

Mittheilungen
aus dem
Universitäts-Laboratorium Zürich.

**IX. Ueber eine neue, durch trockne Destillation
der Weinsäure entstehende Säure ;**

von

J. Wislicenus und V. Sladnicki.¹⁾

Bei einer in der Fabrik von Henner und Comp. in Wyl im Auftrage des einen von uns ausgeführten Darstellung von Brenztraubensäure fiel die Quantität der zwischen 150° und 170° übergehenden Fraction der Destillationsproducte ausserordentlich gering aus, dagegen übersandte die genannte Firma als Hauptantheil derselben eine zwischen 170° und 210° übergegangene hellbraune ölige Flüssigkeit, welche vollständig von nadelförmigen Krystallen erfüllt war. Auf Anfrage über die genaueren Umstände bei der Darstellung machte Herr von Hohenhausen, damaliger Leiter der Fabrik, die Mittheilung, dass dabei eine eiserne Retorte, durch Holzfeuer geheizt, zur Zersetzung der Weinsäure benutzt worden sei.

Die Vermuthung, dass die ölige Fraction neben Brenztraubensäure wesentlich aus Brenzweinsäureanhydrid bestehe, bestätigte sich durchaus, indem grosse Mengen von Brenzweinsäure daraus dargestellt werden konnten. Die nadelförmigen Krystalle, welche

¹⁾ Auszug aus Annalen der Chemie und Pharmacie CXLVI, 306.

anfangs für diese gehalten wurden, erwiesen sich in der Folge als eine neue, in Wasser ausserordentlich schwer lösliche Säure. Wir überzeugten uns bald, dass der neue Körper bei jeder trocknen Destillation der Weinsäure, freilich in wechselnder und immer nur sehr geringer Menge entsteht. Im besten Falle, bei ziemlich schnell ausgeführter trockner Destillation der Weinsäure, beträgt die erhaltliche Menge des neuen Körpers immer noch bei Weitem nicht 1 Proc. des Gewichtes der angewendeten Weinsäure — wir erhielten nämlich aus jener uns aus Wyl zugekommenen Masse, welche aus 5 Kilogrammen Weinsäure dargestellt worden war, nur 6 Gramme der neuen Säure.

Zu ihrer Abscheidung ist eine oft wiederholte Fractionirung der zwischen 120 und 210° übergehenden Antheile des Gesamtdestillationsproductes erforderlich. Man erhält so eine Reihe von allmählig geringer werdenden Fractionen zwischen 180 und 210°, welche theilweise schon beim Erkalten die nadelförmigen Krystalle absetzen. Sie lösen sich in kochendem Wasser unter Umwandlung des Brenzweinsäureanhydrides in Hydrat fast vollständig auf und die kochend-heiss filtrirte Lösung lässt dann beim Erkalten eine nie bedeutende Menge äusserst dünner, noch gelblich gefärbter Nadeln sich absetzen. Die Mutterlaugen liefern beim Verdampfen Brenzweinsäure. Die schwer löslichen Krystalle können durch wiederholte Ausscheidung aus wässriger, mit Thierkohle behandelter siedender Lösung endlich rein erhalten werden. Sie stellen dann farblose dünne Nadeln von lebhaftem Glasglanze dar, bedürfen etwa 400 Theile kochendes

Wasser zu sauer reagirender Lösung, werden aber von Alkohol und namentlich von Aether leicht aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt die Substanz in kurzen, dicken, gut ausgebildeten Säulen. Der Schmelzpunkt liegt bei $143,5^{\circ}$; schon vorher sublimirt die Säure in heftig zum Husten reizenden, aber nicht wie Benzoesäure riechenden Dämpfen. Auch mit den Wasserdämpfen geht sie beim Kochen ihrer Lösung leicht über.

Bei drei Elementaranalysen wurden gefunden C = 59,72 — 59,88 Proc., H = 5,76 — 5,90 Proc., woraus sich die Formel $C_7H_8O_9$ berechnet, welche 60,00 Proc. C, 5,71 Proc. H und 34,29 Proc. O erfordert.

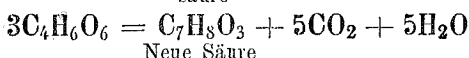
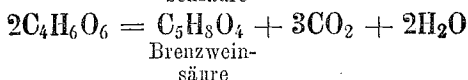
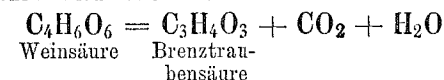
Von den Salzen der Säure sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich, augenscheinlich auch die der alkalischen Erden, da eine Natriumsalzlösung durch die Chlorüre des Baryums, Strontiums und Calciums nicht gefällt wird. Durch Zusatz von Bleiacetat und Silbernitrat dagegen entstehen weisse Niederschläge, welche bei längerem Verweilen im Wasser krystallinisch werden. — Da das Bleisalz keine constante Zusammensetzung gab, musste die quantitative Untersuchung auf das Silbersalz beschränkt werden.

Es gab bei der Verbrennung 33,86 Proc. C, 2,90 Proc. H und 43,46 respect. 43,80 Proc. Ag — Zahlen, welche durchaus zu der Formel $C_7H_7AgO_3$ stimmen, welche 34,01 Proc. C, 2,83 Proc. H, 43,72 Proc. Ag und 19,43 Proc. O verlangt.

Dass das Molecul der Säure nicht doppelt so gross ist als der Formel $C_7H_8O_3$ entspricht, wurde durch die Unmöglichkeit, das aus einer abgewogenen Menge

dargestellte Natriumsalz mit der gleichen Quantität der freien Säure zu einem sauren Salze zu vereinigen, bewiesen; — es wurde beim Abkühlen der heiss hergestellten wässrigen Lösung beider die Säure in fast unverminderter Quantität wieder gewonnen.

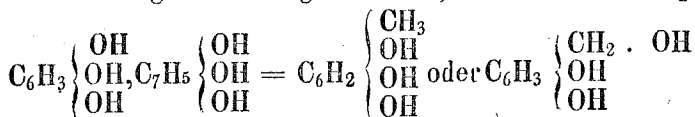
Was die Entstehung der neuen Säure aus der Weinsäure betrifft, so beruht sie augenscheinlich auf analogem Vorgange wie die der beiden schon bekannten Brenzsäuren, nämlich unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser:



Gemäss dieser wahrscheinlichsten Ableitung schlagen wir vor, sie in Ermanglung eines rationellen Namens Pyrotritisäure zu nennen.

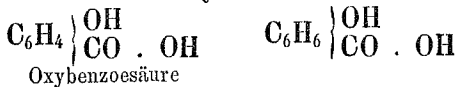
Was die Constitution der Pyrotritisäure betrifft, so liegen zunächst drei Möglichkeiten vor.

Entweder ist sie ein trivalenter Alkohol, vielleicht analog der Brenzgallussäure, und dieser homolog

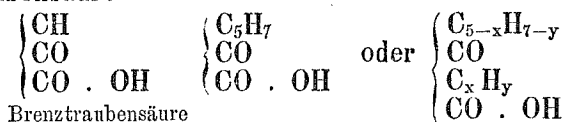


Brenzgallussäure

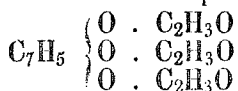
oder eine Oxyssäure, welche zwei Wasserstoffatome mehr enthält als die Oxybenzoesäuren



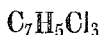
oder endlich eine Ketonsäure, analog der Brenztraubensäure



Durch die Art der Einwirkung von Chloracetyl und Phosphorsuperchlorid muss sich zwischen diesen drei denkbaren Fällen einigermassen entscheiden lassen. Im ersten Falle würden durch Chloracetyl die drei Hydroxylwasserstoffatome durch das Essigsäureradical sich ersetzen lassen und der Körper



entstehen, während Phosphorsuperchlorid daraus ein durch Wasser wahrscheinlich nicht leicht in Hydrat zurückführbares Trichlorür



bilden würde.

Im zweiten Falle würde Acetylchlorür die acetylisirte Säure $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right.$, Phosphorsuperchlorid und darauf Wasser die gechlorte Säure $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right.$ entstehen lassen, während

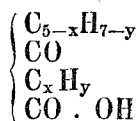
im dritten Falle Chloracetyl sich ohne Einwirkung erweisen müsste. Dagegen sollte durch nicht allzuweitgehende Einwirkung von PCl_5 das Chlorür $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ entstehen, aus welchem Wasser die ursprüngliche Säure regeneriren müsste.

Der letztere Fall hat sich als der thatsächlich existirende herausgestellt.

Die Pyrotritorsäure löst sich beim Uebergiessen mit Chloracetyl in diesem ohne jede Einwirkung auf. Auch als beide Körper im zugeschmolzenen Glasrohr mit einander bis auf 140° erhitzt worden waren, liess sich keinerlei Reaction erkennen. Das Chloracetyl konnte völlig unverändert abdestillirt werden; der Rückstand erwies sich nach dem Umkrystallisiren als unveränderte Pyrotritorsäure, welche bei 134.5° schmolz und unveränderte Zusammensetzung zeigte (gefunden wurde C = 60,03 — 60,16 Proc., H = 5,64 — 5,82 Proc.).

Als ferner 1,25 Grm. Pyrotritorsäure mit 6 Grm., d. h. mehr als drei Moleculen PCl_5 zusammengebracht wurden, trat unter Salzsäureentwicklung und Verflüssigung eines Theiles der Masse eine ziemlich heftige Reaction ein, welche durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet wurde. Nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser zersetzt, wurde das Product wieder in die ursprüngliche Pyrotritorsäure von 134.5° Schmelzpunkt verwandelt. Von derselben konnten etwas mehr als 0,95 Grm. wieder gewonnen werden. Sie erwies sich als chlorfrei und lieferte 59,67 Proc. Kohlenstoff und 5,75 Proc. Wasserstoff.

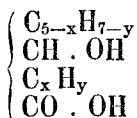
Es bleibt somit die Formel



vorläufig als einzig mögliche übrig. — Die Pyrotritorsäure ist zunächst als Ketonsäure aufzufassen.

Da durch Wiedergewinnung der Hauptmenge des zu vorerwähnten Reactionen angewendeten Materiales

noch etwas Substanz disponibel war, konnte noch der Versuch angestellt werden, die Pyrotritisäure durch Addition von Wasserstoff in eine Oxysäure von der Formel



zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wurde 1,5 Grm. der Säure mit etwa 50 Grm. Wasser übergossen und Natriumamalgam eingetragen. Die Lösung der Säure zu Natriumsalz fand sofort unter Wasserstoffentwicklung statt, welche auch in der Folge anhielt. Nachdem die Einwirkung 48 Stunden lang unter Anwendung eines grossen Amalgamüberschusses fortgesetzt worden war, wurde die stark alkalische Lösung vom Quecksilber abgegossen, die Säure durch Chlorwasserstoff ausgefällt und umkrystallisirt. Sie zeigte den Schmelzpunkt $134,5^\circ$ und einen Gehalt an C = 59,89 Proc., an H = 5,80 Proc., war also unveränderte Pyrotritisäure. Eine Wasserstoffaddition, wie sie der eine von uns bei der Brenztraubensäure nachgewiesen hat, findet daher bei der Pyrotritisäure merkwürdigerweise nicht statt.

X. Ueber das Bromadditionsproduct der Brenztraubensäure

von

J. Wislicenus. ¹⁾

Schon vor mehreren Jahren ²⁾ habe ich die Mittheilung gemacht, dass ein Molecul Brenztraubensäure

¹⁾ Auszug aus Annalen der Chemie und Pharmacie CXLVIII, 208.

²⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie CXXVI, 238.

zwei Atome Brom bindet und damit ein krystallinisches, leicht lösliches Product liefert. Bei dieser Vereinigung findet Wärmeentwicklung statt — in Folge deren eine theilweise Veränderung des Additionsproductes unter Entwicklung von Bromwasserstoff vor sich geht. Letztere kann so beträchtlich sein, dass die Stopfen der Gefässe, in welchen die Verbindung dargestellt wird, mit Heftigkeit abgeworfen werden.

Auch bei sorgfältiger Abkühlung ist die Bromwasserstoffentwicklung nicht ganz zu vermeiden, da sie, wie ich mich überzeugt habe, durch die Anwesenheit von Wasser bedingt wird und eine vollständige Befreiung der Brenztraubensäure von letzterem wohl zu den unmöglichen Dingen gehört.

Zur Herstellung des Bromadditionsproductes ist es am zweckmässigsten, mehrfach rectificirte und neben Natronkalk im Vacuum möglichst entwässerte Brenztraubensäure mit einem Molecul Brom in einem einseitig zugeschmolzenen, anderseitig eng ausgezogenen Glasrohre zu mischen, dasselbe sofort zuzuschmelzen und das Ganze in eiskaltes Wasser einzulegen, bis nach erfolgter Entfärbung des Inhaltes dasselbe vollständig erstarrt ist. Man bemerkt leicht, dass die Krystallisation von einzelnen Punkten ausgeht und sich in den zartesten haarförmigen Nadeln radial fortsetzt, bis die einzelnen Gruppen sich erreichen. Die Färbung des Productes ist stets etwas graulich und um so heller, je weniger gefärbt die angewendete Brenztraubensäure war. Schmilzt man die capillare Spitze des Rohres in der Lampe an, so öffnet sie sich, bei Beachtung aller Vorsichtsmaassregeln, unter nur

schwachem Drucke und lässt etwas Bromwasserstoffgas austreten.

Die Untersuchung des Productes bietet grosse Schwierigkeiten dar. Es ist so zäh, dass es nicht leicht aus dem Glasrohre herausgebracht werden kann, zieht aus feuchter Luft äusserst begierig Wasserdämpfe an und entwickelt während des Zerfliessens Massen von Bromwasserstoffnebeln. Aus diesem Grunde und weil es durch Wasser und Weingeist sofort zersetzt wird, also unmöglich gereinigt werden kann, war die Ermittlung seiner Zusammensetzung auf gewöhnlichem Wege unmöglich.

Ich suchte dieselbe in Folge dessen auf quantitativ synthetischem Wege zu erreichen, indem ich den Nachweis zu liefern mich bemühte, dass jeder Bromüberschuss, welcher über das angegebene Verhältniss hinaus mit Brenztraubensäure vermischt wird, unverbunden bleibt, und dass die Menge gebildeter Bromwasserstoffsäure auf ein sehr geringes Maass herabgedrückt werden kann.

Zu diesem Zwecke wurde in ein horizontal aufgehängbares gewogenes Glasröhrchen mit zunächst aufwärts, in einiger Höhe dann wieder horizontal gebogenen verengerten Schenkeln eine gewisse Quantität Brenztraubensäure vermittelst eines zu langer Kapillare ausgezogenen Trichters eingefüllt, durch Wägung ihre Menge bestimmt, sodann etwas mehr als ein Molecul Brom auf gleiche Weise zugegossen, die Schenkel capillar ausgezogen und abgeschmolzen, durch neue Wägung die Brommenge genau ermittelt und hierauf der noch nicht zur Hälfte angefüllte Apparat in kaltes Wasser wagrecht eingelegt, so dass

die Flüssigkeit nicht in die verengerten Schenkel treten konnte. Als der Inhalt völlig erstarrt war, wurde der eine Schenkel durch ein Kautschukrohr mit einem System von Trockenapparaten, der andere mit einer Reihe von fünf kleinen Kölbchen, auf welche ein Aspirator folgte, in Verbindung gebracht, vermittelst des letzteren die Luft in den Kölbchen etwas verdünnt, das capillare Ende des ihnen zugekehrten Schenkels im Kautschukröhrchen abgebrochen und hierauf auch der andere in gleicher Weise geöffnet. Es wurde nun während 48 Stunden ein anfangs schnellerer, später langsamerer Luftstrom durch die Trockenröhren, den Apparat mit dem Bromadditionsproducte und durch die Kölbchen hindurchgesogen. Das erste derselben enthielt etwas Quecksilber, das zweite schwach amalgamirtes Blattgold, von welchen beiden das nicht gebundene, vom Luftstrom aus dem krystallinischen Producte dampfförmig entführte Brom vollständig aufgenommen wurde. In den drei übrigen Kölbchen war eine gemessene Menge titrirte, halogenfreie Natronlauge zur Absorption des Bromwasserstoffs enthalten. Nach der angegebenen Zeit wurde der Apparat auseinandergenommen, das Röhrchen mit der Krystallmasse beidseitig mit in die Kautschukröhren eingesetzten Glasstäben geschlossen und gewogen und ferner die beiden ersten Kölbchen von den drei letzten getrennt. Der Inhalt jener wurde mit reiner Natronlauge ausgekocht und gewaschen und nach der Filtration aus der mit Salpetersäure angesäuerten Gesamtflüssigkeit das Brom als Ag Br niedergeschlagen und so die Menge des unverbunden gebliebenen Broms bestimmt. Die Natronlauge der

letzten Kölbchen dagegen ergab auf gleichem Wege die Quantität des entstandenen HBr.

Erster Versuch.

Gewicht der angewendeten Brenz-		
traubensäure	=	1,7207 Grm.
Gewicht des angewendeten Broms	=	3,2664 „
Berechnete Brommenge	=	3,1285 „
Angewendeter Bromüberschuss (be-		
rechnet)	=	0,1379 „

Es wurden durch Auskochen des Quecksilbers und Goldamalgames erhalten 0,2952 Grm. Ag Br.

Angewendeter Bromüberschuss (ge-		
funden)	=	0,1256 Grm.

Aus der vorgelegten Natronlauge konnte 0,8481 Grm. Ag Br abgeschieden werden. Es waren daher 0,3654 Grm. HBr gebildet worden. Die letzterem entsprechende Brommenge beträgt 0,3609 Grm. oder 11,5 Proc. von der zur Umwandlung der Brenztraubensäure in das Additionsproduct berechneten.

Ich führe diesen Versuch an, um am folgenden den Einfluss einer gründlicheren Entwässerung zu zeigen.

Zweiter Versuch. Die Brenztraubensäure war im Vacuum neben Natronkalk und Schwefelsäure um ein Fünftheil ihres Volums verdunstet worden.

Angewendete Brenztraubensäure	=	1,2187 Grm.
Angewendetes Brom	=	2,2466 „
Berechnete Brommenge	=	2,2158 „
Berechneter Bromüberschuss	=	0,0308 Grm.

Aus dem Quecksilber wurde ab-

geschieden 0,0766 Grm. Ag Br. =		
gefundener Bromüberschuss =		0,0326 „

Aus der Natronlauge liessen sich
abscheiden 0,2402 Grm. Ag Br.

Entstanden HBr = 0,1035 Grm.

Es waren danach 0,1022 Grm. Brom als Wasser-
stoffverbindung ausgetreten, d. h. 4,61 Proc.

Die im Röhrchen zurückgebliebene gereinigte
Krystallmasse sollte nach diesen Versuchen 3,3292
Grm. wiegen, denn

Gewicht des Gemisches = 3,4653 Grm.

Davon ab: freies Brom = 0,0326 Grm. { = 0,1361 „

HBr = 0,1035 „ } = 0,1361 „

Rest = 3,3292 Grm.

Der kleine Apparat wurde nun beidseitig durch
Kautschukröhrchen mit eingefügten Glasstäben ge-
schlossen und gewogen, die Kautschukverschlüsse
dann abgenommen, die Krystallmasse durch Wasser
gelöst, die Lösung ausgegossen, mit Wasser gut nach-
gewaschen, das Röhrchen getrocknet und mit den
Kautschukverschlüssen wieder gewogen. Es wurde
so das Gewicht des krystallinischen Productes zu
3,3225 Grm. gefunden. Die Lösung desselben wurde
hierauf auf 100 ccm. verdünnt, von derselben zwei
Portionen zu 20 und 10 ccm. abgemessen, jede nach
weiterem Verdünnen zwei Tage lang mit überschüs-
sigem Natriumamalgam geschüttelt und aus den von
demselben abgegossenen, mit ihren Waschwassern
vereinigten Lösungen das Brom wie gewöhnlich als
Ag Br bestimmt.

1) 20 ccm. gaben 0,9868 Grm. Ag Br = 0,419915 Grm. Br

2) 10 „ „ 0,4965 „ „ „ = 0,211277 „ „

Aus 1) berechnet sich für das Ganze

2,099575 Grm. Br = 63,21 Proc.

Aus 2) dagegen 2,112770 Grm. Br = 63,59 Proc.

Im Mittel also 2,106223 „ „ = 63,40 „

Die so gefundene Brommenge stimmt ziemlich genau mit derjenigen, welche nach den übrigen Ermittlungen vorhanden sein sollte:

Angewendetes Brom = 2,2466 Grm.

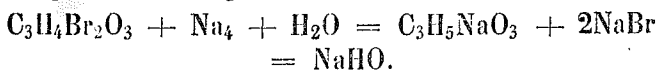
Gefundenes freies Brom = 0,0326 Gr. } = 0,1348 „

„ Br in HBr = 0,1022 „ }

Mussten zurückgeblieben sein = 2,1118 Gr.Br.

Ich halte es danach für festgestellt, dass in der That die Brenztraubensäure zwei Atome Brom direct bindet, so dass die im Röhrchen zurückbleibende krystallinische Masse wesentlich aus dem Additionsproducte $C_3H_4Br_2O_3$ besteht, mit einer kleinen Menge eines Bromsubstitutionsproductes von geringerem Bromgehalt verunreinigt. In Folge letzteren Umstandes wurde die Brommenge zu nur 63,40 Proc. gefunden, gegenüber der berechneten Zahl 64,52 Proc. Ein Substitutionsproduct von der Formel $C_3H_3BrO_3$ dagegen würde 47,90 Proc. Brom enthalten.

Bei der Abscheidung des Broms durch Natriumamalgam entsteht gewöhnlich Milchsäure:

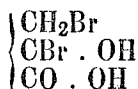


Ich habe diese Umwandlung mit grösseren Quantitäten ausgeführt, das erhaltene Natriumsalz in das Zinksalz umgewandelt und dieses analysirt.

0,2121 Grm. desselben verloren bei 110° 0,0391 Grm. H_2O oder 18,43 Proc. Die restirenden 0,1730 Grm. trocknen Salzes hinterliessen nach dem Verbrennen 0,0575 Grm. Zinkoxyd. Daraus berechnen

sich 0,046142 Grm. oder 26,67 Proc. Zink. Das Salz der gewöhnlichen Milchsäure erfordert aber 18,18 Proc. Krystallwasser und nach dem Trocknen 26,75 Proc. Zink.

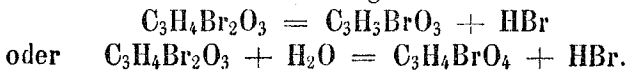
Es ist danach jedenfalls gerechtfertigt, das Bromadditionsproduct der Brenztraubensäure als Dibrommilchsäure anzusehen und ihm die Formel



als die wahrscheinlichste beizulegen.

Ich habe weiter oben schon erwähnt, dass die trockne Masse der Dibrommilchsäure, sobald sie mit feuchter Luft in Berührung kommt, sofort starke Bromwasserstoffnebel ausstösst. Es documentirt sich darin der Eintritt einer vollständigen Zersetzung, welche sich auch in der acidimetrischen Prüfung zeigt.

20 ccm. der oben erwähnten Lösung von 3,3225 Grm. in 100 ccm., in denen sich somit 0,6645 Grm. der Säure befanden, wurden mit Lackmus geröthet und schnell mit Normalnatron bis zur Neutralität aus- titrirt. Es wurden dazu 5,56 ccm. des letzteren verbraucht, welche 0,12765 Grm. Natrium enthalten. Danach würde sich das Aequivalentgewicht zu 119,7, d. h. fast halb so gross als das der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3$ entsprechende Moleculargewicht (248) ergeben. Die einzig zulässige Erklärung für diesen Vorgang liegt in der Annahme, aus einem Molecul der Dibrommilchsäure entstehen durch Spaltung zwei Säuremolecule, entweder nach der Gleichung



In der That wird aus der verdünnten wässrigen Lösung durch Silbernitrat direct etwas mehr als die Hälfte des Broms als Bromsilber niedergeschlagen.

Die durch Spaltung neben Bromwasserstoff entstehende neue Säure ist ebenfalls höchst unbeständig, was sich schon in der bald freiwillig eintretenden Nachsäuerung der bei der acidimetrischen Probe schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit zeigt.

Das Zersetzungsproduct in reinem Zustande darzustellen, gelang bisher nicht, wenn auch eine in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirende Säure gewonnen wurde. Der Bromgehalt derselben wurde bei mehreren Analysen des Körpers von verschiedenen Darstellungen veränderlich gefunden. Einmal erhielt ich 47,87 Proc., welche Zahl der Formel $C_3H_3BrO_3$, also einer gebromten Brenzweinsäure entspricht. Ein durch wiederholtes Lösen in Wasser gewonnenes Product ergab dagegen 49,55 und 49,98 Proc., Zahlen, welche etwa der Formel $C_6H_8Br_2O_5$, d. h. einer Dibromdimilchsäure entsprechen könnten. Da mein verehrter Freund, Herr Ph. de Clermont es übernommen hat, diese Producte weiter zu studiren, sehe ich den Resultaten seiner Bemühungen mit Spannung entgegen.

XI. Ueber die Umwandlung von Chlorbenzoesäure
in Oxybenzoesäure

von
J. Dembey.¹⁾

Die Oxybenzoesäure ist bisher nur aus der Amidobenzoensäure durch die Einwirkung von salpetriger

¹⁾ Auszug aus Annalen der Chemie und Pharmacie CXLVIII, 221.

Säure dargestellt worden. Nach den zahlreichen neueren Untersuchungen über den dreifachen Parallelismus der Substitutionsproducte der Benzoesäure liegt die Vermuthung nahe, dass aus jeder der drei bekannten gechlorten Benzoesäuren durch schmelzendes Kaliumhydrat je eine der drei Oxybenzoesäuren entstehen sollte. Die gewöhnliche, aus der Benzoesäure direct dargestellte Chlorbenzoesäure sollte auf diesem Wege Oxybenzoesäure liefern.

Kolbe und Lautemann wollen, nach einer älteren Angabe¹⁾, auf diesem Wege Salicylsäure erhalten haben. Da sie den Nachweis der Bildung derselben nur durch die Eisenreaction lieferten, so scheint hier ein Irrthum vorzuliegen, der durch die Umwandlung aller Oxybenzoesäuren durch erhitztes Alkali in Phenol seine Erklärung finden würde, da das letztere sich gegen Ferridsalz bekanntlich ganz ähnlich wie Salicylsäure verhält.

Auf Wunsch des Herrn Professor Wislicenus habe ich deshalb diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt.

Die Chlorbenzoesäure wurde durch Einwirkung siedenden Antimonpentachlorides auf geschmolzene Benzoesäure dargestellt und durch oftmaliges Umkrystallisiren ihres Calciumsalzes, bis der Schmelzpunkt der aus diesem abgeschiedenen Säure constant bei 153° lag, gereinigt. Ein Molecul wurde hierauf mit 3 bis 4 Moleculen wasserhaltigen Aetzkalis im Silbertiegel geschmolzen bis zur Verminderung des anfangs starken Aufschäumens, die dann erkaltete

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, CXV, 186.

Schmelze in wenig Wasser gelöst, durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb sie als körnig krystallinische, noch gelbliche Masse, welche durchaus wie unreine Oxybenzoesäure aussah. Ihre wässrige Lösung färbte Eisenchlorid allerdings stark violet, indessen liess sich das Vorhandensein von Phenol schon durch den Geruch wahrnehmen: Mehrmaliges Umkrystallisiren ihres Calciumsalzes aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle liess die wieder abgeschiedene Säure völlig rein erhalten. Sie bildete kuglich krystallinische Aggregate oder kleine Prismen und zeigte mit Ferridsalzen keine Färbung mehr. Bei der Verbrennung wurden gefunden C = 61,23 — 61,10 und 61,00 Proc.; H = 4,56 — 4,54 — 4,44 Proc. Die Formel $C_7H_6O_3$ verlangt C 60,87 Proc. und H 4,35 Proc. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 190 und 195°.

Durch diese Ermittlungen allein ist ihre Identität mit Oxybenzoesäure bereits erwiesen. Es wurde jedoch noch eine Calciumbestimmung des getrockneten Kalksalzes (dieselbe ergab 12,99 und 12,86 Proc. Ca, während die Formel $C_{14}H_{10}CaO_6$ 12,74 Proc. verlangt) ausgeführt und nach dem von Graebe und Schultzen ¹⁾ angegebenen Verfahren der höchst charakteristische, weil krystallinische und bei 72—74° schmelzende Aether dargestellt. Derselbe zeigte alle von den Genannten angegebenen Eigenschaften und schmolz zwischen 72 und 73°. Der Salicylsäureäthyläther dagegen ist flüssig, der der Paraoxybenzoesäure schmilzt erst bei 112,5. ²⁾

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie CXLII, 350.

²⁾ Ebenda CXXXIX, 134

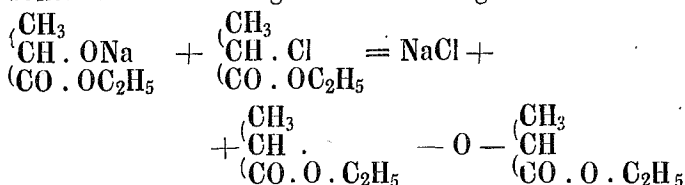
Die aus Benzoesäure dargestellte Chlorbenzoesäure von 153° Schmelzpunkt geht also durch Einwirkung schmelzenden Alkalis wirklich in Oxybenzoesäure über.

XII. Ueber den Diäthyläther einer Dimilchsäure

von

Baron **N. von der Brüggén**, Dr. med. aus Moskau.¹⁾

Um die der Diglycolsäure von Würtz und Heintz entsprechende Dimilchsäure darzustellen, liess ich auf Natriummilchsäureäther den Chlorpropionsäureäther einwirken, welcher nach der von Würtz angegebenen Methode (Zersetzung von trockenem Calciumsalz der gewöhnlichen Milchsäure durch Phosphorsuperchlorid und des so gewonnenen Lactyldichlorürs mit Aethylalkohol) gewonnen worden war. Die Umwandlung sollte dabei nach folgender Gleichung verlaufen

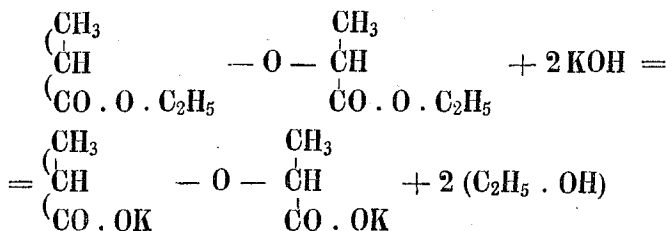


demnach zunächst das Diäthyl-Dilactat liefern. In der That geht die Einwirkung beider Ausgangssubstanzen unter Chlornatriumabscheidung sehr leicht vor sich und es resultirt ein bräunlicher öliger, in Wasser unlöslicher Aether, welcher unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht destillirt werden kann, indem er sich bei 200° schon zersetzt. Im Vacuum indessen geht er bei etwa 190° über und wird dann als farbloses,

¹⁾ Auszug aus Annalen der Chemie und Pharmacie CXLVIII, 224.

schwach ätherisches Oel erhalten, welches bei seiner Elementaranalyse 54,74 — 54,88 Proc. C und 8,10 und 8,08 Proc. H ergab. Die oben entwickelte Formel verlangt 55,05 Proc. C und 8,25 Proc. H.

Durch Verseifung das Kaliumsalz einer zwei-basischen Dimilchsäure nach der Gleichung



zu erhalten, gelang jedoch nicht.

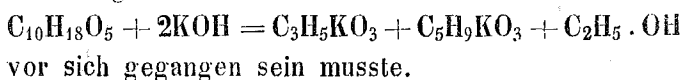
Es wurde eine alkoholische Natronlösung von bekanntem Gehalte in überschüssiger gemessener Menge so lange mit dem Aether gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit sich mit Wasser klar mischte, darauf die der angewendeten Natronmenge äquivalente Quantität Normalschwefelsäure hinzugesetzt, das Ganze im Wasserbade verdunstet und mit Aether die freigewordene organische Säure ausgezogen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wurde dieselbe als stark saurer Syrup erhalten, dieser wurde in Wasser gelöst, durch Kochen mit Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt und heiss abfiltrirt. Die Erwartung, es werde dasselbe ähnlich wie das Calciumdiglycolat sich beim Erkalten schwer löslich abscheiden, bestätigte sich nicht; es setzten sich vielmehr erst Krystalle ab, als die Flüssigkeit zum Syrup abgedampft worden war, und diese glichen denen des gewöhnlichen Calciumlactates vollkommen. Bei näherer Prü-

fung zeigte sich auch, dass bei dem ungelösten Ueberschusse von Calciumcarbonat kein unlösliches organisch saures Salz zurückgeblieben war. Da aus dem Calciumsalze kein einziges schwer lösliches Metallsalz durch Fällung erhalten werden konnte und ferner das wie jenes dargestellte Bleisalz beim Eintrocknen als gummiartige Masse hinterblieb, so war fast nicht zu bezweifeln, dass die Zersetzung weiter, und zwar bis zur Bildung von Milchsäure gegangen war. Es wurde daher die Hauptmenge der wässrigen Säurelösung mit Zinkcarbonat gekocht. Beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit schieden sich in der That Krystalle von den charakteristischen Formen des Zinklactates aus, welche bei der Analyse auch wirklich die diesem entsprechenden Zahlen lieferten (nämlich 18,14 Proc. Krystallwasser und im trockenen Salze 26,70 Proc. Zink, während die Formel $C_6H_{10}ZnO_6 + 3H_2O$ 18,18 Proc. H_2O respective 26,75 Proc. Zink verlangt).

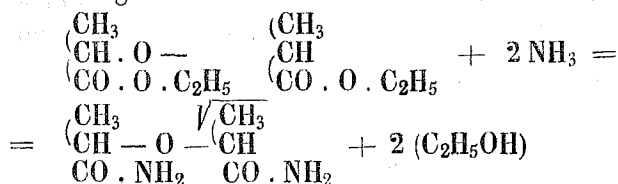
Die Mutterlauge vom Zinklactat wurde hierauf zur Trockene verdunstet. Es hinterblieb ein Syrup, in welchem einige Krystalle des Zinklactates sich ausgeschieden hatten. Durch absoluten Alkohol wurde der Syrup von dem letzteren getrennt, der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende gummöse Salz bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und verbrannt. Das zurückbleibende Zinkoxyd entsprach einem Zinkgehalte von 21,63 Proc. Eigenschaften und dieses Ergebniss beweisen, dass hier das Zinksalz der Acethylmilchsäure

$\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{pmatrix}$. vorlag, die Verseifung also nach der

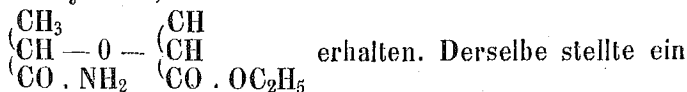
Gleichung



Um über diesen merkwürdigen Vorgang womöglich einigen Aufschluss zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, den Dimilchsäureäther durch Ammoniak in ein Amid zu verwandeln. Es wurde zu diesem Zwecke mit stark überschüssigem Ammoniak in ätherischer Lösung im zugeschmolzenen Glasrohre auf 150° erhitzt. So lange das auch geschehen und so oft es mit neuen Ammoniakmengen wiederholt werden mochte, stets wurde statt des nach der Gleichung



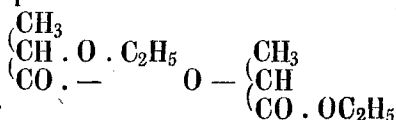
zu erwartenden Dilactyldiamides stets ein Körper von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4$, also ein Dilactylmonamid-Äthyläther, vielleicht



nicht destillirbares, gelbliches, in Wasser unlösliches Oel von Aldehydammoniakgeruch dar, welches bei der Elementaranalyse 50,87 Proc. C; 7,76 Proc. H und 7,30—7,60 Proc. N gab, während die Formel 50,79 Proc. C; 7,94 Proc. H und 7,41 Proc. N ver-

langt. Durch Kochen mit alkoholischer Alkalilösung lieferte es neben reichlicher Ammonientwicklung gewöhnliche Milchsäure und Aethylmilchsäure.

Ich sehe mich vorläufig ausser Stande, über die Constitution meines Dimilchsäureäthers eine definitive Ansicht zu äussern, da einmal beide geschilderte Zersetzungen zu der Natur des erwarteten Productes nicht passen und ferner die Annahme, der Aether sei der Körper



für welche die Zersetzung durch Alkali sprechen würde, doch die Ammoniakreaction nicht erklärt, da die sogenannte wasserfreie Milchsäure, welcher er entsprechen würde, durch Ammoniak bekanntlich ausserordentlich leicht in Lactamid und Ammonlactat zerfällt.

XIII. Ueber die Lösungen von Jod in Wasser und in wässrigem Jodkalium

von

L. Dossios und **W. Weith.**

In der Absicht die Lösungen von Jod in wässrigem Jodkalium zu untersuchen, hielten wir es zunächst für geboten, die Löslichkeitsbestimmungen des Jods in reinem Wasser einer Prüfung zu unterwerfen. Die Angaben der einzelnen Forscher sind in dieser Hinsicht ausserordentlich von einander abweichend. So fand z. B. Gay-Lussac die Löslichkeit zu $\frac{1}{7000}$; Bosse zu $\frac{1}{3800}$, bei 15° , Jaquelain sogar zu $\frac{1}{500}$ bei 20° . Eine Ursache dieser Verschiedenheit muss zu-

nächst in der Beschaffenheit des zur Lösung angewandten Wassers gesucht werden. Es ist klar, dass dasselbe vollständig frei von Salzen etc. sein muss, da dieselben bedeutend auf die Löslichkeit des Jods influiren und es ist auch nicht schwierig, das Wasser von jenen Bestandtheilen zu befreien. Etwas anders ist es mit den im Wasser stets enthaltenen flüchtigen organischen Substanzen, die jedenfalls die aufzunehmende Jodmenge erhöhen müssen. Es ist bekannt, dass jene Stoffe im Stande sind, das Chamaeleon zu reduciren; ganz analog werden sie sich dem Jod gegenüber verhalten können; sie werden zur Bildung von Jodwasserstoff Veranlassung geben — der bekanntlich in hohem Grade lösend auf das Jod wirkt. Diese Fehlerquelle haben wir dadurch zu vermeiden gesucht, dass wir unser sonst völlig reines Wasser der Destillation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure unterwerfen und die ersten und letzten Antheile des Destillats beseitigen.

Unser so erhaltenes Wasser war völlig neutral, enthielt keine Spur von Schwefelsäure, Chlormetallen etc. Eine zweite Ursache, die ebenfalls zur Erhöhung des Jodgehaltes beitragen muss, ist die Einwirkung des Jods auf das Wasser selbst, wobei unter Entstehung von Sauerstoff Veranlassung zur Bildung von Jodwasserstoff gegeben wird. Es wird zwar gewöhnlich angenommen, dass das Jod nicht wasserzersetzend wirke; es existiren indessen auch Beobachtungen¹⁾, die feststellen, dass eine Jodlösung sich nach einiger Zeit unter Bildung von Jodwasserstoff

¹⁾ Graham-Otto's Lehrbuch. II. (1.) S. 459.

entfärbe. Wir sind im Stande, die letzteren vollständig zu bestätigen — ja es tritt sogar die Bildung von Jodwasserstoff und die damit verbundene Erhöhung des Löslichkeitsvermögens des Jod sehr bald ein, wie unten gezeigt werden wird. — Es folgt hieraus, dass die Löslichkeitsbestimmungen möglichst rasch vorgenommen werden müssen.

Zu unsern Versuchen wendeten wir völlig reines chlorfreies Jod im Ueberschusse an. Nach heftigem Schütteln und eintägigem Stehenlassen wurde die Jodlösung mit ganz verdünntem unterschwefligsaurem Natron (1 cc. entsprech. 0.0006175 Grm. Jod) titirt. Wir erhielten hiebei Zahlen, die mit den von Gay-Lussac gefundenen ziemlich nahe übereinstimmen. Die Bestimmungen wurden bei $6,3^{\circ}$ vorgenommen und ergaben im Durchschnitt einen Jodgehalt von 0.01519173 Grm. in 1000 cc. (Gay-Lussac fand 0,01428) Nach zweitägigem Stehen mit überschüssigem Jod hatte der Jodgehalt schon beträchtlich zugenommen, es wurden bei nahe derselben Temperatur ($6,1^{\circ}$) zu 0.016981625 gefunden.

Eine neue Zunahme beobachteten wir, als wir nach einer Woche dieselbe Lösung titirten. Es fanden sich (bei $6,2^{\circ}$) 0.01753842 Grm. im Liter. Drei Monate später enthielt die Lösung sogar beinahe doppelt so viel freies Jod.

Um unsere Vermuthung zu prüfen, ob jene Erhöhung des Jodgehaltes wirklich von der Bildung von Jodwasserstoff bedingt sei, wurde eine grössere Quantität der Lösung mit völlig reinem Schwefelkohlenstoff mit aller Vorsicht behandelt. Die ganz farblose Lösung zeigte entschieden saure Reaction —

sie röthete Lakmuspapier — sie entfärbte sofort eine nicht unbeträchtliche Menge von Cyaninlösung. — Zur directen Nachweisung des Jodwasserstoffs wurde eine andere Portion mit Stärkelösung versetzt, die Flüssigkeit blieb vollständig farblos — ein Beweis, dass sämtliches freies Jod durch den Schwefelkohlenstoff entzogen worden war. — Bei Zusatz eines Tropfens rother Salpetersäure trat dann sofort eine sehr intensive Bläuung ein.¹⁾ Diese Versuche wurden mehrmals und stets mit demselben Erfolge wiederholt.

Lösungen von Jod in Jodkalium.

Das Motiv, das uns zu der Anstellung der nachfolgenden Versuche bewog, war die Frage, ob jene Lösungen eigentliche chemische Verbindungen seien oder ob sie nicht zu jener Klasse gehören, die kürzlich von Einem²⁾ von uns als Molekularverbindungen charakterisirt worden ist. Beide Ansichten haben in der Literatur schon ihre Vertreter gefunden. Beaudrimont³⁾ gibt an, dass man den Lösungen von Jod in Jodkalium das erstere vollständig durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff entziehen könne. Wir haben jene Thatsache durchaus bestätigt gefunden. Jenen Lösungen wird das Jod nicht nur durch CS_2 , sondern auch durch Aether, Chloroform u. s. w. so

¹⁾ Bei dieser Zersetzung des Wassers wird wahrscheinlich Sauerstoff als solcher entstehen, und da er in sehr geringer Menge auftritt, grösstentheils absorbirt bleiben. Die Prüfung auf H_2O_2 , das sich analog wie bei der Wirkung des Fluors auf Wasser hätte bilden können, ergab ein negatives Resultat.

²⁾ Dossios . . . Theorie der Lösungen. Diese Zeitschrift Bd. XIII

³⁾ Comptes rendus 51. Seite 827.

vollständig entzogen, dass ganz farblose Flüssigkeiten zurückbleiben. Auch beim Durchleiten eines Luftstromes bei gewöhnlicher Temperatur, kann man den Jodlösungen in Jodkalium Jod entziehen. Eine Lösung, die 6,023 Proc. Jod und 7,201 Proc. Jodkalium enthielt, verlor beim Durchleiten eines Luftstromes in 72 Stunden 0,4319 Grm. Jod entsprechend 25.9 Proc. des Jodgehaltes — ohne dass dabei die Grenze der Jodentziehung erreicht worden wäre. ¹⁾ Andererseits meint Piffard ²⁾, dass diese Lösungen durchaus nichts anderes seien, als Mehrfach-Jodkalium zusammengesetzt nach der Formel KJ_3 für die concentrirten und KJ_2 für die verdünnten. Ein Hauptargument für diese Ansicht glaubt er darin zu finden, dass jene Lösungen mit essigsauerm Blei Niederschläge von der Zusammensetzung PbJ_2 ³⁾ und PbJ_2 erzeugen.

Jene Niederschläge sollen weder beim Erhitzen auf 70° , noch an die gewöhnlichen Lösungsmittel Jod abgeben. Erlenmeyer ⁴⁾ in seinen Bemerkungen zu dieser Arbeit hält die dunkeln Niederschläge für ein Gemenge von Jodblei mit Bleisuperoxyd, welches letzteres er sich analog wie bei Einwirkung von Chlor auf Bleisalze entstanden denkt.

Es gibt aber noch eine weitere Interpretation für das Entstehen und die Zusammensetzung jener Körper, die uns am wahrscheinlichsten erschien und die

¹⁾ Beaudrimont hat dasselbe Verhalten bei der Jodstärke beobachtet.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1861. Seite 151.

³⁾ $Pb = 105$.

⁴⁾ Zeitschrift 1861. Seite 152.

auch durch unsere Versuche vollständig bestätigt worden ist. — Beim Zusammentreffen von Bleiacetat mit Jodlösungen wird zunächst das Jodkalium unter Bildung von Jodblei zersetzt. — Dem Jod wird das Lösungsmittel entzogen und es scheidet sich gleichzeitig mit dem Jodblei ab. Dass die Niederschläge annähernd dasselbe Verhältniss zwischen Metall und Jod zeigen müssen wie die Lösung, aus der sie entstanden, versteht sich bei der geringen Löslichkeit des Jodes von selbst.

In Bezug auf das Verhalten jener Niederschläge stimmen unsere Beobachtungen nicht vollständig mit denen Piffards überein.

Bringt man dieselben frisch gefällt und ausgewaschen in noch feuchtem Zustande mit den verschiedenen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff zusammen, so werden ihnen beträchtliche Quantitäten von Jod entzogen. Viel fester wird dagegen das Jod nach dem Trocknen zurückgehalten. Es gelingt alsdann nicht mehr mit Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in der Kälte die Ausziehung des Jods zu bewirken. Indessen wird beim gelinden Erwärmen mit Aether sehr viel, beim Erhitzen mit Alkohol beinahe alles Jod extrahirt.

Noch charakteristischer ist das Verhalten der trockenen Verbindung zu Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur.

Führt man den mit dem Jodblei niedergeschlagenen Jod wieder das ursprüngliche Lösungsmittel zu, so geht es sofort wieder in Lösung, während reines Jodblei mit nur geringen Spuren von Jod gemengt

zurückbleibt. — Die so erhaltene Lösung ist nichts anderes, als eine Lösung von Jod in Jodkalium; sie enthält nur Spuren von Blei. Auch durch blosses Schütteln mit kalter wässriger Stärkelösung kann man den Niederschlägen beträchtliche Quantitäten von Jod entziehen. Nach ihrem ganzen Verhalten kann man sie am besten mit der Jodstärke, dem durch Jod blau gefärbten Lanthan-Oxydhydrat ¹⁾ u. s. w. vergleichen.

Es sind Zwischenglieder zwischen mechanischen Gemengen und chemischen Verbindungen. Dieselben Mittel wie z. B. Eisenoxydulsalze, schweflige Säure, Zinnchlorür etc., die die Jodstärke entfärben ²⁾, verwandeln auch jene dunkeln Niederschläge unter Jodentziehung in Jodblei.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung der Löslichkeiten von Jod in Jodkalium verschafften wir uns zunächst reines Jod und Jodkalium. Das erstere durch wiederholte Sublimation gereinigt, war absolut chlor- und bromfrei. — Das Jodkalium stellten wir durch Zusammenbringen von chemisch reinem Jod mit Eisenspähnen, Fällen mit reinem überschüssigem Kaliumcarbonat und Neutralisiren mit Jodwasserstoff dar. Diese Methode, die uns als die empfehlenswertheste erscheint — liefert direkt reines Jodkalium. Unser Salz war vollständig frei von Jodsäure, Chlor, Schwefel und Eisen.

Die durch Lösen von Jodkalium in approximativ bestimmten Wassermengen erhaltene Flüssigkeit wurde

¹⁾ Damour Jahresbericht 1856. Seite 485.

²⁾ Pisani, Jahresbericht 1856, Seite 669.

mit überschüssigem Jod in Stöpselgläsern zusammengebracht und unter öfterem Schütteln 10 Tage lang der Einwirkung überlassen. Nach dieser Zeit wurden die Lösungen einen Tag bei constanter Temperatur (7° — $7,3^{\circ}$) erhalten und dann der Analyse unterworfen.

Das spezifische Gewicht wurde mit Hilfe des Pycnometers bestimmt. Den Jodgehalt ermittelten wir durch Titration mit ganz verdünntem unterschwefligsaurem Natron, das zu Anfang und zu Ende der Versuche auf eine abgewogene Menge reinen Jodes eingestellt worden war. ¹⁾ Mit jeder Lösung wurden mindestens zwei Jodbestimmungen vorgenommen und zwar mit abgewogenen und abgemessenen Quantitäten. Die Differenzen betragen gewöhnlich nur einige tausendstel Procent, die höchste Abweichung war 0,05 Proc. Das Jodkalium endlich wurde durch Eindampfen einer abgemessenen Menge von Lösung und Trocknen bei 160° bestimmt — nachdem wir uns durch einen Vorversuch überzeugt hatten, dass das Jod das Jodkalium beim Erhitzen mit Wasser in keiner Weise verändert. ²⁾ Anfangs hatten wir die Absicht, auch die concentrirtesten Jodkaliumlösungen in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. Es erwies sich indess dieses Vorhaben sehr bald als

¹⁾ Beide Einstellungen zeigten eine sehr unbedeutende Differenz. 1 cc. NaS_2O_3 entsprach in dem einen Falle 0,012351 und in dem andern 0,012347 Grm. Jod.

²⁾ Es ist sehr schwierig, durch blosses Eindampfen und selbst starkes Erhitzen sämtliches freies Jod dem Jodkalium zu entziehen. Beim Wiederaufnehmen des Rückstandes in H_2O und nochmaligem Eindampfen bleiben dann nur unbestimmbare Spuren von Jod zurück.

durchaus unausführbar. Jene Lösungen, die im reflektirten Licht die intensiv blaue Farbe der Jodstärke zeigen, sind nämlich fast völlig undurchsichtig und von einer dicken, fast breiartigen Beschaffenheit, so dass es absolut unmöglich ist, zu entscheiden, ob das in der Flüssigkeit enthaltene Jod wirklich gelöst oder nur suspendirt ist.

In nachfolgender Tabelle sind die Resultate unserer Beobachtungen zusammengestellt.

Nro. des Versuches	Spec. Gewicht bei 7,9°.	Procente.	
		Jodkalium.	Jod.
1	1,0234	1,802	1,173
2	1,0433	3,159	2,303
3	1,0668	4,628	3,643
4	1,0881	5,935	4,778
5	1,1112	7,201	6,037
6	1,1382	8,663	7,368
7	1,1637	10,036	8,877
8	1,1893	11,034	9,949
9	1,2110	11,893	11,182
10	1,2293	12,643	12,060

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, ist der Jodgehalt in den Lösungen dem Jodkalium nicht proportional — er wächst beträchtlich mit Zunahme des Jodkaliums. Während in der verdünntesten Lösung auf 100 Theile Jodkalium nur 65,09 Theile Jod kommen, sind in der concentrirtesten auf 100 Theile Jodkalium 95,39 Theile Jod enthalten. Es ist diess ein neuer Beweis für unsere Annahme, dass

jene Lösungen keine eigentlichen chemischen Verbindungen darstellen.¹⁾ Auch die zweite Behauptung Piffard's, dass die Verbindungen KJ_2 und KJ_3 in den Lösungen enthalten seien, erweist sich als vollständig unbegründet. KJ_2 verlangt auf 100 Theile KJ 77,34 Thl. Jod, KJ_3 dagegen 154,75 Theile. Diesen relativen Mengen entspricht keine unserer Lösungen. Man könnte allerdings die concentrirtern (3—10) als Gemenge von KJ_2 und KJ_3 betrachten — eine Annahme, die indessen ganz hinfällig wird, wenn man sieht, dass die verdünnteren Lösungen weit weniger (5—12 Thl.) Jod enthalten, als selbst der niedrigsten Formel KJ_2 entspricht.

**XIV. Ueber die Verbindungen des Ammoniak's
mit Cyansilber und Schwefelcyansilber**

von

W. Weith.

1) Cyansilber - Ammoniak.

Bei dem Behandeln der Cyanüre mit ammoniakalischer Silberlösung oder beim Erhitzen von Cyansilber mit Ammoniak erhielt man nach dem Erkalten eine reichliche Menge farbloser stark glänzender Krystalle, die beim Liegen an der Luft sehr schnell Ammoniak verlieren unter Zurücklassung von reinem Cyansilber²⁾.

¹⁾ Dieselben verhalten sich vollständig wie die Lösungen von Salzen in Gemischen von Alkohol und Wasser. Auch hier ist, wie Gerardin (Ann. ch. ph. (4) V. Seite 129) gezeigt hat, die gelöste Salzmenge nicht dem Wassergehalt proportional.

²⁾ Das Entweichen des Ammoniak's geht so ausserordentlich rasch vor sich, dass ich die Krystalle anfangs für Cyansilber hielt.

Um dieselben zu analysiren, wurden sie möglichst rasch durch Abpressen von anhängender Mutterlauge befreit und das Ammoniak durch Titration mit Zehntel-Normalsäure (I. und II.) oder durch Erhitzen auf 100° bis zu konstantem Gewichte (III.) bestimmt. Das Cyansilber wurde als metallisches Silber gewogen.

- I. 0,7273 Grm. gaben 0,0806 Grm. NH_3 und 0,5181 Grm. Ag.
 II. 1,4390 Grm lieferten 0,1615 Grm. NH_3 und 1,0263 Grm. Ag.
 III. 0,4592 Grm. verloren bei 100° 0,0529 Grm. NH_3 , gaben beim Glühen 0,0783 Grm. CN ab und hinterliessen 0,3280 Grm. Ag.

Hieraus berechnet sich die Formel CNAgNH_3 .

berechnet.	gefunden.			Mittel.
	I.	II.	III.	
Ag = 71,52	71,25	71,31	71,42	71,33
CN = 17,22	—	—	17,05	17,05
NH_3 = 11,26	11,09	11,22	11,30	11,20
100,00				99,58

Nachdem den Krystallen durch Behandeln mit Wasser das Ammoniak entzogen war, zeigte der Rückstand die Zusammensetzung des Cyansilbers.

- IV. 0,3165 Grm. gaben 0,1050 Grm. CO_2 und 0,2548 Grm. Ag.
 V. 0,3203 Grm. lieferten 0,5365 Grm. Platinsalmiak.

Redtenbacher und Liebig (Ann. d. Chemie u. Pharm., Bd. 38, S. 129) hatten die Verbindung ebenfalls unter den Händen, ohne sich indessen über deren Zusammensetzung auszusprechen.

berechnet.	gefunden.	
	IV.	V.
Ag = 80,59	80,50	—
C = 8,96	9,04	—
N = 10,45	—	10,49
<u>100,00</u>		

Das Cyansilberammoniak schießt beim langsamen Abkühlen in oft zolllangen Krystallen an, die, nach einer Bestimmung, die ich der Güte des Hrn. Prof. Kenngott verdanke, dem klinorhombischen System angehören. Die schiefrhombischen Tafeln stellen die Combination von Prisma und Basisfläche dar; häufig treten ausserdem noch Domenflächen auf. In ihrem ganzen Habitus zeigen die Krystalle eine täuschende Aehnlichkeit mit Gypsblättchen.

Wie oben erwähnt, ist die Verbindung von Cyansilber und Ammoniak eine ausserordentlich lockere. Beim Zusammenbringen mit Wasser geben die Krystalle unter knisterndem Geräusche und Verlust des Glanzes ihr Ammoniak allmählig ab. Vertheilt man die Krystalle in Wasser und setzt dann einige Tropfen Lacmustinctur und eine zur Sättigung des Ammoniaks ungenügende Säuremenge zu, so bleibt die Flüssigkeit eine Zeit lang roth und färbt sich erst nach und nach blau — ein Beweis, dass das Ammoniak chemisch gebunden ist und nicht etwa mechanisch adhärirt. Von Interesse ist noch die Beständigkeit des Cyansilberammoniaks in seinem Verhalten gegen Ammoniakflüssigkeit; man kann es damit stundenlang auf 150 — 200° erhitzen, ohne irgend welche Zersetzung zu beobachten ¹⁾.

¹⁾ Reines Cyansilber wurde mit überschüssigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre anhaltend auf 200° erhitzt und der Röhren-

Die Frage nach der Konstitution der beschriebenen Verbindung lässt sich nicht mit vollständiger Sicherheit beantworten. Nach Analogie der Verbindung

des Chlorsilbers mit Ammoniak $\text{N} \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{---} \text{Ag} \\ \text{---} \text{Cl} \end{array}$ wäre

es als $\text{N} \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{---} \text{Ag} \\ \text{---} (\text{CN}) \end{array}$ Argentammoniumcyanür aufzufassen.

Da das Cyansilber¹⁾ bei der Einwirkung des Jodäthyls das Pseudoäthylcyanür $((\text{C}_2\text{H}_5) - \text{N} = \text{C})$ liefert, während das Cyankalium²⁾ durch das gleiche Agens zur Entstehung von vorwiegend Propionitril $((\text{C}_2\text{H}_5) - \text{C} \equiv \text{N})$ Veranlassung giebt, so erscheint für das Cyansilber die Formel $\text{Ag} - \text{N} = \text{C}$ wahrscheinlich. Dem Argentammoniumcyanür, das so leicht aus Cyansilber entsteht und sich in dasselbe zurückverwandelt, könnte dann mit grosser Wahrscheinlichkeit die Strukturformel $\text{C} = \text{N} - \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{---} \\ \text{H} \\ \text{---} \\ \text{H} \\ \text{---} \\ \text{Ag} \end{array}$ ertheilt werden.

2) Schwefelcyansilberammoniak.

Löst man Schwefelcyansilber in heisser concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so scheiden sich

inhalt nach dem Verdünnen mit Salpetersäure angesäuert. Das Cyansilber schied sich unverändert ab; im Filtrat entstand durch Salzsäure eine äusserst schwache Trübung, die indessen auf die spurweise Löslichkeit des Cyansilbers in Salpetersäure zurückzuführen ist, indem ich neben dem Silber in der Lösung Cyanwasserstoff durch die Berlinerblaureaktion nachweisen konnte.

1) Gautier. Zeitschrift für Chemie, 1867, S. 666.

2) Williamson. Kekule's Lehrbuch der org. Chemie, I, S. 413

beim Erkalten farblose stark glänzende Blättchen ab, die dem Argentammoniumcyanür sehr ähnlich sind und wie dieses beim Liegen an der Luft sich sehr rasch unter Abgabe von Ammoniak zersetzen. Die Analyse wurde genau wie die der vorher beschriebenen Verbindung ausgeführt. Sie führte zu der Formel $\text{CNS} \cdot \text{AgNH}_3$.

- I. 0,6875 Grm. gaben 0,0637 Grm. NH_3 und 0,4055 Grm. Ag.
 II. 0,5285 Grm. lieferten 0,0476 Grm. NH_3 und 0,3112 Grm. Ag.
 III. 0,3902 Grm. gaben 0,036 Grm. NH_3 und 0,2302 Grm. Ag.

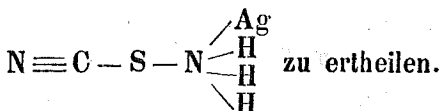
	berechnet.		gefunden.		
	I.	II.	III.	Mittel.	
Ag =	59,01	58,98	58,86	58,99	58,94
NH_4 =	9,29	9,26	9,01	9,23	9,17
CNS =	31,69	31,76	32,13	31,78	31,89
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Das Rhodansilberammoniak krystallisirt in farblosen irisirenden Blättchen, die, nach der gütigen Bestimmung des Hrn. Prof. Kennigott, ebenfalls dem klinorhombischen System angehören. Bei genauerer Betrachtung erscheinen die Krystalle als platte Nadeln, die gitterförmig zu tafelartigen polysynthetischen Gestalten gruppirt sind und ausgesprochene Kreuzzwilingsbildung zeigen. Wie das Argentammoniumcyanür geben sie an Wasser, Alkohol u. s. w. ihr Ammoniak ab, indem sie ohne Formveränderung in milchweisses Schwefelcyansilber übergehen.

Sehr auffallend ist auch das Verhalten dieser Verbindung gegen Ammoniakflüssigkeit. Beim Erhitzen

auf 180° fand durchaus keine Veränderung statt; selbst als die Ammoniakflüssigkeit mehrere Stunden bei 195—200° einwirkte, krystallisirte die ursprüngliche Verbindung beim Erkalten grösstentheils unverändert aus (Analyse III)¹⁾.

Nach Analogie des Argentammoniumcyanürs wäre das Schwefelcyan Silberammoniak als Argentammoniumsulfocyanür zu betrachten und ihm, unter der Annahme, dass das Schwefelcyan Silber die Konstitution $N \equiv C - S - Ag$ besitzt²⁾, die Strukturformel



Hin und wieder findet man in Lehrbüchern³⁾ angegeben, dass das Schwefelcyan Silber aus Salmiakgeist in ammoniakfreien Krystallen anschiesse. Diese Angabe kann sich nach meinen Versuchen nur auf die Krystallisationen aus verdünntem Ammoniak beziehen. Lässt man eine kalt gesättigte Lösung von Rhodansilber in Ammoniak stehen, so erhält man Krystalle, die sich schon im äusseren Habitus von

¹⁾ Auch beim Erhitzen mit überschüssigem Silbernitrat und Ammoniak bildet sich selbst bei 150—160° nur wenig Schwefelsilber, während Rhodansilber unter genau gleichen Bedingungen bei Abwesenheit von Ammoniak nach der Gleichung: $CNSAg + AgNO_3 + 2H_2O = Ag_2S + NH_4NO_3 + CO_2$ zerfällt.

²⁾ Die Bildung von Senföl aus Rhodansilber und Jodallyl macht dagegen die Formel $Ag - N = C = S$ wahrscheinlich.

³⁾ Z. B. Gerhardt'-Wagner's Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. I. S. 496.

dem Argentammoniumsulfocyanür unterscheiden, indem sie in relativ dicken, mehr prismatischen Formen auftreten. Nach dem Auswaschen mit Ammoniakflüssigkeit und Abpressen wurden sie mit Laccustinktur und Säure versetzt. Bei Anwendung von etwa 0.5 und 1 Grm. genügte $\frac{1}{10}$ cc. Normalsalpetersäure um die Flüssigkeit dauernd roth zu färben. Aus verdünntem Ammoniak scheidet sich das Rhodansilber in Krystallen ab, die kein Ammoniak enthalten, während Lösungen desselben in concentrirtem Ammoniak zur Entstehung von Argentammoniumsulfocyanür Veranlassung gaben.

XV. Ueber das Verhalten einiger Doppelcyanüre
gegen ammoniakalische Silberlösung

von

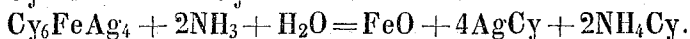
W. Weith.

In der Absicht, aus dem Ferrocyan Silber das Cyan abzuscheiden, versuchte ich dasselbe durch Behandeln mit Quecksilberoxyd, nach der Methode von Rose¹⁾ zu zerlegen. Es zeigte sich dabei, dass selbst nach sehr lange andauerndem Kochen die Zersetzung nur unvollständig ist, indem nur ein sehr geringer Theil des Cyan's in Form von Cyanquecksilber in Lösung geht. Ein Versuch, die Zerlegung Ferrocyan Silbers durch Kaliumhydrat zu bewerkstelligen, führte ebensowenig zu dem gewünschten Resultate. Es wurde nicht ganz die Hälfte des Silbers und beinahe sämtliches Eisen in Form von Oxyden abgeschieden, während sich in der Lösung Cyansilbercyan Kalium

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. I, S. 297.

und wenig Ferrocyankalium vorfand. Die Reaction lässt sich auf eine Beobachtung Rose's¹⁾ zurückführen, nach welcher Silberoxyd beim Kochen mit Ferrocyanüren zur Bildung von (eisenhaltigem) Cyansilber und Eisenoxyd Veranlassung giebt.

Vollständig gelingt dagegen die Zersetzung des Ferrocyan-silbers, wenn dasselbe mit Ammoniakflüssigkeit gekocht wird. Es scheidet sich dann sämtliches Eisen als Oxyd ab, während die Lösung das Cyan als Cyansilber und Cyanammonium enthält.



Diese Zersetzung hat zunächst für die qualitative Analyse Interesse. Gewöhnlich findet man als unterscheidendes Merkmal für das Ferrocyan-silber angegeben, dass dasselbe in Ammoniakflüssigkeit unlöslich sei. Diese Angabe ist richtig, insofern sie das Ferrocyan-silber selbst betrifft. Man braucht aber nur mässig erwärmte Flüssigkeiten anzuwenden, oder das Ammoniak selbst in der Kälte kurze Zeit mit dem Niederschlage stehen zu lassen, um in der abfiltrirten Lösung, beim Ansäuern, einen mehr oder weniger starken Niederschlag von Cyansilber zu erhalten, dessen Entstehung sehr leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

Bringt man Ferrocyan-silber, statt mit Ammoniak, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung zusammen, und erhitzt einige Zeit, so wird alles Eisen als Oxyd abgeschieden, während aus der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die ganze Menge des vorhandenen Cyan's als Cyansilber erhalten werden

1) Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. I, S. 304.

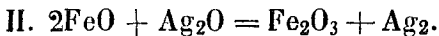
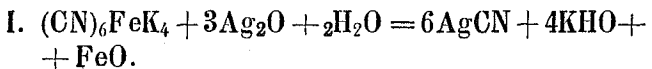
kann. Aehnlich wie gegen Ferrocyan Silber verhält sich die ammoniakalische Silberlösung gegen Ferrocyan kalium, Ferridcyan kalium, Berlinerblau u. s. w.; — die Metalle werden als Oxyde, resp. Hydrate abgetrennt, und sämtliches Cyan geht als Cyansilber in Lösung. Selbst das Kobaltidcyan kalium, das der Einwirkung des Quecksilberoxyds widersteht, wird beim Erhitzen mit ammoniakalischem Silbernitrat auf 150° unter Bildung von Cyansilber Kobaltoxyd und Kaliumhydrat zerlegt.

Da die Reaktion quantitativ verläuft und das Cyansilber selbst durch mehrstündiges Erhitzen mit Ammoniakflüssigkeit in keiner Weise verändert wird ¹⁾, suchte ich die Zersetzung als Methode zur Bestimmung des Cyan's zu verwerthen. In der That lässt sich nach derselben das Cyan in verschiedenen Verbindungen weit einfacher und rascher bestimmen, als nach der sonst vortrefflichen Methode von Rose, und die Resultate die man erhält, stehen denen die nach der letzteren erzielt werden an Genauigkeit durchaus nicht nach. Zweckmässig nimmt man die Zersetzung im geschlossenen Rohre vor. Man bringt zunächst die in einem Röhrchen abgewogene Substanz in die an einem Ende zugeschmolzene Röhre, und fügt dann, nachdem man das andere Ende zum Trichter verengt hat, eine Auflösung von überschüssigem Silbernitrat in concentrirter Ammoniakflüssigkeit zu. Nach dem Zuschmelzen erhitzt man dann im Wasserbade — in der Regel ist nach 4—5 Stunden die Zersetzung vollendet. Beim Erkalten findet man im Rohre eine

¹⁾ Siehe vorstehende Abhandlung, S. 269.

prächtige Krystallisation der Verbindung von Cyansilber mit Ammoniak. Man bringt den Röhreninhalt in eine Schale, erwärmt gelinde zur Lösung der Krystalle und trennt von dem abgeschiedenen Metalloxyd durch Filtration und Auswaschen mit Ammoniak. Das Filtrat wird mit etwa dem doppelten Volum Wasser versetzt mit Salpetersäure angesäuert und das sich abscheidende Cyansilber am einfachsten als metallisches Silber gewogen. In dem Filtrate vom Cyansilber können noch etwa vorhandene lösliche Metalloxyde, Kali, Natron u. s. w., nach Ausfällen des überschüssigen Silbers, auf gewöhnliche Weise bestimmt werden. Im Falle, dass Ferrocyanverbindungen der Analyse unterworfen wurden, enthält das gebildete Eisenoxyd stets metallisches Silber beigemischt, entstanden durch Einwirkung des zunächst abgeschiedenen Eisenoxyduls auf überschüssiges Silberoxyd.

Die Zersetzung des Ferrocyankaliums z. B. liesse sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Von dem anhängenden Silber kann man das Eisenoxyd durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak befreien.

Als Beweise für die Anwendbarkeit der Methode führe ich folgende Analysen an, bei welchen das Cyansilber durch Glühen in metallisches Silber verwandelt wurde.

Ferrocyankalium. 1,0855 Grm. gaben 1,6510 Grm. Silber und 0,2088 Grm. Eisenoxyd. Es ent-

spricht diess: 36,63 Proc. CN und 13,46 Proc. Fe, während die Formel $G_6FeK_4 + 3H_2O$, 36,92 Proc. CN und 3,24 Proc. Fe verlangt.

Ferridcyankalium. 0,4955 Grm. gaben 0,9748 Grm. Silber, entsprechend 47,35 Proc. CN. Die Formel $(CN)_6FeK_3$ verlangt 47,36 Proc. CN.

Berlinerblau. 0,3492 Grm. reines Berlinerblau lieferten 0,6290 Grm. Ag und 0,1811 Grm. Fe_2O_3 , entsprechend 43,35 Proc. CN und 36,30 Proc. Fe.

Die Zusammensetzung des Berlinerblau's wurde durch Zerlegen mit Kaliumhydrat, Wägen des abgetrennten Eisenoxyds und Titration des gebildeten Ferrocyankaliums kontrollirt. Es ergaben sich auf diese Weise 35,94 Proc. Fe und 43,28 Proc. CN. Es hat daher dieses Berlinerblau, wie das von Rose¹⁾ analysirte, die Formel $(CN)_{18}Fe_7 + 12H_2O$.

Das beim Glühen des Cyansilbers hinterbleibende Silber ist in der Regel etwas röthlich gefärbt und zwar durch Spuren beigemengten Eisenoxyds. Dass übrigens hierdurch kein bemerkenswerther Fehler für die Bestimmung entsteht, beweist folgende Analyse einer grösseren Menge solchen Silbers:

3,124 Grm. lieferten 0,0005 Grm. Fe_2O_3 . Es würde diess z. B. beim Ferrocyankalium einem Fehler von 0,003 Proc. CN und 0,011 Proc. Fe entsprechen.

Die entwickelte Methode der Cyanbestimmung ist indessen nicht auf alle Cyanüre anwendbar. So fand ich z. B. bei der Zerlegung des Ferrocyankupfers durch ammoniakalisches Silbernitrat weit weniger Cyansilber als es die Formel dieses Körpers verlangt.

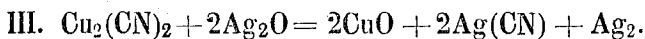
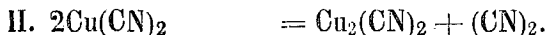
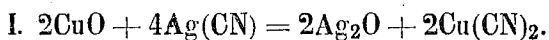
¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, S. 304.

Ausserdem hatte sich bei dieser Gelegenheit eine beträchtliche Menge metallischen Silbers abgeschieden. Da das Cyansilber für sich beim Erhitzen mit Ammoniakflüssigkeit selbst bei 200° noch nicht zur Abscheidung von Silber Veranlassung giebt, so musste der zersetzende Einfluss jedenfalls auf Rechnung des vorhandenen Kupfers geschrieben werden. Ich fand in der That diese Vermuthung durch direkten Versuch bestätigt. Zwei Röhren, die eine mit Cyansilber und Ammoniak, die andere mit Cyansilber und reinem, in der gleichen Quantität von Ammoniak gelöstem Kupferoxyd beschickt, wurden unter genau gleichen Bedingungen erhitzt. Während die erstere nach beendigter Operation das ganze Cyansilber unverändert enthielt, hatte sich in der zweiten eine beträchtliche Menge von Silber, theils als glänzender Spiegel, theils in dendritisch krystallinischer Form abgeschieden. Man kann sich von den hier statt habenden Vorgängen vielleicht durch folgende Betrachtung Rechenschaft geben: Ein Theil des Cyansilbers setzt sich mit dem Kupferoxyd in Kupfercyanid und Silberoxyd um. Das Kupfercyanid verwandelt sich aber, wie Liebig¹⁾ gezeigt hat, beim Erhitzen mit Ammoniak in Kupfercyanür. Das disponibel werdende Cyan zersetzt sich mit dem Ammoniak unter Bildung von Cyanwasserstoff, resp. Cyanammonium und Harnstoff. Durch die Entstehung des letzteren würde der Verlust an Cyan bedingt. Das Kupfercyanür zersetzt aber nach angestellten Versuchen²⁾ mit Leichtigkeit schon in der

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 19, S. 118.

²⁾ Auch das Kupferchlorür reducirt nach meinen Beobachtungen die ammoniakalische Silberlösung sehr leicht.

Kälte die ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von metallischem Silber, Cyansilber und Kupferoxyd. In diesen Prozessen, die sich beliebig oft wiederholen können und die in untenstehenden Gleichungen ihren symbolischen Ausdruck finden, würde das Kupferoxyd durch seinen Uebergang in Cyanid, Cyanür, und seine Regeneration die Zersetzung des Cyansilbers bedingen — es würde hier eine analoge Rolle spielen wie die Schwefelsäure in dem Aetherbildungsprozess.



N o t i z e n.

Orthoklas von der Fibia. — An einem Orthoklas-Drilling von der Fibia am St. Gotthard, welcher wie gewöhnlich in der Richtung der Längsachse ausgedehnt ist und in dieser Richtung 4 Centimeter lang ist bei einer Dicke von 17 Millimetern, zeigt an dem einen Ende ein Individuum vorherrschend ausgebildet, jedoch so, dass noch die zwei anderen mit ihren Flächen theilweise sichtbar sind. An dem anderen Ende ist ein prismatischer Krystall bedeutend hervorspringend angewachsen, in der Lage aber einem der drei Individuen entsprechend. Nebenbei bemerkt man noch einige kleine Krystalle unregelmässig angewachsen. Die ganze Gruppe gehört zu der mit dem Namen Adular bezeichneten Varietät; die Krystalle sind durchscheinend, stellenweise durchsichtig,