

XX. Vermischte Notizen.

1. Rother Farbstoff aus dem Kreosot.

Gelegentlich der zahlreichen Versuche, welche vor zwei Jahren im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, um das Phenyloxydhydrat in Salicylsäure umzuwandeln, habe ich in Gemeinschaft mit R. Schmitt folgende Beobachtungen gemacht.

Erhitzt man eine Mischung von 1 Thl. Oxalsäure, $1\frac{1}{2}$ Thl. farblosen käuflichen Kreosots und 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte auf 140 bis 150° C., so geht bei dieser Temperatur die Zerlegung der Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd ruhig von Statten, während zugleich Wasser und etwas Kreosot in die Vorlage abdestilliren. Nach und nach fängt der Inhalt der Retorte an sich zu bräunen, und nachdem derselbe 4 bis 5 Stunden lang obiger Temperatur ausgesetzt gewesen ist, erscheint er ganz dunkelbraunroth. Wenn die Gasentwicklung aufhört und die Masse anfängt sich aufzublähen, gießt man sie heiss aus der Retorte in eine mit heissem Wasser gefüllte Schale und kocht unter öfterem Ersatz des verdampften Wassers, bis das beigemengte Kreosot vollständig verjagt ist.

Das Wasser enthält neben freier Schwefelsäure große Mengen von Phenyloxydschwefelsäure gelöst; die darunter befindliche, unlösliche, schwarzbraune, teigige Masse erstarrt beim Erkalten zu einem festen Harz. Dasselbe ist sehr spröde, von glänzendem Bruch, ohne Geruch und Geschmack, ganz unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, woraus es sich beim Erkalten zum größten Theile harzartig wieder absetzt, löslich auch in Eisessig. — Die Ausbeute an diesem Harz ist sehr beträchtlich.

Es wird mit prachtvoll purpurrother Farbe von Ammoniak, noch leichter von Kali- und Natronlauge, auch von den kohlen-sauren Alkalien gelöst, ohne jedoch letztere sichtlich zu zersetzen. Baryt- und Kalkwasser nehmen es ebenfalls, aber in weit geringerer Menge mit rother Farbe auf. Wird die wässerige ammoniakalische Lösung eingedampft, so geht alles Ammoniak fort, und es bleibt ein brauner amorpher, dem Schellak sehr ähnlicher Körper zurück. — Werden die alkoholischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisirt, so fällt die gelöste Verbindung in schön orangefarbenen amorphen Flocken nieder. Wenn die Fällung in der Wärme geschieht, so ballen die Flocken harzartig zusammen, und der Niederschlag erscheint dann je nach der Temperatur in verschiedenen Nuanzen dunkler. Der auf einem Filter gesammelte und mit kaltem Wasser anhaltend ausgewaschene flockige Niederschlag bildet nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft eine lockere Masse von prächtigem Orangeroth, ähnlich dem gefällten Alizarin.

Der Körper schmilzt bei 80° C., bei stärkerem Erhitzen in einer Glasröhre wird er unter Ausgabe von Phenyloxydhydrat zerlegt. Die hierbei auftretenden Dämpfe riechen der schwefeligen Säure täuschend ähnlich. Uebrigens ist keine Spur von Schwefel darin enthalten. — Auf dem Platinblech erhitzt hinterläßt er eine sehr große Menge schwer verbrennlicher Kohle.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

- I. 0,894 Grm. mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 1,0775 Grm. Kohlensäure und 0,1825 Grm. Wasser.
- II. 0,4715 Grm. gaben 1,298 Grm. Kohlensäure und 0,2206 Grm. Wasser.
- III. 0,4405 Grm. gaben 1,2105 Grm. Kohlensäure und 0,2065 Grm. Wasser.
- IV. 0,876 Grm. gaben 1,082 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung : $C_{10}H_4O_2$.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₀	60	75,0	74,7	74,8	74,9	75,0
H ₄	4	5,0	5,1	5,2	5,2	5,1
O ₂	16	20,0	—	—	—	—
	80	100,0.				

Da jener Farbstoff mit den Basen keine beständigen Verbindungen von constanter Zusammensetzung eingeht, so war es unmöglich, sein Atomgewicht zu bestimmen. Wahrscheinlich ist dasselbe noch einmal so groß, als jene Formel ausdrückt. Wäre er nach der Formel C₂₀H₈O₄ zusammengesetzt, so würde er zur Zusammensetzung des Alizarins C₂₀H₈O₆ in einfache Beziehung zu stellen sein, von diesem nämlich sich bloß durch den Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff und den Mindergehalt von zwei Atomen Sauerstoff unterscheiden. Doch haben beide wie es scheint in Wirklichkeit wenig mit einander gemein.

Die wässerige Lösung des Farbstoffs in Kalilauge wird durch Alaun und Zinnchlorür, auch durch Kalk- und Barytsalze nicht gefällt. Essigsaures Bleioxyd erzeugt damit einen schön rothen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. — Durch Vermischen jener alkalischen Lösung mit Ferridcyankalium wird die rothe Farbe noch viel dunkler und intensiver, so daß es bei verhältnißmäßig dünner Flüssigkeitsschicht einer großen Verdünnung mit Wasser bedarf, um sie durchscheinend zu machen. Salzsäure fällt hieraus einen dunkelbraunen, beim Erhitzen harzartig schmelzenden Körper, dem Ansehen nach verschieden von der anfänglichen Substanz.

Der Farbstoff verliert seine orangerothe Farbe bei Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure vollständig. Aus der heiß filtrirten farblosen Lösung fällt beim Erkalten eine weißse Substanz in Flocken nieder, welche in Wasser unlöslich ist, in Alkalien sich farblos löst und durch Säuren daraus wieder mit weißer Farbe gefällt wird. Die alkalische Lösung färbt

sich an der Luft allmählig roth. Beim Vermischen mit Ferridcyankalium wird sie sofort intensiv roth.

Die wässerige alkalische Lösung des Farbstoffs wird auch durch Behandeln mit Natriumamalgam entfärbt, gewinnt aber später an der Luft die frühere rothe Farbe wieder.

Sehr bemerkenswerth ist die außerordentliche Beständigkeit des Körpers in Verbindung mit Alkali. Die alkalische Lösung läßt sich auch bei überschüssigem Kali nicht nur zur Trockne eindampfen, sondern sogar bis zum Schmelzen des Kalihydrats und darüber hinaus erhitzen, ohne sich erheblich zu verändern.

Die beschriebene Verbindung scheint der Rosolsäure von Runge nahe verwandt zu sein, wenn nicht beide gar identisch sind. Versuche, sie in der Färberei anwendbar zu machen, haben bislang kein erwünschtes Resultat gegeben.

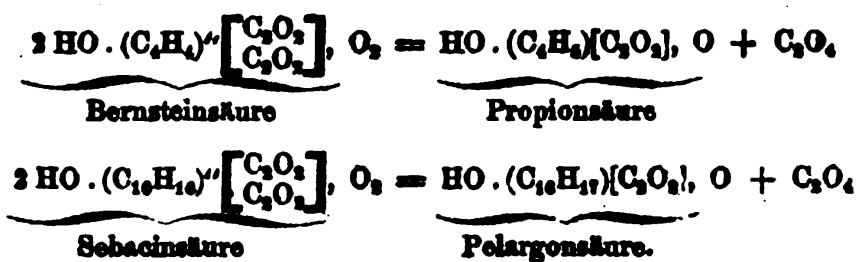
2. Darstellung des Oxaläthers.

Die ergiebigste Darstellungsmethode des Oxaläthers, welche nach unseren Erfahrungen der von Chancel gegebenen Vorschrift weit vorzuziehen sein dürfte, ist nach den von Dr. Kalle darüber angestellten Versuchen folgende: 180 Grm. entwässerte (bei 100° C. getrocknete) Oxalsäure werden mit 100 Grm. saurem schwefelsaurem Kali innig gemengt und in einer tubulirten Retorte auf 150 bis 180° C. erhitzt. Man läßt alsdann durch den Tubulus eine Mischung von 250 Grm. 95grädigen oder noch besser absoluten Alkohols und 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure nach und nach in kleinen Portionen einfließen. Die im Kühlapparate condensirte erste Portion des Destillats gießt man zweckmäßig zu jener Mischung zurück und führt dann die Destillation in obiger Weise langsam zu Ende, wobei Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur nicht unter 150° C. herabsinkt.

Das gesammte Destillat wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, der so gereinigte Oxaläther über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Die Ausbeute an reinem Oxaläther beträgt gegen 70 pC. der aus der angewandten Oxalsäure berechneten Menge. Aus den Waschwassern erhält man durch Zusatz von Ammoniak noch ziemlich viel Oxamid.

3. Ueberführung der Dicarbonsäuren in die zugehörigen Monocarbonsäuren.

Gleich wie die meisten der dreibasischen Tricarbonsäuren sich beim Erhitzen in Kohlensäure und die zugehörigen zweibasischen Dicarbonsäuren, z. B. die Citraconsäure in Kohlensäure und Aconitsäure, und die Mekonsäure in Kohlensäure und Komonsäure spalten, so läßt sich erwarten, daß auch die Dicarbonsäuren durch weitergehenden Zersetzungsprocess unter zu ermittelnden günstigen Umständen in Kohlensäure und die zugehörigen Monocarbonsäuren zerfallen. So würden, wie ausführlicher in meinem Lehrbuch der organ. Chemie II, 386 erörtert ist, die Bernsteinsäure in Propionsäure und die Sebacinsäure in Pelargonsäure sich umwandeln lassen müssen :



Herr Koch hat es übernommen, diese Frage experimentell zu behandeln, und es ist ihm nach vielen Versuchen gelungen, aus der Bernsteinsäure durch Erhitzen mit Kalkhydrat wirklich reine Propionsäure darzustellen. Indessen ist die Ausbeute verhältnißmäßig gering, weil die Temperatur, wobei die Bernsteinsäure diese Zersetzung erfährt, derjenigen

sehr nahe liegt, wobei die Propionsäure selbst weiter zerlegt wird. Bei etwas zu starkem Erhitzen mit Kalkhydrat geht die Propionsäure nämlich leicht in Essigsäure und später in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff über. Wird Bernsteinsäure mit überschüssigem Kalihydrat in einer Silberschale so stark erhitzt, bis kleine Bläschen von einem entzündlichen Gas auftreten, und die Masse dann rasch abgekühlt, so enthält dieselbe eine beträchtliche Menge von essigsaurem Kali.

Aus jenem Grunde hat Koch aus der Sebacinsäure durch Erhitzen mit Kalkhydrat bis jetzt auch nicht die Pelargonsäure, sondern die ebenfalls um zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff ärmere, beständigere Oenanthylsäure erhalten. Vielleicht gelingt es noch, durch bessere Regelung der Temperatur auch das primäre Zersetzungsproduct, die Pelargonsäure, zu gewinnen. — Ausführlichere Mittheilungen darüber nebst den analytischen Belegen wird Koch später geben.

Es möge bei dieser Gelegenheit noch eines Versuches Erwähnung geschehen, welchen Koch in der Voraussetzung anstellte, daß die Ricinelaidsäure beim Erhitzen mit Natronhydrat andere Producte liefern möchte, als die Ricinusölsäure. Er fand jedoch, daß die Zersetzungsproducte beider Säuren identisch sind, ein Umstand, welcher für die dereinstige Erörterung der Frage nach ihrer chemischen Constitution nicht unwichtig ist.

4. Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff im status nascens.

Es ist allgemein bekannt, daß die schweflige Säure durch den mittelst Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelten Wasserstoff im status nascens zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reducirt wird. Weniger bekannt scheint es zu sein und habe ich nirgends eine Angabe darüber ge-

funden, daß auch die Schwefelsäure unter Umständen eine gleiche Reduction erfährt.

Schon vor mehreren Jahren machte ich wiederholt die Beobachtung, daß aus Zink und Schwefelsäure dargestellter Wasserstoff außerordentlich stark nach Schwefelwasserstoff roch und Bleipapier sofort schwärzte. Ich war anfangs der Meinung, diese Schwefelwasserstoffbildung rühre von einem Gehalt der Schwefelsäure an schwefliger Säure her, aber ich überzeugte mich bald, daß auch chemisch reine Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und sogar fast in noch größerer Menge als die gewöhnliche käufliche Säure erzeugt. Bei allen diesen Versuchen wurde die concentrirte Schwefelsäure durch ein Trichterrohr in die das Zink und Wasser enthaltende Wulf'sche Flasche eingebracht.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß unter diesen Umständen die Schwefelsäure selbst wirklich zu Schwefelwasserstoff reducirt wird. Man erhält dieses Gas, wie ich gefunden habe, in desto größerer Quantität dem Wasserstoff beigemengt, je heißer die den Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit ist und in je concentrirterem Zustande die Schwefelsäure mit dem Zink in Berührung kommt.

Wenn man die Schwefelsäure vor dem Einbringen mit etwa dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, so ist das entwickelte Wasserstoffgas absolut frei von Schwefelwasserstoff. Läßt man aber hernach concentrirte Säure einfließen, so hat man augenblicklich wieder den deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch.

Diese Eigenschaft der concentrirten Schwefelsäure verdient Beachtung, wenn es sich um Darstellung von reinem Wasserstoff handelt, ganz besonders auch bei gerichtlichen chemischen Untersuchungen auf Arsenik. Wollte man im Marsh'schen Apparate den Wasserstoff durch Eingießen von concentrirter Schwefelsäure entwickeln, oder gar un-

mittelbar nach dem Einbringen der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit Schwefelsäurehydrat nachgießen, so würde durch den sofort entstehenden Schwefelwasserstoff unfehlbar ein großer Theil der arsenigen Säure, bei sehr kleinen Quantitäten vielleicht die ganze Menge, in Schwefelarsenik verwandelt werden und sich dadurch der Nachweisung entziehen. Es ist deshalb bei Anstellung der Arsenprobe mit dem Marsh'schen Apparate, wie überhaupt zur Darstellung von reinem resp. schwefelfreiem Wasserstoff nothwendig, mit Wasser verdünnte Schwefelsäure anzuwenden.

5. *Bildung von Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff.*

Die schon früher wahrgenommene Entstehung von Salpetersäure *) beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft im Eudiometer, habe ich neuerdings wieder unter etwas veränderten Verhältnissen beobachtet. Läßt man in einem aufrecht stehenden, mit Sauerstoff gefüllten offenen Kolben Wasserstoff verbrennen, so sieht man nach kurzer Zeit, sobald von der eindringenden Luft eine gewisse Menge dem Sauerstoff sich beigemischt hat, den Kolben sich mit röthlichgelbem Gas füllen, welches nach salpetriger Säure riecht, und das im Kolben sich ansammelnde Wasser reagirt stark sauer von aufgelöster Salpetersäure.

Wenn durch Versuche die für diese Bildungsweise der Salpetersäure günstigsten Bedingungen ermittelt und ein Verfahren entdeckt sein wird, den Sauerstoff im Großen mit geringen Kosten zu bereiten, so läßt sich auf jenes Verhalten vielleicht eine vortheilhafte Methode zur Erzeugung von Salpeter gründen.

H. Kolbe.

*) Diese Annalen LIX, 208.