $100^{\circ}$  siedenden, aus einer zwischen  $190$  und  $200^{\circ}$  destillirenden, und aus einer von  $200$ — $215^{\circ}$  übergehenden. Die mittlere bestand aus noch unzersetzt gebliebenem Aethyldiacet säureäther, sie wurde abermals mit conc. Ammoniak eingeschlossen und weiter zersetzt. Die niedrigst siedende Portion war wahrscheinlich Aethylaceton, sie wurde durch Schütteln mit saurem Natriumsulfit in eine krystallinische Verbindung übergeführt, welche nach dem Abfiltriren und Abpressen durch Kochen mit Natriumcarbonat wieder zersetzt wurde. Das übergehende Oel, welches leichter als Wasser war, wurde mit Chlorcalciumlösung geschüt-

#### 454 Geuther: Ueber die Aethyldiacetsäure etc.

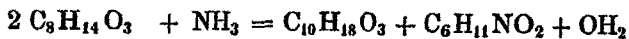
telt, entwässert und rectificirt. Es ging zwischen 100 und 102° über.

0,1678 Grm. desselben gaben 0,4273 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,11654 Grm. = 69,5 p.C. Kohlenstoff und 0,1842 Grm. Wasser, entspr. 0,020467 Grm. = 12,2 p.C. Wasserstoff.

Darnach war es also in der That Aethylaceton, welches verlangt: 69,7 p.C. Kohlenstoff und 11,7 p.C. Wasserstoff.

Die etwa 8 Grm. betragende Menge höchst siedendes Product wurde wiederholt destillirt, und schliesslich, da vermuthet wurde, dass es der von Frankland und Duppa beobachtete Diäthylacetsäureäther (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>)<sup>1)</sup> vorzüglich sein möchte, welcher zwischen 210 und 212° destillirt, das zwischen diesen Temperaturen Uebergehende analysirt. Es wurden erhalten 63,9 p.C. Kohlenstoff und 9,9 p.C. Wasserstoff, während der Diäthylacetsäureäther 64,5 p.C. Kohlenstoff und 9,7 p.C. Wasserstoff verlangt. Es unterliegt darnach keinem Zweifel, dass in der That dies Product Diäthylacetsäureäther ist.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass bei der Zersetzung des Aethyldiacetsäureäthers durch Ammoniak in höherer Temperatur oder auch bei der Zersetzung des unlöslichen Amids (Diäthylacetsäure-Amid) durch Wasser in der Wärme neben löslichem Amid (Aethylacet-Amid) eine geringe Menge von Diäthylacetsäureäther entsteht nach den Gleichungen:



Ich kann diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne der wesentlichen Hülfe dankend zu gedenken, welche mir mein früherer Assistent Herr Dr. O. Frölich bei den zeitraubenden und zum Theil schwierigen Untersuchungen in ausgezeichneter Weise geleistet hat.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 208.

## Ueber die Synthese des normalen Propylalkohols, ausgehend vom Aethylalkohol;

von

A. Rossi.

(Im Auszuge aus der Gazzetta chimica italiana, 1871, S. 230.)

Um vom Aethylalkohol zum Propylalkohol zu gelangen, stellte Rossi zuerst das Cyanäthyl dar und verwandelte dieses in Propionsäure; aus dem Kalksalze derselben gewann er durch Destillation mit Ameisensäurem Kalk den Aldehyd der Propionsäure und diesen reducirte er mit Natriumamalgam zu Propylalkohol.

Zur Darstellung des Propionsäurealdehydes wurde das Gemenge des propionsauren und Ameisensäuren Kalkes in kleinen Portionen zu 10—12 Grammen der Destillation unterworfen. Jede dieser Operationen dauert etwa 15—20 Minuten. Gleichzeitig mit einer reichlichen Entwicklung von Gas destillirt eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich in der mit Kältemischung umgebenen Vorlage ansammelt. Das Product, welchem noch eine geringe Menge Wasser von unvollständiger Austrocknung der Salze beigemischt ist, wiegt etwa den vierten Theil des angewandten Gemisches. Bei der Destillation geht der grösste Theil unter 70° über; hierauf steigt das Thermometer langsam bis über 100°. Durch wiederholte Rectification des unter 70° siedenden Antheiles gelang es, eine Substanz zu gewinnen, welche den Siedepunkt zwischen 48° und 50° hatte; diese wurde mit Chlorcalcium von aller Feuchtigkeit befreit und nochmals der Destillation unterworfen. — Die Menge des reinen Propionsäure-Aldehydes, welche man auf diese Weise erhält, beträgt etwa 0,4 des Rohproductes; das Uebrige besteht aus einer geringen Menge einer Flüssigkeit, welche zwischen 60° und 80° siedet und mit saurem schwefligsaurem Natron sich verbindet — Verfasser ist geneigt, sie für unreinen Butylalkohol zu halten — und überdem aus



einer oder mehreren Substanzen, welche von  $80^{\circ}$  bis über  $100^{\circ}$  übergehen, mit saurem schwefligsaurem Natron keine Verbindung eingehen, jedoch weiter nicht untersucht sind.

Der gereinigte Propionsäurealdehyd ist eine farblose, leichter als Wasser bewegliche Flüssigkeit von höchst scharfem und erstickendem Aldehydgeruch. Er löst sich im dreifachen Gewichte Wasser und siedet zwischen  $49^{\circ}$  und  $50^{\circ}$  bei 740 Mm. Druck. Bei  $0^{\circ}$  besitzt er ein spezifisches Gewicht von 0,8047. — Die Analyse ergab 62,20 p.C. C. und 10,32 p.C. H.; die Formel  $C_3H_6O$  erheischt 62,05 p.C. C. und 10,34 p.C. H.

Der Propionsäurealdehyd oxydirt sich an der Luft und reducirt rasch die ammoniakalische Silberlösung, indem er das Metall als Spiegel absetzt. Ein Volum des Aldehydes löst sich mit starker Entwicklung von Wärme in etwa anderthalb Volumen einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron. Diese Lösung krystallisirt nicht bei der Abkühlung; bei der Destillation mit kohlen-saurem Natron wird Aldehyd regenerirt, doch ist ihm, bisweilen in sehr beträchtlicher Menge, eine andere Substanz beigemischt, welche einen höheren Siedepunkt als der Aldehyd besitzt und wahrscheinlich durch die Einwirkung des kohlen-sauren Alkalis entstanden ist. Aus Mangel an Substanz war eine genauere Untersuchung unthunlich. Behandelt man eine wässrige Lösung des Aldehydes mit kaustischem Kali in der Kälte, so trübt sie sich sogleich, entwickelt beim Erwärmen einen pikanten, dem Aldehyde fremden Geruch und hiebei scheidet sich eine zähe, leicht gebräunte Flüssigkeit ab, welche an den Wänden des Gefäßes haftet.

Um den Propionsäurealdehyd in Propylalkohol zu verwandeln, wurde er in kleinen Mengen von etwa 10 Grammen in der zwanzigfachen Quantität Wasser gelöst, die Lösung in Eiswasser gestellt und allmählich, in Fristen von etwa je einer Stunde, 100 Grm. 1procentiges Natrium-amalgam mit genug verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, um die Flüssigkeit schwach sauer zu erhalten. Da das

## Propylalkohols, ausgehend vom Aethylalkohol. 457

gebildete schwefelsaure Natron den Aldehyd aus der Lösung ausscheidet und somit der Einwirkung des Wasserstoffes entzieht, so wurde nach Zugabe von 700—800 Grm. Amalgam die Flüssigkeit abdestillirt und das Destillat von Neuem mit Amalgam versetzt, bis keine merkliche Reduction von Silberlösung mehr eintrat. Man vereinigt nun die Producte der verschiedenen Operationen und filtrirt zuerst die Flüssigkeit, um eine ölige Substanz, welche stets den Alkohol begleitet, abzuscheiden, und unterwirft sie hierauf wiederholten Destillationen, wobei man stets die zuerst übergehenden Theile als die alkoholreichsten gesondert auffängt. Durch gepulverte Potasche wird der Alkohol ausgeschieden und schwimmt als Oel auf der alkalischen Flüssigkeit. Die Menge des so erhaltenen rohen noch wasserhaltigen Alkohols beträgt  $\frac{7}{10}$  des angewandten Aldehydes. Man vollendet die Reinigung des Alkohols, indem man ihn über geschmolzener Potasche trocknet und wiederholt destillirt; um die letzten Spuren von Feuchtigkeit wegzunehmen, welche mit grosser Energie festgehalten werden, muss man ihn mehrmals über Natrium destilliren.

Der so erhaltene reine Propylalkohol ist eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit mit nicht unangenehmem dem des gewöhnlichen Alkohols sehr ähnlichem Geruche und brennendem Geschmack. Er löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und siedet bei  $96^{\circ}$  unter 748 Mm. Druck. Sein spec. Gewicht ist bei  $0^{\circ}$ : 0,8205. Die Analyse ergab 59,94 p.C. C und 13,44 p.C. H; die Formel  $C_3H_8O$  verlangt 60,00 p.C. C und 13,33 p.C. H.

Das Natriumpropylat ist eine blendend weisse krystallinische Verbindung, welche mit Wasser destillirt den Alkohol wieder entstehen lässt.

Bei der Oxydation mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde als einziges Product Propionsäure erhalten und ihre Identität durch Analyse des Silbersalzes festgestellt.

Propylbromür  $C_3H_7Br$ . Diese Verbindung wurde erhalten durch Sättigen des stark abgekühlten Alkohols

## 458 Rossi: Die Synthese des norm. Propylalkohols etc.

mit Bromwasserstoffsäure und durch Erwärmen der in Glasröhren eingeschlossenen Lösung auf  $70^{\circ}$ , später bis auf  $105^{\circ}$ . Das Propylbromür ist eine farblose stark lichtbrechende, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche durch das Licht nicht verändert wird und unter einem Drucke von 749 Mm. zwischen  $70^{\circ}$  und  $71^{\circ}$  siedet. Spec. Gew. bei  $0^{\circ} = 1,3887$ .

Propyljodür,  $C_3H_7J$ , wird erhalten, indem man den Alkohol auf Jod und amorphen Phosphor wirken lässt. Da die Reaction sehr lebhaft ist, so muss man das Gefäss in kaltes Wasser stellen. Man überlässt das Product etwa 12 Stunden sich selbst, wäscht, trocknet und destillirt es. Das Propyljodür ist eine farblose, mit der Zeit sich etwas bräunende Flüssigkeit; sie besitzt ätherischen Geruch wie Jodäthyl und destillirt unverändert bei  $102^{\circ}$  unter 752 Mm. Druck. Spec. Gewicht = 1,782. Essigsäure-

Propyläther  $\left. \begin{array}{l} C_2H_5O \\ C_3H_7 \end{array} \right\} O$  wurde dargestellt, indem Jodpropyl mit essigsaurem Silber und Eisessig in verschlossenen Röhren im Wasserbade erhitzt wurde. Der erhaltene Aether stellt eine farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem Fruchtgeruche dar, ist fast unlöslich in Wasser und siedet unter einem Drucke von 750 Mm. zwischen  $100^{\circ}$  und  $101^{\circ}$ .

Aus dem Propyleyanür stellte Rossi noch die Buttersäure dar. Er erhielt sie als farblose Flüssigkeit, welche zugleich nach Essigsäure und Käse roch, in allen Verhältnissen sich in Wasser löste und bei 742 Mm. Druck einen Siedepunkt von  $163^{\circ}$  zeigte. Spec. Gewicht 0,977. Die Säure wurde analysirt und das Ergebniss stimmte mit der Formel  $C_4H_8O_2$ . Das Kalksalz bildete blendend weisse, fettig anzufühlende Blättchen von schwachem Käsegeruch. Sie lösten sich wenig in Wasser und die in der Kälte gesättigte Lösung trübte sich beim Erwärmen und setzte reichlich Krystalle ab. Diese Eigenschaften des Kalksalzes zeigen deutlich, dass die aus Propyleyanür dargestellte Säure mit Gährungsbuttersäure identisch ist und

Lieben u. Rossi: Ueb. d. norm. Amylalkohol etc. 459

also auch, dass die Gährungsbuttersäure die normale und die wahre Homologe der Essigsäure ist.

Durch diese Untersuchung werden die negativen Resultate von Siersch (Ann. Chem. Pharm. 142, 115) berichtigt.

## Ueber den normalen Amylalkohol und die normale Capronsäure;

von

A. Lieben und A. Rossi.

(Aus der Gazzetta chimica italiana 1871, S. 314.)

Wir haben in einer früheren Abhandlung beschrieben, wie aus der Gährungsbuttersäure der normale Butylalkohol und mittelst dieser die Valeriansäure dargestellt wird. Diese Säure diente uns wieder als Ausgangspunkt für die Darstellung des normalen Amylalkohols. Das Gemenge von valeriansaurem und ameisensaurem Kalke wurde in kleinen Portionen von je 10 Grm. der trockenen Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat bestand mehr als zur Hälfte aus Valeraldehyd, welcher bei etwa  $102^{\circ}$  siedet und sich durch fractionirte Destillation von den weniger flüchtigen begleitenden Substanzen trennen lässt. Er verlangt einen bedeutenden Ueberschuss an Wasser, um sich zu lösen, besitzt einen dem gewöhnlichen Valeral ähnlichen Geruch und bildet mit saurem schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung. Um den Aldehyd in den entsprechenden Alkohol zu verwandeln, wurde er mit der 30fachen Menge Wasser, welche zu seiner Auflösung nicht völlig hinreichte, vermischt und mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der auf diese Weise erhaltene Amylalkohol wurde mit Kalk getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhielt eine sehr zufriedenstellende Ausbeute.

**Amylalkohol.** Man erhält denselben durch Behandeln mit Kalk, Baryt und Natrium und nachherige Destillation völlig frei von Wasser. Die Analyse hat die Formel  $C_5H_{12}O$  bestätigt. — Der normale Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, im Geruch dem Gährungsamylalkohol ähnlich. Sein Siedepunkt wurde, nach zwei Bestimmungen für den auf  $0^\circ$  reducirten Druck von 740 Mm. bei  $137^\circ$  gefunden; er ist also bedeutend höher als der des Gährungsamylalkohols. Die Bestimmung des spec. Gewichtes, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, gab folgende Resultate:

Temperatur	$0^\circ$	$20^\circ$	$40^\circ$	$99,15^\circ$
spec. Gewicht	0,8296	0,8168	0,8065	0,7835.

Bei der Oxydation lieferte der normale Amylalkohol Valeriansäure. Etwas Amylalkohol mit einer gesättigten Lösung von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure in eine Röhre geschlossen, begann schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentbindung zu reagiren; durch Erhitzen bis auf  $85^\circ$  vollendete man die Reaction. Der Röhreninhalt wurde destillirt, das Destillat mit kohlen-saurem Silber gesättigt und hierdurch ein weisses krystallinisches Salz erhalten, welches sich durch die Analyse als valeriansaures Silber erwies. Es ergab 51,69 p.C. Silber; die Berechnung verlangt 51,67 p.C.

**Amylchlorür.** Zur Darstellung dieses Aethers wurde der normale Amylalkohol mit salzsaurem Gase gesättigt, zu der Lösung noch etwas rauchende Säure gefügt und die Mischung in verschlossenen Röhren zwei Tage lang erst auf  $80^\circ$  und dann allmählich bis auf  $110^\circ$  erhitzt. Die Flüssigkeit schied sich in zwei Schichten, welche keine Aenderung des Volumens mehr erfuhren; das Product wurde erst mit rauchender Salzsäure wegen des etwa noch vorhandenen Amylalkohols, darauf mit alkalischem und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch fractionirte Destillation vollkommen gereinigt.

Die Analyse ergab 56,10 p.C. C und 10,38 p.C. H; die Formel  $C_5H_{11}Cl$  erfordert 56,33 p.C. C u. 10,33 H.

## Amylalkohol und die normale Capronsäure. 461

Das Amylchlorür siedet bei  $106,6^{\circ}$  bei einem Barometerstande von 739,8 Mm. (reduc. auf  $0^{\circ}$ ). Das spec. Gewicht, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, wurde gefunden zu:

Temperatur	$0^{\circ}$	$20^{\circ}$	$40^{\circ}$
spec. Gewicht	0,9013	0,8834	0,868.

Amylbromür. Die Darstellung war genau wie bei dem Chlorüre; die Analyse ergab 39,76 p.C. C und 7,44 p.C. H, während die Berechnung für die Formel  $C_5H_{11}Br$  39,73 p.C. C und 7,28 p.C. H fordert.

Der Siedepunkt des Amylbromürs ist  $128,7^{\circ}$  bei 739,4 Mm. auf  $0^{\circ}$  reduc. Quecksilberhöhe. Das spec. Gewicht wurde für Wasser von gleicher Temperatur gefunden wie folgt:

Temperatur	$0^{\circ}$	$20^{\circ}$	$40^{\circ}$
spec. Gewicht	1,246	1,2234	1,2044.

Jodamyl. Diese Verbindung wurde aus dem Chloramyl dargestellt. Die Analyse des gewaschenen, getrockneten und durch fractionirte Destillation gereinigten Productes ergab Zahlen, welche mit der Formel  $C_5H_{11}J$  übereinstimmten. (Gefunden: 30,46 p.C. C, 5,62 p.C. H, berechnet: 30,30 p.C. C, 5,55 p.C. H.) Der Siedepunkt war  $155,4^{\circ}$  bei 739,3 Mm. Quecksilberhöhe reducirt auf  $0^{\circ}$ . Die Bestimmung des spec. Gewichtes, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, ergab folgende Zahlen:

Temperatur	$0^{\circ}$	$20^{\circ}$	$40^{\circ}$
spec. Gewicht	1,5435	1,5174	1,4961.

Essigsäure-Amyläther. Jodamyl wurde mit essigsaurem Silber und Eisessig in einen mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben gebracht, welcher abgekühlt war. Bald zeigte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine energische Reaction; um dieselbe gänzlich zu vollenden, wurde der Kolben erwärmt, so dass die Flüssigkeit in langsames Kochen gerieth. Hierauf destillirte man das Product, neutralisirte das Destillat mit Kali, wusch es und trocknete über Chlorcalcium. Von 29 Grm. Jodamyl

erhielt man 18 Grm. essigsäures Amyl, während 19 Grm. die theoretische Ausbeute gewesen wäre.

Die Analyse des durch fractionirte Destillation gereinigten Aethers ergab 64,37 p.C. C und 10,72 p.C. H, während die Formel  $C_5H_{11}.C_2H_3O_2$  verlangt 64,61 p.C. C und 10,77 p.C. H.

Der Essigäther des normalen Amylalkohols siedet bei  $148,4^{\circ}$  unter einem Drucke von 737 Mm. der auf  $0^{\circ}$  reducirten Scala. Sein specifisches Gewicht, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, wurde ermittelt zu

Temperatur	$0^{\circ}$	$20^{\circ}$	$40^{\circ}$
spec. Gewicht	0,8963	0,8792	0,8645.

**Normale Capronsäure.** Wir bedienten uns theils des Bromürs theils des Jodürs des normalen Amylalkohols, um das Cyanür und damit die normale Capronsäure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Jod- oder Bromverbindung zwei Tage lang mit überschüssigem Cyankalium und Alkohol von 85 p.C. in geschlossenen Röhren auf  $105^{\circ}$  erhitzt. Hierauf wurde die alkoholische Lösung vom Rückstande abgegossen und zur Trockne destillirt. Das Destillat wurde mit zerstoßenem Kali in einem aufwärts gerichteten Kühler so lange zum Sieden erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung beendet war. Nachdem der Alkohol abdestillirt, wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und Schwefelsäure bis nahe zur Neutralisation zugefügt. Das schwefelsaure Kali, welches niederfiel, wurde mit Wasser gewaschen und das alkalische Filtrat eingeeengt und mit Schwefelsäure zersetzt. Die normale Capronsäure schied sich als ölige Schicht ab, welche, nachdem sie mit Wasser gewaschen und destillirt war, sich als ein reines Product von fast constantem Siedepunkte erwies.

Die Analyse führte zur Formel  $C_6H_{12}O_2$ . Sie ergab 62,01 p.C. C, 10,28 p.C. H; die Berechnung verlangte 62,07 p.C. C, 10,34 p.C. H.

Die normale Capronsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich nicht mit Wasser mischt, einen schwächeren

## Amylalkohol und die normale Capronsäure. 463

und weniger unangenehmen Geruch besitzt als die gewöhnliche Capronsäure und stark sauer schmeckt. Der Siedepunkt — welcher eines ärgerlichen Unfalles wegen nicht mit demselben Thermometer bestimmt werden konnte, welcher bei den früheren Bestimmungen diente, — liegt zwischen 204,5° und 205° für einen auf 0° reducirten Druck von 738,5 Mm. Das spec. Gewicht der Säure, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, wurde gefunden wie folgt:

Temperatur	0°	20°	40°	99,1°
spec. Gewicht	0,9449	0,9294	0,9172	0,8947.

Wir beabsichtigen die Salze und Aether dieser Säure noch darzustellen.

Die Constitution des hier beschriebenen Amylalkohols ergibt sich aus der Methode der Darstellung mit einem solchen Grade von Wahrscheinlichkeit, dass man nicht zaudern wird, ihn als den bisher unbekanntem primären normalen Amylalkohol zu betrachten, dem die Formel  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  zukömmt. Dieser Schluss ist um so sicherer, als unsere früheren Untersuchungen über den normalen Propylalkohol und den normalen Butylalkohol klargelegt haben, dass bei dieser Darstellungsweise keinerlei Umsetzung der Moleküle eintritt: und dass man daher, ausgehend von der normalen Säure, den normalen Aldehyd und den normalen Alkohol erhält. Er wird noch mehr befestigt durch die Betrachtung der Eigenthümlichkeiten des beschriebenen Alkoholes, welche denen entsprechen, die man von dem normalen Alkohol erwarten durfte. Es ist hier hervorzuheben, dass die Siedepunkte sowohl des Aldehydes als auch des Alkohols und seiner Derivate höher liegen, als die aller isomeren bisher bekannten Verbindungen und namentlich, dass sie höher liegen, als die entsprechenden Abkömmlinge des Gährungsamylalkohols, welche im Uebrigen mit den hier beschriebenen viele Aehnlichkeit besitzen.

Wie bekannt, pflegt der Gährungsamylalkohol ein Gemisch zweier isomerer Modificationen zu sein, einer optisch



activen und einer optisch unwirksamen, von welchen man noch nicht mit Bestimmtheit weiss, ob sie sich nur durch das Verhalten gegen das polarisirte Licht oder auch durch verschiedene chemische Constitution unterscheiden. Diese letztere Annahme ist sehr wahrscheinlich. Die Constitution des optisch unwirksamen Alkohols kann man ableiten von der Constitution der ihm entsprechenden Valeriansäure, welche von Erlenmeyer, sowie von Frankland und Duppa festgestellt worden ist. Es fehlen uns sichere Angaben, um die des optisch wirksamen Alkohols festzustellen, wenn sie wirklich verschieden ist von der des anderen. Nach Schorlemmer wäre der aus dem Amylwasserstoff des Steinöls gewonnene Alkohol identisch mit dem durch Gährung entstehenden. Von den isomeren Alkoholen kennen wir noch das Amylenhydrat und das Hydrat des Aethyl-Allyl von Wurtz, das Methylpropylcarbinol, welches von Friedel aus Methylbutyryl dargestellt wurde und welches, wie auch Friedel vermuthet, wahrscheinlich identisch mit dem Hydrat des Aethylallyls ist, und endlich das Aethyldimethylcarbinol von Popoff. Die Constitution der angeführten, bisher bekannten isomeren Amylalkohole lässt sich mit vieler Wahrscheinlichkeit durch folgende rationelle Formeln ausdrücken:

	Primäre Alkohole	Secundäre		Tertiärer
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub>	∨	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>2</sub> CH	∨
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CHOH	C.OH
	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Normaler Amylalkohol	Optisch unwirksamer	Propylmethylcarbinol	Pseudopropylcarbinol	Aethyl-dimethylcarbinol
Siedep. 137°	Gährungs-amyalkohol	Hydrat des Aethylallyl	Amylenhydrat	Siedepunkt 98,5—102°
	Siedepunkt 128—132°	Siedepunkt 120—123°	Siedepunkt 104—108°	

Aehnlich wie bei den isomeren Butylalkoholen wachsen die Siedepunkte vom tertiären Alkohol bis zum primären normalen, der den höchsten Siedepunkt besitzt. Zur vollständigen Kenntniss der isomeren Amylalkohole, welche

v. Kobell: Mineralogisch-chem. Mittheilungen. 465

die heutige theoretische Anschauung annimmt, fehlen noch zwei primäre und ein secundärer Alkohol.

Die Constitution der hier beschriebenen Capronsäure leitet sich mit Sicherheit von der des Amylalkoholes ab, welcher zu ihrer Darstellung gedient hat; und wenn dieser Alkohol, woran wir nicht zweifeln, der normale ist, dann folgt nothwendig, dass auch die von ihm abstammende Capronsäure die normale ist und die Formel besitzt



---

## Mineralogisch-chemische Mittheilungen; <sup>1)</sup>

von

v. Kobell.

### 1) Ueber den Monzonit, eine neue Mineralspecies.

Herr Wiedemann dahier, welcher eine Handlung mit chem.-pharmaceutischen Utensilien besitzt und auch Mineralien sammelt, übergab mir ein derbes Steinstück, welches er, in Blöcken vorkommend, auf dem Monzoniberge im Fassathal gefunden hat, und von dem er die Bestimmung der Species wünschte. Nach seiner Angabe ist der Fundort etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde oberhalb des kleinen Sees von Le Selle in der Richtung des Joches, das den Uebergang nach Allochet bildet und sind die Blöcke zweifelsohne von der obersten Spitze des Monzoni herabgekommen.

Das Mineral ist dicht, von licht graugrüner Farbe, von splittrigem und unvollkommen muschligem Bruch, an den Kanten wenig durchscheinend. Es hat Aehnlichkeit mit manchem grünen Hornstein, ist aber vor dem Löthrohr ziemlich leicht (etwa 3) zu einem glänzenden, graulich

---

<sup>1)</sup> In diesen Mittheilungen sind die alten Atomgewichte gebraucht.

(D. Red.)

grünen Glase schmelzbar und könnte daher für einen dichten Granat gehalten werden, wenn die geschmolzene Masse mit Säuren gelatinirte, was aber nicht der Fall ist. Seine Härte ist 6, das spec. Gewicht 3,0. Es wird unmittelbar von Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen; in concentrirter Phosphorsäure ist es auflöslich, die Lösung zeigt weder für sich noch auf Zusatz von Salpetersäure die geringste Manganreaction. Es giebt v. d. L. im Kolben etwas Wasser, welches brenzlich riecht.

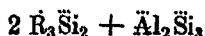
Es wurden zwei Analysen gemacht, die eine, wobei das Mineral mit kohlensaurem Kali-Natron aufgeschlossen wurde, die andere mit Anwendung der von v. Fellenberg angegebenen Aufschliessmethode mit Chlorcalcium und Baryterde-Hydrat. Es blieb dabei nahe  $\frac{1}{6}$  der Probe unzersetzt, wie denn das Mineral überhaupt zu den schwer zerlegbaren gehört.

Um den Oxydationszustand des darin enthaltenen Eisens kennen zu lernen, wurde eine Probe in concentrirter Phosphorsäure gelöst, die Lösung stark verdünnt und mit Chamäleonlösung geprüft. Es ergab sich, dass das Eisen als Oxydul vorhanden ist.

Das Resultat der Analysen war:

Kieselerde	52,60	28,05 ... 3,5	
Thonerde	17,10	8,00 ... 1	
Eisenoxydul	9,00	2,00	} 7,61 ... 1
Kalkerde	9,65	2,75	
Magnesia	2,10	0,84	
Natron	6,60	1,70	
Kali	1,90	0,32	
Wasser	1,50		
		<hr/>	
		100,45.	

Es ergiebt sich daraus die Formel



Da diese Mischung bei den bekannten Silicaten nicht vorkommt, auch nach der mikroskopischen Untersuchung eines Dünnschliffs zu schliessen kein Gemenge vorliegt,

so ist das Mineral als eine besondere Species zu bezeichnen, welcher ich nach dem Fundorte den Namen Monzonit gebe.

2) Marcelin. Constitution der Kieselerde.

Beudant hat Marcelin ein Manganerz von St. Marcel in Piemont genannt, welches sich dem Braunit anschliesst, aber durch ein enthaltenes Silicat verschieden ist. Damour fand:

Manganoxyd	66,68
Eisenoxyd	10,04
Manganoxydul	8,79
Eisenoxydul	1,30
Kalkerde	1,14
Magnesia	0,26
Kieselerde	<u>10,24</u>
	98,45.

Beim Lösen in concentrirter Salzsäure scheidet sich gelatinöse Kieselerde aus. Das enthaltene Silicat wurde für die Annahme von  $\text{Si}$  als  $\text{R Si}$  genommen und als eine isomorphe Vertretung von  $\text{Mn Mn}$ , so dass  $\text{Si}$  und  $\text{Mn}$  isomorph wären. Das sind sie nun nach der von Quarz und Polianit bekannten Krystallisation ebenso wenig als die Annahme von  $\text{Si}$  an der Krystallisation von  $\text{Ti}$  und  $\text{Sn}$  eine Stütze findet. Man hat diese Verhältnisse für die Frage, ob  $\text{Si}$  oder  $\text{Si}$ , nicht weiter beachtet, nachdem das künstlich dargestellte Chlorsilicium auf  $\text{Si}$  schliessen liess, die neuere Ansicht von Geuther aber und die Interpretation welche Scheerer für das Kiesel- und Zinnfluor-Strontium Marignac's und für den Isomorphismus von Rutil und Zirkon als Fällen von Polymerie gegeben, sprechen wieder für  $\text{Si}$ . Man kann allerdings aus gleicher Krystallisation in den monoaxen Systemen ebenso wenig auf analoge Mischungsverhältnisse, als bei verschiedener Krystallisation auf nicht analoge schliessen, man findet aber für die sog. dimorphen oder polymorphen Mischungen diese doch auch zuweilen in den verschiedenen Krystallisationen, wie wir

Beispiele am Aragonit und Calcit, am Valentinit und Senarmontit, an der arsenigen Säure etc. haben, es ist aber bei der ungeheuren Menge von Quarzkrystallen, welche in den verschiedensten Verhältnissen auf der ganzen Erde verbreitet sind, niemals vorgekommen, dass sie eine Isomorphie mit Kassiterit oder Rutil, Anatas und Arkansit gezeigt hätten, oder dass von Zinnoxid und Titansäure hexagonale Quarzformen beobachtet worden wären. Wenn man die Krystallisation des Trydimit als eine eigenthümliche nimmt, so tritt damit auch keine isomorphe Aehnlichkeit mit den genannten Species hervor, der Trydimit bleibt im Krystallsystem des Quarzes und die von Rath angegebene Hexagonpyramide von  $124^{\circ} 4'$  Randkantenwinkel könnte man sogar der Formenreihe des Quarzes einverleiben, denn die Tangenten der halben Randkantenwinkel dieser und der Quarzpyramide von  $103^{\circ} 34'$  Rdktw.

verhalten sich nahezu wie  $\frac{3}{2}$ : 1. Andererseits hat sich auch ein Vertreten der Kieselerde durch Thonerde in mehreren Fällen nicht unwahrscheinlich erwiesen und da solches für Si nicht allgemein angeht, so hat Kennigott auf die Thonerde die für das Manganoxid aufgestellte Hypothese der Zusammensetzung angenommen und  $\text{Äl}$  in  $\text{Äl}$  und  $\text{Äl}$  getheilt, wo dann letzteres ein Vicar für Si, ersteres ein solcher für R sein kann. Diese Ansicht hat die Differenzen der Formeln mancher Mineralspecies wie bei Chlorit, Ripidolith und ähnlichen allerdings ausgeglichen, der Fall liegt aber doch anders als beim Manganoxid. Bei diesem kennt man das als enthalten angenommene Oxidul Mn in vielen Verbindungen und das supponirte Hyperoxid Mn ebenfalls für sich, dagegen kennt man vom Aluminium weder das bezeichnete Oxidul noch das verlangte Hyperoxid für sich oder getrennt vorkommend; es scheint daher die Thonerde vorläufig nur als  $\text{Äl}$  in Betracht kommen zu dürfen. — Die Mischung des Marcelins betreffend habe ich an dem von mir untersuchten Stück das Vorkommen mikroskopischer Krystalle beobachtet, welche die Isomorphie von Mn Mn und dem daneben gefundenen Silicat ebenfalls

zweifelhaft machen und eine mit solcher Isomorphie nicht in Verbindung stehende Einmischung andeuten. Ich beobachtete nämlich in kleinen Drusenräumen Krystallnadeln, welche sich bei günstigem Licht mit rubinrother Farbe durchscheinend zeigen. Unter dem Mikroskop erkennt man sie als prismatische Krystalle von rhombischem Aussehen, theilweise die Flächen nach der Länge gestreift, zwei derselben gewöhnlich von grösserer Ausdehnung, als die anderen. Bei reflectirtem Licht erscheinen diese Krystalle metallähnlich schwarz, bei durchfallendem Licht wie gesagt rubinroth. Ihr Pulver ist roth und mit Borax konnte ich Manganreaction erkennen, weitere Untersuchung erlaubte die geringe Menge des Materials nicht. Dass diese Krystalle vielfach dem Mineral beigemischt seien, ist kein Zweifel und wenn sie, was sehr wahrscheinlich, dem durch die Analyse erkannten Silicat angehören, so spricht die Art des Vorkommens wie die Krystallform gegen die erwähnte isomorphe Vertretung:

Wenn man auch Ursache hat, nicht jeder Mode zu huldigen, die da und dort auftaucht, so wird man immerhin begründeten Aenderungen zustimmen und namentlich einem Mineralogen kann es ziemlich gleich sein, mit  $\text{Si}$  oder  $\text{Si}$  zu rechnen, die Begründung für  $\text{Si}$  ist aber nach dem Gesagten noch nicht so sicher, dass die entgegenstehenden Verhältnisse des Isomorphismus als Ausnahmefälle zu bezeichnen wären, die nicht weiter in Betracht zu kommen haben.

---

### 3) Ueber das Verhalten von Schwefelwismuth zu Jodkalium vor dem Löthrohr. Bismuthit von St. José in Brasilien.

Es ist vor einiger Zeit die Beobachtung bekannt gemacht worden<sup>1)</sup>, dass beim Zusammenschmelzen von

---

<sup>1)</sup> Ich habe übersehen, die Quelle der Bekanntmachung zu notiren und kann sie z. Z. nicht finden.

Schwefelwismuth mit Jodkalium auf Kohle ein rother Beschlag erhalten wird. Ich habe diese Beobachtung bestätigt gefunden und kann diese Reaction zur Charakteristik des Wismuths und seiner Verbindungen überhaupt dienen, wenn man, im Falle nicht ursprünglich schon Schwefel enthalten, solchen zuschmilzt. Der Beschlag ist Jodwismuth, wie man es auch erhält, wenn man in einer Probirröhre Jod und Wismuth zusammenschmilzt. Das schwarze sich bildende Sublimat ist in dünnen Schichten roth durchscheinend und auf Kohle erhitzt giebt es den erwähnten rothen Beschlag.

Reines Wismuth giebt mit Jodkalium den rothen Beschlag nicht; wenn man es mit Schwefel zusammenreibt, dann auf Kohle erhitzt und so viel pulverisirtes Jodkalium darauf schüttet, dass es schmelzend die Probemasse bedeckt, so erhält man bei weiterem Blasen den Beschlag sehr schön. Er ist oft brennend roth und sehr flüchtig, daher man die Kohle gross genug nehmen muss. Gewöhnlich umsäumt der rothe Beschlag den weissen oder gelblichen, welcher zunächst um die Probe sich bildet. Die rothe Farbe bleicht allmählich und der Beschlag erscheint gelb.

Saynit ( $\overset{0}{\text{Bi}} + 10 \overset{0}{\text{Ni}}$ ) giebt mit Jodkalium den rothen Beschlag, wie Bismuthin ( $\overset{0}{\text{Bi}}$ ), die Verbindungen Belonit ( $\overset{0}{\text{Cu}}_2 \overset{0}{\text{Bi}} + \text{Pb}_4 \overset{0}{\text{Bi}}$ ) Wittichit ( $\overset{0}{\text{Cu}}_3 \overset{0}{\text{Bi}}$ ), Klaprothit ( $\overset{0}{\text{Cu}}_3 \overset{0}{\text{Bi}}_2$ ) und Kobellit  $\text{Pb}_3 \left\{ \begin{array}{l} \overset{0}{\text{Bi}} \\ \overset{0}{\text{Sb}} \end{array} \right.$  geben, obgleich sie Schwe-

felwismuth enthalten, mit Jodkalium den Beschlag unmitttelbar nicht oder nur schwach und muss ihnen zuvor Schwefel zugeschmolzen werden. Man kann auch ein geriebenes Gemenge von etwa gleichen Volumtheilen Schwefel und Jodkalium mit dem Probepulver zusammenschmelzen und solches Gemenge unter den Löthrohrreagentien für Wismuthbestimmung aufbewahren.

Von Tellurwismuth, Tetradymit und Joseit, erhält man, wenn es schwefelhaltig, den Beschlag schwach,

aber deutlich nach vorherigem Zusammenschmelzen mit Schwefel. Schwefelzink giebt mit Jodkalium zusammengeschmolzen einen weissen, leicht flüchtigen Beschlag, ebenso Schwefelantimon; Schwefelcadmium giebt einen schwachen, etwas bräunlichen Beschlag, Schwefelblei einen grünlich-gelben.

Bei diesen Untersuchungen bin ich auf ein grünes Mineral aufmerksam geworden, welches mit dem Joseit zu St. Jaõ (José) di Madureira bei Ant. Dias abaira in Brasilien vorkommt. Es findet sich in kleinen Stücken und scheinen manche pseudomorphe prismatische Krystalle zu sein. Unter der Lupe auf frischem Bruch haben sie das Aussehen von grünem Pyromorphit. Sie bestehen z. Th. aus über einander gelagerten Schichten. Sehr weich, spec. Gewicht 5,86. Das Pulver ist grasgrün und behält, mit Kalilauge gekocht, die Farbe, mit Schwefelammonium wird es sogleich schwarz.

V. d. L. im Kolben verknistert das Mineral und giebt viel Wasser, dabei färbt es sich bräunlich. Auf Kohle schmilzt es sehr leicht und reducirt sich mit Aufblähen. In Salpetersäure ist es besonders beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlensäure auflöslich. Auf Kohle mit Schwefel zusammengeschmolzen und dann mit Jodkalium giebt es einen gelblichen, nach aussen schön rothen Beschlag. Das Mineral ist Bismuthit, bisher zu St. José nicht beobachtet. Der erwähnte rothe Beschlag auf der Kohle ist eine der auffallendsten Reactionen, die bei Löthrohrproben vorkommen.

#### 4) Abnorme Chlornatriumkrystalle.

Ich habe die früher (dies. Journ. 84, 420) beschriebenen Steinsalzkrystalle von Berchtesgaden, welche mit seltsamer partieller Flächenbildung rhomboedrische Combinationen imitiren, einer genauen Untersuchung unterworfen, um etwa einen diese Bildung veranlasst habenden



472 Scheerer: Einige Beobachtungen bei der Analyse Mischungstheil zu entdecken, die Analyse ergab aber, eine sehr geringe Spur von Chlorkalium ausgenommen, keinerlei fremde Bestandtheile und der Chlorgehalt entsprach genau reinem Chlornatrium.

---

Einige Beobachtungen bei der Analyse verschiedener, im Handel vorkommender  
Zinnsorten;

von

Th. Scheerer.

Leitet man Chlor (welches auf gewöhnliche Art, mittelst Chlorcalcium und Schwefelsäure, getrocknet wurde) über schwach erhitztes metallisches Zinn in einer Kugelhöhle, so bildet sich — theils in der Kugel, theils in den Schenkeln — eine geringe Menge eines farblosen krystallinischen Sublimates, während das flüssige Zinnchlorid überdestillirt und andere Chlormetalle (von gewissen Verunreinigungen des Zinns herrührend) in der Kugel zurückbleiben. Beseitigt man letztere, bringt die mit dem krystallinischen Sublimat behafteten Theile der Kugelhöhle unter Wasser und leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung, so erhält man einen gelbbraunen Niederschlag, etwa von der Farbe eines basischen Eisenoxysalzes. Löst man dagegen das Sublimat in einer möglichst kleinen Wassermenge oder lässt man es bloß liquesciren, und fällt dann die concentrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff, so entsteht ein gelber Niederschlag von der Farbe gewöhnlichen Zinnsulfids.

Wird jener gelbbraune Niederschlag unter der Flüssigkeit durch einen Chlorstrom oxydirt und gelöst,

das überschüssige Chlor aus der Flüssigkeit durch Kohlensäure verdrängt, und darauf die Solution abermals mit Schwefelwasserstoff behandelt, so erhält man keinen gelbbraunen Niederschlag mehr, sondern einen gelben. Und dieser verhält sich vollkommen wie normales Zinnsulfid.

Diese Erscheinungen, deren Erklärung mich bei Untersuchung einiger Zinnsorten längere Zeit beschäftigte, beruhen auf folgenden Thatsachen.

1) Die Bildung des krystallinischen Sublimates rührt von einem kleinen, durch die gewöhnlichen Vorsichts-massregeln nicht zu beseitigenden Feuchtigkeitsgehalt des Chlorgases her, in Folge dessen sich etwas  $\text{SnCl}_2 + 3\text{H}$  erzeugt.

2) Neutrales Zinnchlorid wird durch Auflösen in vielem Wasser zu Metazinnchlorid. Beim Verdunsten seiner Lösung unter der Luftpumpe erhält man letzteres in dem, für dasselbe charakteristischen amorphen Zustande. Aus einer Lösung von Metazinnchlorid aber wird durch Schwefelwasserstoff gelbbraunes Metazinnsulfid gefüllt.<sup>1)</sup>

3) Die eben gedachte Umwandlung des Zinnchlorids in Metazinnchlorid wird durch ein Uebermaass freier Säure beeinträchtigt und kann sogar ganz dadurch verhindert werden, besonders wenn keine sehr grosse Wassermenge vorhanden ist. Daraus erklärt sich die oben angeführte Umwandlung des gelbbraunen Metazinnsulfids in gelbes Zinnsulfid mittelst aufeinander folgender Behandlung durch Chlor und Schwefelwasserstoffgass. —

Zinnoxyhydrat und Metazinnoxyhydrat in frisch gefälltem, feuchtem Zustande mit Wasser übergossen und Schwefelwasserstoff durch die Emulsionen geleitet, werden allmählich in gelbes Zinnsulfid und gelbbraunes Metazinn-

<sup>1)</sup> Hierauf wurde bereits auch von Barfoed (Kongelig Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, naturvidenskabog mathematisk Afdeling VII) aufmerksam gemacht. Bei meinen, im Jahre 1868 ausgeführten Zinn-Analysen war mir dies noch nicht bekannt, und ich gelangte erst durch längere Untersuchung zur Einsicht dieser Thatsache.

#### 474 Scheerer: Einige Beobachtungen bei der Analyse

sulfid umgewandelt. Es dauert aber tagelang, bis diese Umwandlung vollständig vor sich gegangen ist. Beim Metazinnoxyd vollzieht sie sich noch langsamer als beim Zinnoxyd. —

Löst man gleiche Quantitäten verschiedener Zinnsorten in Königswasser und füllt die hinreichend verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff, so wird man neben dem gelben Niederschlage des Zinnsulfids stets mehr oder weniger eines röthlich gelben Niederschlages bemerken. Man kann dadurch leicht verleitet werden, diejenige Zinnsorte für die unreinste zu halten, welche anscheinend die grösste Menge des so gefärbten Niederschlages gegeben hat. Allein selbst wenn man von ein und derselben Zinnsorte mehrere gleiche Quantitäten abwägt und, getrennt von einander, in Königswasser löst, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so erscheinen die Mengen des röthlich gelben Niederschlages keineswegs annähernd gleich. In beiden Fällen ist hierbei von Einfluss 1) das relative Gewichtsverhältniss der Salpetersäure zur Salzsäure 2) der Concentrationsgrad beider Säuren, namentlich der Salpetersäure (nicht rauchende, weisse oder rothe) und vielleicht auch 3) die mehr oder weniger kleinstückige bis pulverförmige Beschaffenheit des angewendeten Zinnes (in welchem letzterem Falle eine heftigere Einwirkung unter stärkerer Erhitzung erfolgt), sowie endlich 4) das relative Gewichtsverhältniss des Königswassers zum Zinn. Durch diese Umstände wird neben normalen Zinnchlorid stets mehr oder weniger Metazinnchlorid erzeugt, welches dann, bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff, die Entstehung entsprechender Mengen von Metazinnsulfid neben Zinnsulfid zur Folge hat.

Mein Assistent, Herr Dr. Drechsel, analysirte auf meinen Wunsch das bisher noch so wenig gekannte gelbbraune Metazinnsulfid. Es wurde dargestellt durch Mischung einer concentrirten Zinnchloridlösung mit einer sehr bedeutenden Menge von Schwefelwasserstoff-Wasser und mehrtägigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff, dessen Uebermaass dann durch Einleiten von Kohlensäure

verschiedener, im Handel vorkomm. Zinnsorten. 475

aus der Flüssigkeit vertrieben wurde. Diese Art der Darstellung verhindert, dass der Niederschlag durch Metazinnoxyd und durch Schwefel verunreinigt wird. Gleichwohl wird beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff anfangs etwas Metazinnoxydhydrat abgeschieden, welches sich aber allmählich in Metazinnsulfid umwandelt. Um dies vollständig zu bewerkstelligen, ist ein öfteres Umrühren des Niederschlags unter der Flüssigkeit von Nutzen.

Das lufttrockne (im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete) Metazinnsulfid enthielt:

		Berechnet:
Zinn	53,46	54,14
Schwefel	28,76	29,36
Wasser (aus dem Verlust)	17,78	16,50
	100,00	100,00
		= SnS <sub>2</sub> + 2 H

Bei + 140° getrocknet war seine Zusammensetzung:

		Berechnet:
Zinn	59,29	59,0
Schwefel	31,89	32,0
Wasser (aus dem Verlust)	8,82	9,0
	100,00	100,0
		= SnS <sub>2</sub> + H

Hiermit ist der Zweifel an der Existenz von gewässerten Zinnsulfiden, wenigstens in Betreff des Zinnsulfids<sup>1)</sup>, gehoben. Dass auch das, auf nassem Wege dargestellte gelbe Zinnsulfid eine gewässerte Verbindung sei, wurde durch den Versuch einstweilen nicht zur Gewissheit gebracht.

Die Angaben Barfoed's (L. c.) über den sehr variablen Schwefelgehalt der Zinnsulfide — gelbes Zinnsulfid enthielt auf 100 Gathla Zinn 42,6 bis 52,5 Schwefel, gelbbraunes Metazinnsulfid sogar nur 14,6 bis 26,6 Schwefel, während nach der Berechnung 54,6 Schwefel vorhanden

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie, Bd. 8, S. 117.

#### 476 Scheerer: Neue Trennungsart der Magnesia etc.

sein sollten — finden zum Theil durch einige der oben angegebenen Thatsachen ihre Erklärung, namentlich jedoch dadurch, dass Schwefelwasserstoff aus einer Metazinnchlorid-Lösung anfangs Metazinnoxydhydrat fällt (oder eine Verbindung desselben mit Metazinnsulfid?), welcher weisse Niederschlag nur allmählich zu gelbbraunen Metazinnsulfid wird. Zugleich aber ergibt sich, dass es allerdings möglich ist, die Zinnsulfide frei von beigemengtem Metazinnoxyd und daher von constantem, der Berechnung entsprechendem Schwefelgehalt darzustellen. —

---

#### Neue Trennungsart der Magnesia von

#### Kali und Natron;

von Demselben.

Den zahlreichen Trennungs-Methoden dieser Art noch eine neue hinzuzufügen, kann fast überflüssig erscheinen. Gleichwohl habe ich mich durch mehrjährige Erfahrung überzeugt, dass Magnesia von Kali und Natron unter gewissen Umständen nicht leichter und besser als auf folgende Weise getrennt werden kann. Die salzsaure Lösung dieser Basen, in welcher sich auch Ammoniaksalze befinden können, wird in einer Platinschale nicht ganz zur Trockniss eingedampft, worauf man eine grössere Menge gepulverten oxalsauren Ammoniaks in dieselbe einrührt, dann bis zur völligen Trockne erhitzt und zuletzt schwach glüht. Hierbei muss man Sorge tragen, dass alle Partien der in der Platinschale ausgebreiteten Salzmasse einer solchen höheren Temperatur ausgesetzt werden. Alsdann übergiesst man die Masse mit Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Auf dem Filter bleibt die Magnesia, als kohlen saure Magnesia, zurück, während sich in

dem völlig magnesiafreien Filtrat kohlen-saures Kali und Natron gelöst befinden.

Diese Trennung beruht theils auf der Entstehung von oxalsaurer Magnesia, die beim Glühen zu kohlen-saurer Magnesia wird, theils auch wohl darauf, dass die Temperatur, bei welcher oxalsaures Ammoniak sich in kohlen-saures Ammoniak umwandelt, höher ist als die, bei welcher sich kohlen-saures Ammoniak verflüchtigt. Wendet man kohlen-saures Ammoniak, anstatt des oxalsaurer Ammoniaks an, so gelingt die Trennung nicht, auch wenn ein noch so grosses Uebermass des ersteren vorhanden ist.

Selbstverständlich muss das angewendete oxalsaurer Ammoniak von so reiner Beschaffenheit sein, dass es beim verflüchtigenden Erhitzen keinen fixen Rückstand hinterlässt. Das im Handel vorkommende krystallisirte oxalsaurer Ammoniak bedarf hierzu meist einer Reinigung durch Umkrystallisiren.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Lösung der Magnesia und Alkalien ist diese Trennungsart nicht anwendbar, oder jedenfalls weit weniger gut, weil sich das hierbei bildende schwefelsaurer Ammoniak später zersetzt als das oxalsaurer Ammoniak.

---

## Ueber Rosolsäure;

von

H. Fresenius.

(Vorläufige Mittheilung.)

Im Sommer 1870 habe ich eine Arbeit über Rosolsäure begonnen; der bald darauf ausbrechende Krieg gegen Frankreich rief auch mich in die Reihen der Vaterlandsvertheidiger und erst nach beinahe 10 monatlicher Unter-

brechung konnte ich meine Arbeit wieder aufnehmen. Im Folgenden will ich kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen, Ausführlicheres aber für eine spätere Publication versparen.

Von allen Methoden zur Darstellung der Rosolsäure sind nur zwei von Wichtigkeit, nämlich die Kolbe-Schmitt'sche, Erhitzen eines Gemisches von 1 Thl. Oxalsäure,  $1\frac{1}{2}$  Thln. Phenol und 2 Thl. conc. Schwefelsäure auf  $150^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  C., und die Caro-Wanklyn'sche, Behandeln einer sauren Fuchsinlösung mit salpetrigsaurem Kali und Kochen der entstandenen Diazoverbindung mit Salzsäure und Wasser.

Nach beiden Methoden stellte ich Rosolsäure dar und es gelang mir, dieselbe durch Bereitung des Magnesiasalzes, Lösen in heissem Wasser, Fällen mit Salmiak zu wiederholten Malen, bis in der wässrigen Lösung des Magnesiasalzes eine alkalische Lösung von Ferridcyanalium keine dunklere Färbung mehr hervorbrachte, und Zersetzen des Magnesiasalzes durch Salzsäure, so rein zu erhalten, dass sie sowohl aus Alkohol als auch aus Eisessig krystallisirte. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen fadenförmigen, in einander verfilzten Nadeln, aus Eisessig in prächtigen roth durchscheinenden, dunkelgrün reflectirenden rhombischen Prismen.

Analysirt habe ich bis jetzt nur die nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren bereitete Rosolsäure und zwar die aus Alkohol krystallisirte, weil den aus Eisessig erhaltenen Krystallen stets Essigsäure hartnäckig anhaftet. Die Analyse auch der aus Alkohol krystallisirten Rosolsäure bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten und ich wage es deshalb noch nicht, mich über eine bestimmte Formel zu entscheiden. Gut übereinstimmende Analysen ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
C	69,19	68,96
H	5,41	5,34
O	25,40	25,70
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Sowohl die aus Alkohol, als auch die aus Eisessig krystallisirte Rosolsäure schmilzt bei  $156^{\circ}$  zu einer cantharidenartig grün-goldglänzenden, amorphen Masse, wobei ein Gewichtsverlust von 9,8 p.C. statt findet, bei höherer Temperatur steigert sich der Gewichtsverlust, z. B. bis zu 14,8 p.C. durch Trocknen bei  $170^{\circ}$ .

Salze der Rosolsäure von constanter Zusammensetzung und wohl ausgeprägtem Charakter zu erhalten ist mir trotz aller Bemühungen nicht gelungen.

Beim Schmelzen mit überschüssigem Kali bleibt die Rosolsäure lange Zeit hindurch unverändert, schliesslich jedoch geht die prachtvoll rothe Farbe in braun über und gleichzeitig tritt ein angenehmer Geruch auf. Löst man, wenn schliesslich der grösste Theil der Rosolsäure in die braune harzartige Masse verwandelt ist, in Wasser und säuert mit Schwefelsäure an, so bildet sich ein flockiger Niederschlag und ein Harz. Aether löst beides und scheidet es harzartig wieder ab. In Alkalien lösen sich beide Substanzen leicht, Säuren scheiden daraus röthliche Floken wieder aus; die alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmählich wieder prächtig roth; ein Zusatz von etwas alkalischer Lösung von Ferridecyanalium bewirkt diesen Uebergang in Rosolsäure sofort. Es scheint also die Rosolsäure beim Schmelzen mit Kali in Leukorosolsäure überzugehen. Auch durch Behandeln mit Essigsäure und Eisenfeile liefert die Rosolsäure einen farblosen ähnlichen Körper, der jedoch ebenso rasch namentlich auf Zusatz von Ferridecyanalium wieder in die ursprüngliche Substanz übergeht.

Durch Behandeln mit rother rauchender Salpetersäure erhält man verschiedene Nitroproducte, unter denen ich ein krystallisirendes gefunden habe, das ich weiter zu untersuchen gedenke. Auch Brom und Jod liefern ähnliche Substitutionsproducte.

Besonders interessant ist das Verhalten der Rosolsäure bei der trockenen Destillation mit Zinkstaub. Man erhält



sowohl aus der nach Kolbe-Schmitt, als auch aus der nach Caro-Wanklyn bereiteten Rosolsäure Destillate, welche einen deutlichen Geruch nach Diphenyl besitzen und beim Erkalten (besonders nach Behandlung mit Natronlauge) krystallinisch erstarren.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen erhält man daraus schwach gefärbte Krystalle, welche sich nach dem unconstanten Schmelzpunkte als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe darstellen. Ich vermuthe darunter Diphenyl; es ist mir nämlich bis jetzt gelungen, einen bei  $70^{\circ}$ — $73^{\circ}$  C. schmelzenden Antheil in rein weissen Krystallen sowie einen röthlich gefärbten höher schmelzenden daraus zu erhalten. Durch Behandeln des ursprünglichen, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnenen Productes mit concentrirter Salpetersäure habe ich einen in schönen, fast farblosen Nadeln krystallisirenden Nitrokörper neben einem dunkelgefärbten Harze erhalten. Ein genaueres Studium und namentlich die Analyse dieser Körper wird nähere Aufschlüsse geben.

Diese Notizen schon jetzt, in ihrer Unvollständigkeit, und ehe ich die aus der Caro-Wanklyn'schen Rosolsäure erhaltenen Körper näher studirt und analysirt habe, zu veröffentlichen bin ich veranlasst worden durch eine Mittheilung der Herren R. S. Dale und C. Schorlemmer: „Ueber das Aurin“ in Nro. 11 der diesjährigen Berichte der Berliner chem. Gesellschaft, welche mir soeben zu Gesicht kommen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 14. Juli 1871.