Willgerodt: Zur Kenntn. thiophenhaltig. Benzols. 479

Gebrauch des „Schenkelapparates“ mit eingeschalteter Membran:

Es kann namentlich das bei der etwa auftretenden Erscheinung der „elektrischen Endosmose“ stattfindende Uebersteigen der Flüssigkeit in einem Schenkel des Apparates durch das Entgegensetzen eines stärkeren Druckes auf die Oberfläche der Flüssigkeit im betreffenden Schenkel mehr oder weniger vermieden werden. Dass diese Druckvergrößerung durch Tieferlegung der entsprechenden Gasableitungsröhre stattfinden soll, ergibt sich aus dem Gesagten.

Soviel über die Handhabung des Apparates; bezüglich seiner Anwendungen möge noch erwähnt werden, dass man ihn als Knallgasvoltameter und ferner zur Messung der Flüssigkeitswiderstände nach der Methode von F. Kohlrausch ohne weiteres anwenden kann, welch' letztere Anwendung sich besonders empfiehlt, um Flüssigkeitsschichten von verschiedener Dicke zu untersuchen.

München, 13. März 1886. Elektroch. Laboratorium an der k. b. techn. Hochschule.

Zur Kenntniss thiophenhaltigen Benzols;

von

C. Willgerodt.

Leitet man Chlor in gewöhnliches käufliches, ausgefrorenes, oder auch bei 80°—85° siedendes Benzol, ohne dass man einen Halogenüberträger hinzufügt, so tritt sofort eine bald wieder verschwindende Trübung der Flüssigkeit ein, und schon nach kurzer Zeit beginnt ein starkes Abrauchen von Salzsäure, das auf eine substituierende Wirkung des Halogens hinweist. — Wie ich in einem auf der Naturforscherversammlung zu Strassburg¹⁾ gehaltenen Vortrage

¹⁾ Tageblatt d. 58. Vers. d. Naturforscher u. Aerzte in Strassburg S. 180.

andeutete, schrieb ich die Veranlassung dieser Erscheinung anfangs dem Sauerstoff der Luft zu; ich vermuthete, dass dieses Element halogenübertragende Eigenschaften besitzen könne. Durch zwei Versuche wurde indessen die Grundlosigkeit dieser Ansicht festgestellt: 1. Reiner Sauerstoff, mit Chlor gemischt, in Benzol geleitet, übt keine übertragende Wirkung aus, denn es erfolgt nur anfangs, aber nicht während des ganzen Versuches ein Abrauchen von Salzsäuregas. 2. Vertreibt man aus dem zum Versuche aufgestellten Apparate die Luft mit Hülfe von Kohlensäure und führt darauf das Chlor im Verein mit derselben in das Benzol ein, so tritt die Bildung der Salzsäure mit derselben Dauer und Intensität auf.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass sich in dem gewöhnlichen Benzol eine geringe Menge einer Substanz befinden muss, die von Chlor weit leichter und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Halogenüberträger in der Weise angegriffen wird, dass der Wasserstoff derselben durch Chlor ersetzt wird. Diese Substanz ist uns bereits durch die classischen Untersuchungen von V. Meyer¹⁾ bekannt geworden: es ist das Thiophen. — Der Beweis für diese Behauptung, dass das anfängliche Rauchen des Benzols, wenn man in dasselbe Chlor einleitet, von jenem geschwefelten Kohlenwasserstoff herrührt, wurde in folgender Weise geführt: Das mir zu den Versuchen zur Disposition stehende Benzol wurde mit Hülfe der Baeyer'schen Indopheninreaktion auf Thiophen geprüft. Schon 1 Ccm. ergab, mit Eisessig, Isatin und conc. Schwefelsäure versetzt, eine dunkelblaue Farbenerscheinung: Das Benzol war somit mit Thiophen verunreinigt. Nach dieser Kenntnissnahme wurde ein grosser Theil des Benzols 1. nach der V. Meyer'schen Methode mit conc. Schwefelsäure, 2. nach meiner Methode mit Hülfe von Chlor von Thiophen befreit. Die auf beide Weisen gereinigten Benzolproben zeigten die Indopheninreaktion nicht mehr und als nun in dieselben eine längere Zeit Chlor eingeleitet wurde, so dass sie von demselben stark gelbgrün gefärbt erschienen, stellte sich kein Rauchen mehr ein.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 1468 u. 1472.

Im Anschluss an diese Wahrnehmung unterlasse ich es nicht, auf einige Vorlesungsversuche betreffs der Entfernung des Thiophens und seiner Homologen aus dem Benzol aufmerksam zu machen:

1. Vorlesungsversuch. Man weist mit Hülfe der Baeyer'schen Reaktion das Thiophen im Benzol nach, darauf beschickt man einen mit einer Abflussröhre versehenen Destillirkolben mit ca. 50 Grm. Benzol und leitet in dasselbe 10 Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde lang Chlor ein. Bald entweicht Salzsäuregas, und das Rauchen wird sehr stark, sobald man die gechlorte Probe im Wasserbade destillirt. Die von 50° bis 85° übergehende chlorhaltige Flüssigkeit, schüttelt man zur Entfernung des Halogens mit Natronlauge und giesst darauf darauf 1—2 Ccm. des obenaufschwimmenden, gewöhnlich getrübten Benzols in ein Reagensrohr und vollführt damit die Indopheninreaktion: es tritt nicht die geringste Bläuung mehr ein.

2. Vorlesungsversuch. Noch rascher gelangt man zum Ziele, wenn man in einem Kölbchen gegen 10 Ccm. Benzol nach und nach mit soviel frisch bereitetem Chlorwasser versetzt und tüchtig durchschüttelt, bis das Benzol intensiv gelbgrün erscheint. Diese Operation dauert kaum 5 Minuten; Salzsäureentwicklung wird in diesem Falle durch die Anwesenheit des Wassers verhindert. Um zu zeigen, dass das Thiophen als solches nicht mehr vorhanden sein kann, braucht man gar nicht zu destilliren; man giesst das gefärbte Benzol ab, nimmt das Chlor mit Lauge hinweg und führt schliesslich auch hier mit einigen Ccm. desselben die Baeyer'sche Reaktion aus: die Blaufärbung stellt sich für gewöhnlich nicht mehr ein.

3. Vorlesungsversuch. Bequem und schnell lässt sich das Benzol durch einen Zusatz von Brom vom Thiophen befreien. Man versetze zu diesem Zwecke in einem Destillirkölbchen gegen 50 Ccm. Benzol so lange mit Brom, bis die Flüssigkeit stark gelb gerärbt ist, erwärme dieselbe alsdann kurze Zeit bis zum Kochen; schliesslich wird das noch gelb gebliebene Benzol abdestillirt und bei den gehörigen Graden aufgefangen. Nach der Entfernung des Broms mit

Laugen ist kein Thiophen mehr nachzuweisen. Während des Erwärmens findet eine starke Bromwassersäureentwicklung statt.

4. Vorlesungsversuch. Man vereinige ungefähr 5 Ccm. nach irgend einer Methode von Thiophen befreites Benzol mit Chlorgas oder Brom, es tritt, wie bereits erwähnt, kein Halogenwasserstoff auf. Nachdem dies gezeigt worden ist, tauche man einen Glasstab in Thiophen und bringe die anhängende Spur desselben in das Benzol, sofort beginnt ein Abbrauchen von Halogenwasserstoffsäure. Der Versuch gelingt ausgezeichnet, wenn man Benzol mit Brom versetzt und vor und nach dem Thiophenzusatz bis zum Kochen erwärmt.

Die Eliminirung des Thiophens mit Jod und Quecksilberoxyd ist mir nicht gelungen. Werden in 50 Ccm. Benzol 3 Grm. Jod und 3 Grm. HgO eingetragen und darauf am Rückflusskühler so lange zum Kochen erhitzt, bis das Jod vollständig verschwunden ist, so tritt die Baeyer'sche Indopheninreaktion mit einer davon genommenen Probe noch ausgezeichnet ein. Das Thiophen scheint somit durch eine starke Verdünnung mit Benzol vor der Jodirung geschützt zu werden.

Nach diesen Versuchen im Kleinen, das Thiophen aus dem Benzol zu entfernen, habe ich es versucht, die Reaktion im Grossen zu verwenden. — In der Fabrik des Herrn Dr. Richter in Freiburg wurden mir 4 Kil. ziemlich reines, aber thiophenhaltiges Benzol zur Verfügung gestellt. In die Retorte, die das Benzol fasste, die vor Licht geschützt und durch Eis gekühlt wurde, leiteten wir 4 Stunden Chlor ein. Durch die Abkühlung wurde der Process verzögert, und die Salzsäureentwicklung, sowie die Erwärmung der Masse stellte sich langsam ein. Als nach der angegebenen Zeit abdestillirt wurde, erhielten wir ein Destillat, das zum grössten Theil von 50–85° überging. Eine davon entchlorte Probe erwies sich als vollkommen thiophenfrei. — Die nun folgenden Destillate wurden zwischen bestimmten Graden aufgefangen, zwischen:

		Farbe
85°—95°	42 Grm.	hell
95°—110°	53	„ hell
110°—120°	7	„ etwas dunkel
120°—130°	18	„ dunkel
130°—190°	30	„ dunkel
190°—210°	150	„ hellbraun.

Die einzelnen Destillate sind noch nicht genauer untersucht worden, aus der bei 190—210° übergegangene Flüssig-

keit schieden sich beim Stehen Krystalle von Benzolhexachlorid aus.

Ob sich gechlorte Thiophene im reinen Zustande aus dem Rohbenzol werden darstellen lassen ist fraglich; jedenfalls ist bei diesen Versuchen die Addition des Chlors zum Benzol soviel als möglich auszuschliessen. Das Auftreten von Additionsprodukten wird sich durch eine vollkommenere Lichtabspernung, sowie durch Kürzung der Chlorirungszeit auf ein Minimum einschränken lassen.

Freiburg i. B., 12. April 1886.

Zur Frage über die Hainstädter Thone;

von

C. W. Blomstrand.

Im dritten Hefte dieses Journals (S. 132) findet sich ein Aufsatz von Dr. J. R. Strohecker über „Ceritoxide, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen“ welcher der Art ist, dass ich mich veranlasst finde, ein ernstliches Wort dagegen einzulegen.

Mit vollem Recht sagt der Verfasser selbst, dass er bei der Analyse der Hainstädter Thone „zu den merkwürdigsten Resultaten gelangt ist.“ Die Existenz eines solchen Thones anzunehmen, ist gewiss keinem Chemiker eingefallen, welcher mit dem Auftreten der seltenen Erdmetalle einigermaßen bekannt ist. Die Analyse an sich ist jedoch unbedingt viel merkwürdiger, als die analytischen Resultate.

Es heisst S. 133: „die Ceritoxide und die Yttererde verrathen als ihren Ursprung Orthit, welcher bekanntlich bei Weinheim im Odenwalde im Syenit vorkommt“. Ich weiss aus eigener Erfahrung, wie sparsam der Orthit im Weinheimer Syenit auftritt. Wie ganz anders muss es bei denjenigen Antheilen des Gebirges gewesen sein, deren Verwitterungsprodukte die jetzigen Hainstädter Thonschichten ausmachen? Man könnte fast glauben, die Bergart sei damals Orthit und die Syenitbestandtheile sporadisch eingesprengt gewesen. Wir vergleichen die Zusammensetzung des Weinheimer Orthites nach Stifft und diejenige der Hainstädter Thone nach den Angaben von Strohecker, mit der einzigen Abweichung, dass ich zwei Decimalen weglassen und statt „Cerhydroxyd $\text{Ce}_2(\text{OH})_6$ “ Ceroxyd und Wasser angeführt habe, ohne Rücksicht darauf, dass die Menge der seltenen Erden dadurch um etwa 2% vermindert