Beobachtungen ableitet, die mittelst dieser Resultate geführten Rechnungen für bei weitem die meisten gut untersuchten Verbindungen genügend mit den Beobachtungen stimmen. Für das, was Löwig a. a. O. als Resultate aus seiner Betrachtungsweise anführt, kann ich in dem, was er mittheilt, keinen Beweis der Richtigkeit oder nur irgend einer Wahrscheinlichkeit finden; eben so gut, wie er gewisse Größen als die specifischen Volume der Elemente in gewissen Verbindungen angiebt, hätte er andere, ganz verschiedene, angeben können. Im engsten Zusammenhang mit seinen Ansichten über die specifischen Volume der Elemente in flüssigen Verbindungen, stehen die von ihm über Siedepunktregelmäßigkeiten geäußerten, und theilen ganz die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit der ersteren.

Ueber eine sichere Reaction auf Benzol;

von Dr. *Aug. Wilh. Hofmann*,

Privatdocenten der Chemie an der Universität Bonn.

So wenig im Allgemeinen in der organischen Chemie auf Farbenreactionen Gewicht zu legen ist, und so unzweifelhaft die Elementaranalyse unter allen Umständen als das zuverlässigste Erkennungsmittel eines organischen Körpers betrachtet werden muß, so kann auf der anderen Seite auch nicht geläugnet werden, daß die Kenntniß eigenthümlicher, für gewisse Verbindungen charakteristischer Farbenercheinungen in manchen Fällen für den untersuchenden Chemiker von hohem Werthe seyn muß. Nur zu oft muß die Bestimmung eines Körpers unterbleiben, weil es nicht gelingt, ihn in hinreichender Menge für eine Elementaranalyse darzustellen.

Im Folgenden will ich eine sichere Methode angeben, sehr kleine Mengen von Benzol, bei Gegenwart selbst grosser Quantitäten anderer Substanzen, mit Leichtigkeit nachzuweisen. Diese Methode dürfte wohl nicht unnütz erscheinen, wenn man bedenkt, wie oft und unter wie verschiedenen Verhältnissen man diesem Körper im Gebiete der organischen Chemie begegnet. Ausser durch die Einwirkung der Wärme auf fette Körper (Faraday) oder durch Destillation von Benzoëssäure mit Kalkhydrat (Mitscherlich), bildet sich das Benzol auf gleiche Weise aus der Naphtalinsäure*) (de Marignac) oder wenn das ätherische Oel von Citrus Bergamia (Bergamottöl), durch eine mit Aetzkalk gefüllte glühende Röhre getrieben wird**). (Ohme.)

Das Benzol selbst liefert mit keinem Reagens eine besonders charakteristische Farbenerscheinung; allein die Leichtigkeit, mit welcher sich dieser Körper in Nitrobenzid und das, durch seine Reactionen leicht erkennbare, Anilin verwandeln läßt, giebt ein einfaches Mittel an die Hand, ihn unter allen Umständen schnell zu erkennen. Um diese Umwandlung auf denjenigen Wege zu vollenden, welchen Zinin***) ursprünglich zu dem Ende angegeben hat — nämlich längere Digestion einer alkoholischen Auflösung von Nitrobenzid mit Schwefelammonium — mußte man jedenfalls schon grössere Mengen von Substanz anwenden, abgesehen davon, daß sie nur sehr langsam von statten geht; allein ich habe gefunden, daß auch andere Reductionsmittel denselben Dienst leisten und daß der Wasserstoff *in statu nascenti* ganz besonders geeignet ist, die Ueberführung kleiner Mengen von Nitrobenzid in Anilin auf eine sichere und schnelle Weise zu bewerkstelligen.

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLII S. 217.

**) Daselbst Bd. XXX S. 317.

***) Daselbst Bd. XLIV S. 286.

Um sich von der Vortheilhaftigkeit dieser Methode zu überzeugen, übergiesse man in einer Probirröhre einen *einigen Tropfen Benzol* mit rauchender Salpetersäure, bis die bei der ersten Berührung eingetretene braunrothe Färbung verschwunden ist und die Mischung eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Wenn die Säure nicht sehr stark ist, mag es vortheilhaft seyn, die Mischung einige Augenblicke im Sieden zu erhalten, um der Umwandlung des Benzols vollkommen sicher zu seyn. Durch Zusatz einer grossen Menge von Wasser zu der Lösung des Benzols in Salpetersäure scheiden sich einige Tröpfchen Nitrobenzid aus, welche zu Boden sinken, während eine kleine Menge desselben Körpers in der darüberstehenden Flüssigkeit suspendirt bleibt. Man schüttelt daher die ganze Masse in einer Probirröhre mit etwa dem halben Volumen Aether und erhält auf diese Weise eine ätherische Auflösung von Nitrobenzid, welche man in eine andere Eprouvette abgießt. Dieser Auflösung setzt man nunmehr gleiche Volumina Weingeist und Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure hinzu und wirft in die Mischung einige Stücke granulirten Zinkes. Wenn man die hierdurch bewirkte Wasserstoffgasentwicklung etwa fünf Minuten hat andauern lassen, ist eine hinreichende Menge von Nitrobenzid in Anilin übergegangen, welches an die Säure gebunden ist.

Man übersättigt daher mit Kali und schüttelt von Neuem mit Aether, in welchem sich das freigewordene Anilin auflöst. Ein Tropfen dieser ätherischen Lösung auf einem Uhrglase verdampft und mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk versetzt, liefert sogleich die purpurvioletten Wolken, welche das Anilin charakterisiren.

Diese verschiedenen Operationen, welche auf dem Papier fast complicirt erscheinen, lassen sich in der Praxis ohne Schwierigkeiten und in kürzester Frist ausführen.

Wenn man bei einer Zersetzung Benzol mit anderen Körpern gemischt erhält, so muß man natürlich Sorge tragen, diese fremden Beimengungen so viel wie möglich zu entfernen. Man wird daher die Flüssigkeit zuerst mit Säure und mit Alkali destilliren, um Basen und saure Körper zu entfernen, und endlich vorzugsweise die ersten Fractionen des Destillats zu dem Versuche anwenden. Uebrigens gelang die Nachweisung des Benzols ohne Schwierigkeit in einer Mischung, welche über 80 pC. Styrol enthält, obgleich nur wenige Tropfen dieser Mischung den oben beschriebenen Operationen unterworfen wurden.

Ist das Benzol mit anderen Oelen, z. B. mit Terpentinöl gemischt, so hat man darauf zu achten, die Salpetersäure nur sehr allmählig zuzusetzen und die Mischung möglichst abzukühlen, weil bei der Berührung der Salpetersäure mit manchen Oelen eine so außerordentliche Erhitzung erfolgt, daß das Benzol verdampft, noch ehe es von der Säure angegriffen wurde.

Die beschriebene Reaction auf Benzol hat bereits bei mehreren Untersuchungen Dienste geleistet.

Bei einer gemeinschaftlich mit Dr. Blyth ausgeführten Arbeit über das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte, erkannten wir auf diese Weise mit Leichtigkeit, daß das ölartige Liquidum, welches man durch Destillation von Zimmtsäure mit Kalkhydrat erhält, zum großen Theile aus Benzol besteht *).

Gemeinschaftlich mit Dr. Muspratt angestellte Versuche über das Toluidin, hatten in uns den Wunsch rege gemacht, das Toluol, den Kohlenwasserstoff, welchem das Toluidin seine Entstehung verdankt, wo möglich auf einem anderen Wege, als aus dem Tolubalsam darzustellen, da man aus letzterem nur eine außerordentlich geringe Menge erhält. Wir hatten gehofft, daß sich der Entstehung von Anisol aus salicylsaurem Methyloxyd

*) *Annal. der Chem. und Pharm.* Bd. LIII S. 323.

analog Toluol aus benzoësaurem Methyloxyd bilden würde, welches wir zu dem Ende durch eine mit Kalk gefüllte glühende Röhre leiteten. Mittelst der oben beschriebenen Methode vermochten wir mit Leichtigkeit zu erkennen, daß der Kohlenwasserstoff, welcher sich unter den angegebenen Verhältnissen erzeugt, kein Toluol, sondern reines *Benzol* ist*). Die Unterscheidung wäre in diesem Falle gar nicht leicht gewesen, da der mit nur geringen Quantitäten angestellte Versuch auch nur eine kleine Ausbeute an Kohlenwasserstoff geliefert hatte und Toluol und Benzol eine fast in keiner Richtung sich verleugnende Aehnlichkeit besitzen. Selbst die Elementaranalyse hätte in diesem Falle leicht irre führen können, da beide Körper nahezu gleich zusammengesetzt sind.

Man findet vielfach in Abhandlungen und Lehrbüchern angegeben, daß das Steinkohlentheeröl Benzol enthalte, allein es ist mir keine Untersuchung bekannt geworden, welche sich direct mit dieser Frage beschäftigt hätte. Von meinen Versuchen über die organischen Basen des Steinkohlentheeröls her, besaß ich noch eine Quantität der leichten Kohlenwasserstoffe, welche bei der Rectification des rohen Destillationsproductes des Steinkohlentheers zuerst übergegangen waren**). In diesem Oele mußte das Benzol enthalten seyn, wenn sich bei der Destillation der Steinkohle überhaupt welches bildet. Ich unterwarf diese Flüssigkeit zu dem Ende einer neuen Destillation, sie gerieth bei 105° in's Sieden, der Siedepunkt stieg aber fortwährend noch höher. Ich sammelte was bis 118° überging und rectificirte das Destillat von Neuem; es begann jetzt schon bei 94° zu sieden und der Siedepunkt stieg weit langsamer, als zuvor.

Was bis zu 105° überdestillirte, wurde dem Versuch unter-

*) Annal der Chem. und Pharm, Bd. LIV S. 11.

**) Diese Oele waren in der Asphalt-Fabrik des Hrn. Dr. Ernst Sell in Offenbach dargestellt worden.

worfen; es liefs sich mit Leichtigkeit erkennen, dafs diese Flüssigkeit eine grofse Quantität *Benzol* enthielt.

Bei einer Untersuchung, welche eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzol erforderte, versuchte ich diesen Körper aus Phenylhydrat darzustellen, welches mir in grofser Menge zu Gebote stand. Die Zusammensetzung dieses Körpers schien einige Aussicht für die Möglichkeit einer derartigen Umbildung zu gewähren, denn man hat :

Ich leitete zu dem Ende die Dämpfe von Phenylhydrat durch einen glühenden Flintenlauf. Allein es bildete sich bei dieser Operation kein Benzol; neben unverändert übergegangenem Phenylhydrat enthielt das Destillat eine kleine Menge Naphtalin, welches sich an seinen Eigenschaften leicht erkennen liefs.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür;

von *M. Peyrone*, Med. Dr.

(Zweite Abhandlung *).

Zwei gefeierte Chemiker, die Herren Vauquelin**) und Magnus haben die Existenz eines Doppelchlorürs von Platin mit Ammonium bekannt gemacht. Die Zusammensetzung dieses

*) Diese Annal. Bd. LI, ebenso Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. 12.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 2. sér. T. 5.