

han'sche Kartoffel von 10 $\frac{1}{2}$ Loth, auf Höhenboden gewachsen, die andere eine Nierenkartoffel von 3 Loth, gleichfalls von der Höhe. Die Rohan'sche Kartoffel besass ein spec. Gew. von 1,083, sie sollte also nach der Berechnung an trockner Substanz enthalten 23,8 p. C. Sie enthielt nach wirklicher Trocknung 23,8. Das spec. Gew. der Nierenkartoffel betrug 1,097, ihr Trockengehalt sollte also sein 24,1, er war aber 24,9. Diese Kartoffel giebt also von allen vorstehend untersuchten den grössten Unterschied zwischen dem berechneten und dem wirklichen Trockengehalt, doch beträgt derselbe noch immer kein volles p. C.

LIX.

Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo.

Von

J. FRITSCHE.

(Bull. scient. de Petersb. VII. No. 12.)

Wenn man in eine heisse, höchst concentrirte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron gepulverten Indigo einträgt, so wird die blaue Farbe desselben augenblicklich zerstört und man erhält eine Salzmasse von braunrother Farbe; diese enthält nun eine eigenthümliche Säure, mit dem Kali verbunden, deren Untersuchung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalte, während ich hier nur einen Körper beschreiben will, der ein weiteres Zersetzungsproduct dieser Säure zu sein scheint. Erhitzt man nämlich jene braune Salzmasse, bei deren Bildung keine flüchtigen Producte sich entwickeln, in einer Retorte noch weiter, so erhält man unter starkem Aufblähen der Masse bald einen flüchtigen Körper, der sich im Halse der Retorte zu einem ölartigen Körper verdichtet und zugleich mit ammoniakhaltigem Wasser überdestillirt. Diese ölartige Flüssigkeit besitzt eine braune Farbe, giebt aber beim Umdestilliren, wobei ein brauner harziger Körper zurückbleibt, ein farbloses Product, dessen Menge 18 — 20% vom angewandten Indigo beträgt und welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht; ich bezeichne es mit dem Namen *Anilin*.

Das *Anilin* ist eine Basis, welche mit den Säuren leicht

und schön krystallisirende Salze liefert; es zeichnet sich dadurch aus, dass es keinen Sauerstoff enthält. In seinem reinsten Zustande bildet das Anilin eine farblose Flüssigkeit von 1,028 spec. Gew., welche das Licht stark bricht und einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch hat; in Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar. Dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt, nimmt das *Anilin* bald eine gelbe Farbe an, welche mit der Zeit in eine braune übergeht, wobei derselbe harzige Körper gebildet wird, durch welchen man es bei der Darstellung verunreinigt erhält; man muss es daher vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahren und auch bei der Destillation ihre Einwirkung durch rasches Destilliren zu vermindern suchen. Das *Anilin* kann ein wenig Wasser auflösen, von dem man es durch Destillation befreien kann, wenn man, nachdem ungefähr ein Drittel übergegangen ist, die Vorlage durch eine neue ersetzt, in welche nun wasserfreies *Anilin* überdestillirt. Es siedet bei + 228°C.

Das *Anilin* löst bei der Siedehitze Schwefel in grosser Menge auf und setzt denselben beim Erkalten wieder in Krystallen ab. Jod wird davon in grosser Menge unter starker Wärmeentwicklung aufgelöst und diese Auflösung erstarrt zu einer krystallinischen Salzmasse, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Salpetersäure verwandelt das *Anilin* unter gewissen Umständen in einen blauen oder grünen Körper, welcher jedoch kein Indigo zu sein scheint; ich erhielt diesen farbigen Körper bis jetzt nur vorübergehend und in kleiner Menge, weil er von der Salpetersäure bald weitere Zersetzungen erleidet, und es ist mir noch nicht gelungen, seine Bildung stets willkürlich hervorzurufen. Chromsäure bringt in den Auflösungen der Anilinsalze einen Niederschlag hervor, welcher ebenfalls bald eine dunkelgrüne, bald eine schwarzblaue Farbe besitzt, und die Chromsäure ist, da dieser Niederschlag jederzeit und sogar in ziemlich verdünnten Auflösungen erscheint, ein gutes Reagens für das *Anilin*; der Niederschlag hinterlässt jedoch, selbst aus sauren Auflösungen erhalten, nach dem Verbrennen eine bedeutende Menge Chromoxyd. Uebermangansaureres Kali und Anilinsalze zersetzen sich gegenseitig unter Abscheidung eines braunen Manganoxyds; alle diese angeführten

Zersetzungen habe ich aber noch nicht genauer studiren können und werde daher erst in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Die Analyse des *Anilins* gab mir folgende Resultate:

I. 0,541 Gr. Anilin gaben 1,531 \ddot{U} und 0,367 \ddot{H} .

II. 0,333 Gr. Anilin gaben 0,940 Kohlensäure und 0,228 Wasser.

III. 0,466 Gr. Anilin gaben 1,320 Kohlensäure und 0,314 Wasser.

Zur Analyse I. wurde *Anilin* verwendet, welches durch bloße Destillation gereinigt worden war; zu II. war dasselbe über Natrium destillirt, und zu III. war das Anilin aus dem salpetersauren Salze durch Kali ausgeschieden und dann ebenfalls über Natrium destillirt worden.

Der Stickstoff wurde seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung von Kupferoxyd in einem Strome von reiner Kohlensäure gasförmig bestimmt, und es gaben

I. 0,285 Gr. Anilin 33 CCN.

II. 0,303 Gr. Anilin 35,8 CCN.

Es war dabei keine Spur von Stickstoffoxydgas gebildet worden.

Die gefundenen Zahlen entsprechen in Procenten:

| | I. | II. | III. |
|-------------|--------------|---------------|-------|
| Kohlenstoff | 78,25 | 78,05 | 78,32 |
| Wasserstoff | 7,54 | 7,60 | 7,48 |
| Stickstoff | 14,68 | 14,98 | |
| | <hr/> 100,47 | <hr/> 100,63. | |

Daraus ergibt sich aber, im Einklange mit den gleich anzuführenden Untersuchungen des oxalsauren und chlorwasserstoffsäuren Anilin die Formel $C_{12}N_2H_{14}$, deren berechnete Zahlen mit dem Mittel der gefundenen hinreichend übereinstimmen:

| | Gef. | Ber. |
|-------------|--------------|---------------|
| Kohlenstoff | 78,21 | 77,63 |
| Wasserstoff | 7,54 | 7,40 |
| Stickstoff | 14,83 | 14,97 |
| | <hr/> 100,58 | <hr/> 100,00. |

Das Atomgew. des *Anilins* ist 1181,616.

Anilinsalze.

Das Anilin verbindet sich mit Sauerstoffsäuren unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atoms Wasser, mit den Wasserstoffsäuren hingegen bildet es wasserfreie Salze und verhält sich in dieser Beziehung dem Ammoniak analog, von welchem es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird. Ich habe bis jetzt krystallisirte Verbindungen desselben mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Chlorwasserstoffsäure dargestellt, welche ich später ausführlicher zu beschreiben gedenke, während ich jetzt nur die für die Kenntniss der Zusammensetzung des Anilins nöthigen Untersuchungen anführen will.

Oxalsaures Anilin. Man erhält es, wenn man weingeistige Lösungen von Anilin und Oxalsäure zusammenmischt, als ein weisses Pulver, welches man mit Weingeist auswäscht und dann in heissem Wasser löst, aus welchem es nach dem Erkalten in schönen, mehrere Linien langen Krystallen anschiesst. Bei der Analyse derselben erhielt ich:

- I. von 0,395 Gr. 0,883 Kohlensäure und 0,204 Wasser,
 II. von 0,364 — 0,810 — — 0,190 —

Es gaben ferner 0,360 Gr. oxalsaures Anilin 29 CCN bei 0° und 0,76 Met. B. St. Diess beträgt in Procenten:

| | I. | II. |
|-------------|--------|-------|
| Kohlenstoff | 61,81 | 61,53 |
| Wasserstoff | 5,74 | 5,80 |
| Stickstoff | 10,21. | |

Nach der Formel $C_{12}N_2H_{14}$, $C_2O_3 + H_2O$ soll es aber enthalten:

| | |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 61,25 |
| Wasserstoff | 5,71 |
| Stickstoff | 10,14 |
| Sauerstoff | 22,90 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Zahlen, welche mit denen der Analyse so genau als möglich übereinstimmen. — Bei der Untersuchung dieses Salzes auf seinen Gehalt an Oxalsäure durch Füllen mit Chlorcalcium und Bestimmung der oxalsauren Kalkerde nach ihrer Verwandlung in reine Kalkerde, erhielt ich:

I. von 0,201 Gr. bei + 100° getrockneten Salzes 0,041 reine Kalkerde,

II. von 0,731 Gr. desselben Salzes 0,152 Gr. reine Kalkerde, welche in beiden Fällen beim Auflösen keine Spur von Kohlensäure zu erkennen gab. Diese Mengen entsprechen, die ersteren 25,87 p. C., die letzteren 26,10 p. C. Oxalsäure. Nach obiger Formel soll das Salz enthalten 67,64 Anilin, 25,92 Oxalsäure und 6,44 Wasser.

Chlorwasserstoffsäures Anilin. Man erhält es durch unmittelbares Zusammenbringen von Anilin mit Chlorwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des in Wasser leicht löslichen Salzes.

0,632 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,344 Wasser, welche 6,05 p. C. Wasserstoff entsprechen. Nach der Formel $C_{12}N_2H_{14} + ClH$ soll es aber 6,09 Wasserstoff enthalten; es stimmen also Formel und Analyse überein.

Es gaben ferner 0,672 Gr. chlorwasserstoffsäures Anilin 0,741 Chlorsilber, welche 0,187 Gr. oder 27,97 Chlorwasserstoffsäure entsprechen; und auch dieses Resultat bestätigt also die Richtigkeit der Formel, nach welcher das Salz aus 72,19 Anilin und 27,81 Chlorwasserstoffsäure besteht.

Nachschrift, von Erdmann.

Die Metamorphosen des Indigo's unter dem Einflusse zersetzender Reagentien bieten ein so weites Feld für die Untersuchung dar, dass es nur erfreulich sein kann, dasselbe von mehreren Seiten her bearbeitet zu sehen. Dabei aber drängt sich der Wunsch auf, dass die Bearbeitung mit einer gewissen Planmässigkeit betrieben werden und dass man sich nicht darauf beschränken möchte, den Indigo einer zersetzenden Einwirkung zu unterwerfen und nun irgend eines der entstehenden Producte, das eben recht ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, herauszugreifen, um es zu verbrennen und eine Formel aus dem Resultate zu berechnen. Es ist freilich leichter, auf diese Weise die Wissenschaft mit einer Anzahl neuer Stoffe, Namen und Ziffern zu bereichern, als dieselbe durch die Erklärung einer complicirten Zersetzung, die Verfolgung des Zusammenhanges zwischen den Producten und die Nachweisung der Bedingun-

gen ihrer Entstehung einen Schritt weiter zu bringen; aber auch der kleinste Schritt dieser Art hat gewiss einen viel höheren Werth, als die Anhäufung isolirt stehender Thatsachen, deren blosser Auffindung bei dem gegenwärtigen Zustande der organischen Chemie noch ein ziemlich leicht zu erwerbendes Verdienst ist. Man braucht nur einige Dutzend Droguen von Aloë bis Zittwer mit Chlor oder Salpetersäure zu behandeln und es wird an neuen, bald krystallisirbaren, bald ölartigen Producten gewiss nicht fehlen. Was aber wird durch die Entdeckung solcher aus einem chaotischen Gemenge hervorgehenden Producte der Wissenschaft genützt werden? Man hat rohen Indigo mit Salpetersäure destillirt und einen neuen Körper erhalten; ob dieser aber aus dem Indigblau, aus dem Indigbraun, aus dem Indiglein oder aus dem Indigroth, oder endlich aus allen zugleich entstanden war, das liess man dahingestellt sein. Durch Behandlung von rohem Indigo mit Kali wird eine braune Masse erhalten, die bei der trocknen Destillation unter anderen Producten auch eine Verbindung liefert, welche man Anilin nennt. Aus welchem Bestandtheile des Indigo's entsteht dieselbe? Ist das Kali zu ihrer Entstehung wesentlich, oder kann sie aus der braunen Masse auch nach Entfernung des Kali's oder sogar ohne Mitwirkung von Kali aus dem Indigo erhalten werden? Diese und andere Fragen, welche sich aufdrängen müssen, bleiben unentschieden. Indessen lässt sich die letzte derselben mit ziemlicher Sicherheit beantworten. Höchst wahrscheinlich ist nämlich das Anilin kein anderer Körper, als das von Unverdorben bereits vor 14 Jahren beschriebene *Krystallin*, das man nach Unverdorben's Versuchen bei der trocknen Destillation des rohen Indigo's erhält und das, wie es scheint, nicht aus dem Indigblau, sondern einem der Nebenbestandtheile des rohen Indigo's entsteht. Unverdorben's Beschreibung des Krystallins ist nicht vollständig; indessen die Uebereinstimmung zwischen den von ihm angegebenen Eigenschaften des Krystallins und denen des Anilins ist jedenfalls so gross, dass Hr. Fritsche, wenn eine Verschiedenheit stattfindet, die Verpflichtung gehabt haben würde, dieselbe durch bestimmte Versuche nachzuweisen. Zur Vergleichung diene folgende Zusammenstellung:

Krystallin *).

Entstehung: Durch trockne Destillation des rohen Indigo's.

Eigenschaften: Flüssiges, farbloses Alkali.

Mit Wasser leicht zu verflüchtigen.

Schwerer als Wasser.

In Wasser weniger löslich als Odorin, d. i. schwerlöslich.

Es riecht stark und ähnlich dem frischen Honig.

Es verbindet sich mit Säuren und giebt mit ihnen krystallisirbare Salze.

An der Luft bildet es einen rothen, in Wasser mit gelber Farbe löslichen Körper.

Anilin.

Entstehung: Durch trockne Destillation des mit Kali erhitzten rohen Indigo's.

Eigenschaften: Flüssige, farblose Basis.

Destillirt zugleich mit Wasser über.

Spec. Gew. 1,028.

In Wasser nur wenig löslich.

Es besitzt einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch.

Das Anilin giebt mit den Säuren leicht und schön krystallisirbare Salze.

Dem Einflusse der Luft ausgesetzt, nimmt es erst eine gelbe, dann eine braune Farbe an.

Es wäre sehr übel, wenn der unübliche Gebrauch, bei Anstellung von Untersuchungen auf die Arbeiten der Vorgänger gar keine Rücksicht zu nehmen, sich weiter als schon geschehen verbreiten sollte. Noch ist die Literatur der Chemie nicht so unübersehbar, dass nicht einige Kenntniss derselben von jedem Chemiker gefordert werden könnte.

LX.

Ueber einige scheereritähnliche Verbindungen.

Von

FORCHHAMMER.

(Aus der *Oversigt over det kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling og dets Medlemmers Arbeider; Aaret 1839.*)

Die Fichten in unseren sumpfigen Gegenden haben schon früher die Aufmerksamkeit der dänischen Gesellschaft der Wis-

*) S. Poggend. Ann. Bd. VIII. 398.