Tropfen Salzsäure bis zum Sieden erhitzt, um das überschüssige unterschwefligsaure Natron zu zerstören, filtrirt, und aus dem Filtrat die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Chlor. Gefunden wurden 0,074 Grm. Schwefelsäure. Diese entsprechen 0,1325 Chlor. Die Unze Chlorwasser enthielt demnach 2,12 Gran Chlor.

Drei andere Bestimmungen gaben dieselben Zahlen.

Ueber einige Benzoylverbindungen ; von Dr. Carl Voit.

Die Chemiker, welche sich bisher mit der Untersuchung der Benzaminsäure beschäftigten, ließen ihre Verbindungen mit Basen fast unberücksichtigt und nur das Silbersalz ist von Chancel analysirt worden. Einige Verbindungen der Benzaminsäure mit Säuren, in welchen sie die Rolle einer Basis spielt, studirte Gerland. — Es war ferner das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Binitrobenzoësäure noch unbekannt und es ließ sich nicht im Voraus bestimmen, ob beide oder nur ein Aequivalent Untersalpetersäure vom Amid substituirt würden. — Auf Veranlassung des Herrn Professors Limpricht versuchte ich, diese Lücken auszufüllen.

Ehe ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, will ich hier auf den unpassenden Namen „Benzaminsäure (und Anisaminsäure)“ aufmerksam machen. Bekanntlich können *nur* die Radicale zweibasischer Säuren Aminsäuren bilden, die sogenannte Benzaminsäure muß daher eine anders con-

stituirte Verbindung sein; setzt man versuchsweise für 1 Aeq. H im Typus Ammoniumoxydhydrat das Radical Benzoyl ein, so findet man in der That, daß die resultirende Formel 2 Aeq. H mehr als die der sogenannten Benzaminsäure enthält:

Viel passender würde man deshalb letztere, um Verwechslungen zu vermeiden, Amidobenzoësäure und die später von mir zu beschreibende Verbindung Biamidobenzoësäure nennen.

Zur Darstellung der *Nitrobenzoësäure* wandte ich eine von den bisher gebräuchlichen Methoden etwas abweichende an. Die geschmolzene Benzoësäure wurde nämlich in ein Gemisch von zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure und einem Theil Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) in kleinen Portionen eingetragen und dann etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gelinde erwärmt; es entsteht dabei keine Binitrobenzoësäure, die überhaupt viel schwieriger zu erhalten ist, als allgemein angegeben wird, sondern Wasser fällt aus dem Säuregemisch nur Nitrobenzoësäure in weißen Flocken, von deren Reinheit ich mich durch die Analyse des daraus dargestellten Barytsalzes überzeuete.

0,3285 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0419 Grm. Wasser.

0,3550 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,1771 Grm. schwefelsauren Baryt.

Formel	berechnet	gefunden
$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{BaNO}_8 + 4 \text{ aq.}$	Wasser 13,31	12,75
	Baryt 32,62	32,73

Wird in das Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure Chlorbenzoyl getropft, so tritt Erwärmung und Entwicklung von Chlor und eines andern, die Augen stark zu

Thränen reizenden Gases ein; Wasser fällt darauf weisse Flocken, die bei der Analyse sich ebenfalls als reine Nitrobenzoësäure erwiesen.

0,2434 Grm. des gewonnenen Barytsalzes lieferten 0,1205 schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Baryt	32,62	32,50.

Die Nitrobenzoësäure führte ich auf bekannte Weise durch Kochen mit Schwefelammonium in *Amidobenzoësäure* über und aus der vom gefällten Schwefel abgegossenen und eingedampften Flüssigkeit schied sich mit concentrirter Salzsäure die salzsaure Amidobenzoësäure in warzenförmig gruppirten Nadeln ab, welche zur Darstellung einiger amidobenzoësauren Salze diene.

Amidobenzoësaures Natron $C_{14}H_4Na(NH_2)O_4$ (bei 100°).

— Aus der heissen wässerigen Lösung des amidobenzoësauren Baryts wurde durch die gerade hinreichende Menge Glaubersalz der Baryt gefällt und das Filtrat bis fast zur Trockne verdunstet. Das Natronsalz ist so leicht in Wasser löslich, daß es nur schwer gut krystallisirt, weshalb ich die eingedampfte Lösung mit absolutem Alkohol vermischte und den entstandenen weissen Krystallbrei durch Abpressen zwischen Papier und bei 100° trocknete; unter dem Mikroskop zeigte er sich aus nadelförmigen Krystallen bestehend.

0,1291 Grm. lieferten 0,0566 schwefelsaures Natron.

	berechnet	gefunden
Natron	19,50	19,13.

Amidobenzoësaurer Baryt $C_{14}H_4Ba(NH_2)O_4$ (bei 100°). —

Die in Wasser gelöste salzsaure Amidobenzoësäure wird mit kohlensaurem Baryt bis zum Verschwinden der sauren Reaction digerirt und die heiss filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet; es setzen sich hierauf bei gewisser Concentration grofse, blafsrothlich gefärbte Prismen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle nicht

vollkommen farblos erhalten werden, aber ein rein weißes Pulver geben.

0,3955 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,2234 schwefelsauren Baryt.

0,2709 Grm. bei 100° getrocknet lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,4084 Kohlensäure und 0,0860 Wasser.

		berechnet	gefunden
C ₁₄	84	41,07	41,12
H ₆	6	2,93	3,51
Ba	68,5	33,50	33,20
N	14	6,84	—
O ₄	32	15,66	—
	<hr/> 204,5	<hr/> 100,00.	

Amidobenzoësaure Strontian C₁₄H₄Sr(NH₂)O₄ + 2 aq. —

Die wässrige Lösung des Barytsalzes wurde mit Schwefelsäure ausgefällt, die vom schwefelsauren Baryt befreite Flüssigkeit mit Strontianhydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und verdunstet. Es schossen schwach röthliche, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weiße Prismen an, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind und bei 100° das Krystallwasser verlieren.

0,2643 Grm. verloren bei 100° 0,0232 Grm. Wasser und der Rückstand lieferte 0,1223 Grm. schwefelsauren Strontian.

	berechnet	gefunden
Wasser	9,10	8,78
Strontian	28,81	28,58.

Amidobenzoësaure Kalk C₁₄H₄Ca(NH₂)O₄. — Die salzsaure Amidobenzoëssäure wurde mit Kalkmilch gekocht und das Filtrat verdunstet. In der concentrirten Flüssigkeit bildeten sich weiße, an der Luft roth werdende, feine Nadeln, die ich nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heißem Weingeist schnell abpreßte und bei 100° trocknete.

0,0863 Grm. lieferten 0,0368 Grm. schwefelsauren Kalk.

	berechnet	gefunden
Kalk	17,95	17,61.

Amidobenzoësaure Magnesia $C_{14}H_4Mg(NH_2)O_4 + 7 aq.$ —
Durch wechselseitige Zersetzung des Barytsalzes und der schwefelsauren Magnesia dargestellt bildet sie grofse, durchsichtige, sechseitige Säulen mit schiefer Abstumpfungsfläche; sie zersetzt sich rasch an der Luft.

0,1628 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,0478 Grm. Wasser und der Rückstand lieferte 0,0467 Grm. schwefelsaure Magnesia.

0,1301 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,0505 Grm. schwefelsaure Magnesia.

	berechnet	gefunden	
Wasser	29,86	29,36	—
Magnesia	13,51	13,65	13,07.

Die *Binitrobenzoësaure* ist von Cahours durch einstündiges gelindes Erwärmen der Lösung der Benzoësaure in einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure dargestellt; ich erhielt so nur Nitrobenzoësaure oder ein Gemeng von Nitro- und Binitrobenzoësaure und mußte dieses zur Ueberführung in die Binitroverbindung noch sechs Stunden oder länger mit Schwefelsäure und Salpetersäure kochen. — Nur zu Anfang der Operation ist die Entwicklung der salpetrigen Säure so heftig, dafs bei nicht gut regulirtem Feuer ein Uebersteigen zu befürchten ist. Später tritt ein Punkt ein, wo keine rothen Dämpfe mehr ausgestofsen werden; läfst man jetzt erkalten, so scheidet sich die Binitrobenzoësaure fast vollständig in glänzenden Krystallen ab; erhitzt man aber länger, so entwickeln sich zum Husten reizende Dämpfe, die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkler und auch die beim Erkalten herauskrystallisirende Binitrobenzoësaure ist gefärbt. Die Binitrobenzoësaure ist bei weitem schwerer in kaltem

und heifsem Wasser löslich, als die Nitrobenzoësäure; von kohlensaurem Natron wird sie mit rother Farbe aufgenommen. Durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Baryt wurde das Barytsalz erhalten, welches sich aus dem heifsen Filtrat beim Erkalten in gelblichen Krystallwarzen absetzte.

0,1824 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,0760 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3618 Grm. lieferten 0,1497 Grm. schwefelsauren Baryt.

Binitrobenzoësaurer Baryt	berechnet	gefunden
$C_{14}H_5Ba(NO_4)_2O_4$	27,37	27,35
Baryt		27,17.

Der Binitrobenzoësäure-Aethyläther entsteht leicht beim Erhitzen der Binitrobenzoësäure mit Weingeist und Schwefelsäure und bildet ölige, beim Erkalten fest werdende Tropfen. In heifsem Weingeist ist er leicht, in kaltem sehr wenig löslich, so dafs die heifs filtrirte weingeistige Lösung zu einem aus langen, seideglänzenden Nadeln bestehenden Magma erstarrt. — Ich versuchte, durch Digestion dieses Aethers mit Schwefelammonium das Biamidobenzamid darzustellen; es schied sich auch Schwefel in reichlicher Menge ab und beim Verdunsten des Filtrats blieb eine krystallinische Masse, die aber zur Analyse und Prüfung der Eigenschaften nicht rein genug zu bekommen war.

Leicht liefs sich dagegen der Aether in das *Binitrobenzamid* durch mehrtägige Digestion mit weingeistigem Ammoniak verwandeln; in diesem löste er sich mit blutrother Farbe und nach der Concentration setzten sich schwach gelblich gefärbte fettglänzende Säulen und Blättchen des Amids ab. — In kaltem Wasser ist das Binitrobenzamid wenig, in heifsem etwas mehr löslich, die Lösung schmeckt bitter und reagirt neutral. Es schmilzt bei 183° und zersetzt sich in höherer Temperatur, ohne zu sublimiren. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Zur Bestimmung des Stickstoffs, welcher nicht in Form von Untersalpetersäure in dem Binitrobenzamid enthalten ist, wurde eine gewogene Menge mit Kalilauge in einem Retörtchen erhitzt und das entweichende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt, lieferte aber etwas zu viel Kohlenstoff, weil vielleicht Untersalpetersäure in den Kaliapparat gelangte.

0,0918 Grm. lieferten mit Kalilauge gekocht 0,006336 Grm. Stickstoff; 0,1737 Grm. lieferten 0,2604 Grm. Kohlensäure und 0,0448 Grm. Wasser.

Die Formel N $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NO}_4)_2\text{O}_2 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right.$ verlangt :

		berechnet	gefunden
C ₁₄	84	39,81	40,87
H ₅	5	2,37	2,88
2 NO ₄	92	43,60	—
N	14	6,63	6,90
O ₂	16	7,59	—
	211	100,00.	

Um die Binitrobenzoësäure in *Biamidbenzoësäure* überzuführen, leitete ich durch die heisse ammoniakalische Lösung anhaltend Schwefelwasserstoff, wobei dieselben Erscheinungen eintraten, welche man bei Darstellung der übrigen Amidverbindungen nach dieser Methode beobachtet. Die vom ausgeschiedenen Schwefel filtrirte Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und noch heiss filtrirt; aus dem Filtrat setzten sich nach einiger Zeit grüne Krystalle von salzsaurer Biamidbenzoësäure ab.

Die durch Digestion der schwefelsauren Verbindung in wässriger Lösung mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten des farblosen Filtrats zuerst im Wasserbade, später über Schwefelsäure in Form grünlich gefärbter kleiner spielsiger

Krystalle erhaltene Biamidobenzoësäure ist in Wasser leicht und auch in Alkohol und Aether löslich, ohne Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben, schmilzt und schwärzt sich bei etwa 195° und läßt sich nicht sublimiren.

Bemerkenswerth ist die Eigenschaft der Biamidobenzoësäure, mit Basen keine, wohl aber mit Säuren gut krystallisirende Verbindungen einzugehen, weshalb ihr der Name einer Säure mit Unrecht zukömmt. Es zeigt sich hier ein ähnliches Verhalten, wie es schon im ausgezeichneten Grade beim Anilin beobachtet wurde, daß nämlich die Substitutionsproducte in der Regel den Hauptcharacter der Verbindung, von welcher sie sich ableiten, beibehalten, der eintretende Stoff aber doch seinen chemischen Character im Substitutionsproduct nicht vollständig verläugnet und demselben in dem Maße mehr aufprägt, als die Zahl der durch ihn vertretenen Wasserstoffäquivalente zunimmt. Die Benzoësäure ist als starke Säure bekannt; mit Eintritt eines Aequivalents des basische Eigenschaften bedingenden Amids zeigen sich auch schon basische Eigenschaften, denn wir sehen die Amidobenzoësäure nicht nur Verbindungen mit Basen, sondern auch mit Säuren eingehen; mit Eintritt eines zweiten Aequivalents Amid gehen die Eigenschaften einer Säure vollständig verloren, da die Biamidobenzoësäure nur noch mit Säuren Salze bildet.

Salzsaure Biamidobenzoësäure $C_{14}H_4(NH_2)_2O_4$, 2 HCl. — Die noch unreine Verbindung, wie man sie bei Bereitung der Biamidobenzoësäure bekommt, läßt sich schwierig durch Umkrystallisiren reinigen; leichter gelangt man zum Ziele, wenn man die Lösung in wenig Wasser mit concentrirter Salzsäure vermischt; es scheiden sich dadurch entweder sogleich weißse Nadeln ab, oder es entsteht erst ein flockiger Niederschlag, der sich aber bald in dieselben Nadeln umsetzt. Sollte das Salz noch nicht vollkommen rein sein, so wiederholt

man noch einmal dieselbe Operation. Die salzsaure Biamido-benzoësäure ist sehr leicht in Wasser und auch in Weingeist und Aether löslich; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung schwarzer Flocken. Die trockene Verbindung schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich dann und liefert ein aus Salmiak bestehendes Sublimat. Zur Analyse wurde das zwischen Papier abgepresste Salz erst über Schwefelsäure, dann bei 60° getrocknet.

0,2469 Grm. lieferten 0,3095 Grm. Chlorsilber.

0,2267 Grm. lieferten 0,2849 Grm. Chlorsilber.

	berechnet	gefunden
Chlor	31,55	31,02 31,10.

Platinchlorid bringt in der wässrigen Lösung keinen Niederschlag hervor, der sich auch nicht beim Vermischen mit Weingeist und Aether bildet; läßt man die Mischung jedoch über Schwefelsäure verdunsten, so setzen sich braun gefärbte Krusten ab, die nach dem Trocknen ein grauweißes Pulver geben. Die Zusammensetzung scheint $C_{14}H_4(NH_2)_2O_4$, 2 HCl, $PtCl_2$ zu sein, denn 0,0443 Grm. hinterließen nach dem Glühen 0,0110 Grm. = 24,83 pC. Platin und obige Formel verlangt 25,01 pC. Platin. In diesem Doppelsalze müßten 2 Aeq. Platinchlorid vorkommen, wenn es mit den entsprechenden Salzen der übrigen Basen, welche 2 Aeq. Säure sättigen (Chinin, Cinchonin), im Einklang stände.

Schwefelsaure Biamidobenzoësäure $C_{14}H_4(NH_2)_2O_4, S_2H_2O_8$.

— Die salzsaure Verbindung wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung concentrirt; die angeschoßenen, noch bräunlich gefärbten Tafeln und Blätter wurden durch Umkrystallisiren aus Weingeist fast farblos erhalten. — Sie sind leicht in Wasser, etwas schwerer in Weingeist löslich; die Lösungen sind sehr leicht zersetzbar und erscheinen im durchfallenden Lichte bräunlichgelb, im reflectirten

grasgrün. Zur Analyse wurden die Krystalle über Schwefelsäure getrocknet.

0,3560 Grm. lieferten 0,3346 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4777 Grm. lieferten 0,4543 Grm. schwefelsauren Baryt.

Beim Erhitzen mit Natronkalk und Auffangen des Ammoniaks in titrierter Schwefelsäure lieferten

0,1709 Grm. Substanz 0,019296 Grm. Stickstoff.

0,1079 Grm. Substanz 0,011808 Grm. Stickstoff.

Die mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführte Verbrennung gab von 0,1634 Grm. Substanz 0,2056 Grm. Kohlensäure und 0,0687 Grm. Wasser; von 0,1216 Grm. Substanz 0,1498 Grm. Kohlensäure und 0,0541 Grm. Wasser.

		berechnet	gefunden	
C ₁₄	84	33,60	34,33	33,55
H ₁₀	10	4,00	4,65	4,93
N ₂	28	11,20	11,29	10,94
O ₆	48	19,20	—	—
S ₂ O ₆	80	32,00	32,25	32,68
		250	100,00.	

Salpetersaure Biamidobenzoësäure, durch wechselseitige Zersetzung aus der schwefelsauren Verbindung und salpetersaurem Baryt erhalten, schieft in dunkel gefärbten Krystallen an.

Essigsäure Biamidobenzoësäure stellte ich durch Ausfällung der schwefelsauren Verbindung mit essigsäurem Baryt dar. Die Lösung zersetzte sich beim Abdampfen unter Abscheidung eines braunen Pulvers, bei weiterem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit krystallisirten jedoch bräunlich gefärbte Prismen heraus.

Oxalsäure Biamidobenzoësäure bildet braune Nadeln, die beim Verdunsten der salzsauren Verbindung mit Oxalsäure entstehen.

Ein Versuch, die Aethyl-Biamidobenzoëssäure durch Erhitzen der Biamidobenzoëssäure mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° darzustellen, gab ein negatives Resultat; die Masse wurde fest und lieferte auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung weisse Nadeln, welche bei der Analyse sich als salzsaure Biamidobenzoëssäure erwiesen.

Auch durch Zersetzung der Biamidobenzoëssäure in heisser wässriger Lösung mit salpetriger Säure, welche nach Gerland's Versuchen die Amidobenzoëssäure in Oxybenzoëssäure überführt, wurde nur eine rothe harzige, nicht krystallisirbare Masse erhalten, obgleich ich das Einleiten des Gases mehrere Tage lang fortsetzte.

Analysen vom Laumontit aus dem Sarntal bei Botzen in Tyrol; von *H. Gericke*.

Auf einer Reise in Tyrol fand ich im Sarnthale bei Botzen, welches sich besonders durch seine schönen Porphyre auszeichnet, ein Mineral, welches, wie aus folgenden Untersuchungen hervorgeht, Laumontit war. Bis jetzt ist, soviel ich weifs, dieser Fundort noch nicht bekannt gewesen.

Der Laumontit kommt daselbst sowohl blätterig als erdig vor. Die Krystalle sind höchstens 2 bis 3 Linien lang und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Linien dick, und aus deren Spaltungsflächen, welche man ganz deutlich erkennen kann, ergab sich, dafs dieses Mineral auch dem monoklinoëdrischen Krystallsystem (Breithaupt) angehört. Es kommt in vierseitigen Prismen von röthlicher Farbe vor und ist sehr leicht zerbrüchlich, in Folge