eines limonitähnlichen Gemenges endete. Dergleichen Reste meteorischen Ursprungs mögen ziemlich häufig über der Erdoberfläche zerstreut sein und würden sich durch ihren grösseren oder geringeren Nickelgehalt kennzeichnen. Wahrscheinlich dürften sich auch in älteren Sedimentgebirgen vereinzelte Partien von Braun- oder Rotheisenstein mit diesem charakteristischen Nickelgehalt finden.

Die Härte des untersuchten Gemenges war etwa die des Feldspaths, einzelne Theile weicher. Das spec. Gew. wurde zu 3,744 gefunden. Es zeigte nur geringe Wirkung auf die Magnethnadel, war vor dem Löthrohr unschmelzbar, wurde aber schwarz und magnetisch. Die Zusammensetzung des aus Silicaten bestehenden Anthells konnte der geringen Menge halber nicht ermittelt werden.

LI.

Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Benzol.

Von

Dr. E. Carstanjen.

Eine directe Oxydation des Benzol ist bisher, obgleich vielfach versucht, nicht gelungen. Bei der von Carius ausgeführten Oxydation durch Braunstein und Schwefelsäure zu Benzoësäure und Phtalsäure stammte das eintretende Carboxyl aus einem vollständig zerstörten Benzolmolekül, resp. der Sauerstoff trat nicht für sich, sondern eben als Carboxyl in das Benzol ein. Chlorige und unterchlorige Säure lieferten, nach den Arbeiten desselben Chemikers, zunächst wenigstens, Additionsproducte, deren weitere Derivate die Beziehungen zum Benzol nur noch schwer erkennen lassen*). Ich habe nun nach einem Reactif gesucht, das, wie die chlorige und

*) Carius fand unter den Producten der Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol auch geringe Mengen von Bichlorchinon; ob dasselbe durch directe Oxydation aus Benzol oder durch Zersetzung der chlorhaltigen Additionsproducte entstanden ist, lässt sich nicht entscheiden.

unterchlorige Säure, gleichzeitig chlorende und oxydirende Eigenschaften besitzt, ohne die Bildung von Additionsproducten erwarten zu lassen. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, dass das Chlor gleichsam den Angriff auf den festgeschlossenen Atomcomplex des Benzols eröffnen müsse, so dass dieses dann der Einwirkung des Sauerstoffs nicht mehr widerstehen könne. Das mit Leichtigkeit zu beschaffende Chromsäurechlorid schien hierzu besonders geeignet. Einige vorläufige Versuche hatten gezeigt, dass das Chromsäurechlorid für sich zu heftig und unter Bildung harzartiger Producte auf das Benzol einwirke; als passendes Verdünnungsmittel ergab sich der Eisessig, nachdem ich constatirt hatte, dass das Säurechlorid weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 82° (dem Siedepunkte des Benzols) auf denselben wirkt.

Wird überschüssiges Benzol mit einer Lösung von reinem Chromsäurechlorid in dem doppelten Volum Eisessig vorsichtig gemischt, so beginnt nach kurzer Zeit die Einwirkung und steigert sich bald bis zum lebhaften Sieden des Benzols.

Man darf nur kleine Mengen der Chromsäurechloridlösung auf einmal eintragen, da die Reaction sonst äusserst stürmisch wird. Nach beendiger Einwirkung versetzt man das Product mit viel Wasser und erhält so eine tief dunkelgrüne Lösung, auf der die prächtig goldgelb gefärbte Schicht des überschüssig angewendeten Benzols schwimmt; dieselbe wird abgehoben und die grüne Flüssigkeit noch mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt. Die gelben Benzollösungen werden vereinigt und das Benzol abdestillirt bis Krystallauscheidung eintritt. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Retorte zu einer, aus ziemlich grossen, schön gelben Krystallblättchen bestehenden Masse, die, nach dem Abpressen, schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wird. Die Krystalle sind reines Trichlorechinon, wie ihr Verhalten gegen Natronlauge, schweflige Säure u. s. w. zeigt.

Bei der Analyse gaben :

0,603 Substanz 1,237 AgCl oder 0,306 Cl, entsprechend
50,7 p.C. Cl.

0,402 Substanz 0,820 AgCl oder 0,203 Cl, entsprechend 50,5 p.C. Cl.

0,511 Substanz 1,030 AgCl oder 0,254 Cl, entsprechend 49,7 p.C. Cl.

0,310 Substanz 0,385 CO₂ und 0,167 H₂O oder 0,105 C und 0,0185 H, entsprechend 33,9 p.C. C und 0,6 p.C. H.

0,477 Substanz 0,592 CO₂ oder 0,161 C, entsprechend 33,7 p.C. C.

Die Formel C₆HCl₃O₂ verlangt:

Ber.	Gef.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	34,0	33,9	33,7	—	—
H	0,5	0,6	—	—	—
Cl	50,4	—	—	50,7	49,7

Das Trichlorechinon wurde noch, behufs Prüfung auf seine Reinheit, in der von Gräbe vorgeschlagenen Weise mit schwefliger Säure reducirt; die weisse Krystallmasse von Trichlorhydrochinon löste sich vollständig in heissem Wasser, und die Lösung setzte glänzende, concentrisch gruppirte, säulenförmige Krystalle ab, welche an der Luft rasch verwitterten und den von Gräbe angegebenen Schmelzpunkt des Trichlorhydrochinon (134°) zeigten.

Die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf das Benzol verläuft ganz glatt nach der Gleichung:

wenn man das Chromsäurechlorid vor dem Vermischen mit Eisessig durch wiederholte Destillation von Chlor befreit hat, die Ausbeute an Trichlorechinon nähert sich dann sehr der berechneten Menge; enthielt das Säurechlorid noch freies Chlor, so wird etwas Tetrachlorechinon gebildet und es entsteht gleichzeitig eine sehr geringe Menge eines sich bei der Destillation unter Salzsäureentwicklung zersetzenden, schweren Oels, wahrscheinlich ein Chloradditionsproduct von Benzol, entstanden durch die Einwirkung von freiem Chlor auf das durch die Reactionswärme lebhaft siedende Benzol. Ich habe die stets sehr geringen Mengen dieses Oels nicht in einem für die Analyse hinlänglich reinen Zustand erhalten können.

Ich beabsichtige die schon im Juni d. J. soweit abgeschlossene Arbeit in nächster Zeit wieder aufzunehmen und zunächst die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe zu studiren. Ich erwarte dabei die Bildung von substituirten Carbonsäuren, doch ist auch die Möglichkeit der Entstehung von höheren homologen Chinonen nicht ausgeschlossen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, October 1869.

LII.

Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs.

Von

C. Rammelsberg.

(A. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **136**, 177.)

Die Resultate der grossen Arbeit über das Tantal und Niob, welche Heinrich Rose in den letzten zwanzig Jahren seines Lebens beschäftigt hat, wurden bald nach seinem Tode fast gleichzeitig von zwei Chemikern in Frage gestellt. Blomstrand und Marignac haben den Irrthum aufgedeckt, in welchen H. Rose verfiel, nachdem er im Anfange auf dem richtigen Wege gewesen war, der ihn zu der Entdeckung des Niobs geleitet hatte. Es ist dies der nämliche Irrthum, welcher lange vorher bei Berzelius in Betreff des Vanadins vorgekommen war; Beide übersahen den Sauerstoffgehalt eines Chlorids; sie hielten für ein Chlorid, was ein Oxychlorid war. Und doch war H. Rose gerade der Entdecker dieser Art von Metallverbindungen!

Blomstrand scheint etwas früher als Marignac der Lösung der Frage nahe gekommen zu sein, denn in seiner ersten Abhandlung*) spricht er sich schon dahin aus, dass es nur zwei Säuren, Tantal- und Niobsäure gebe, und dass aus der Niobsäure ein gelbes Chlorid und ein weisses Oxychlorid entstehen, welches letztere H. Rose's Unterniob-

*) Oefversigt 1864; dies. Journ. **97**, 37.