

mit dem, welches bei der Einwirkung von Hexylen auf Schwefelsäure entsteht (p. 439).

Doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure wirkt auf den Alkohol in der Weise ein, dass sich eine angenehm obstartig aber zugleich durchdringend scharf riechende Flüssigkeit bildet.

Wir bemerken noch im Allgemeinen, dass das Hexyljodür sich ganz besonders dadurch auszeichnet, dass bei allen oder fast allen von uns angestellten Versuchen zweierlei Reactionen neben einander herlaufen, die einen liefern als Resultat immer Hexylen, die anderen verlaufen in analoger Weise wie bei den bis jetzt bekannten Alkoholjodüren. Ausserdem scheint sich ein Theil des Jodürs regelmässig der Reaction zu entziehen. Es kann desshalb keine Verwunderung erregen, dass die Reindarstellung und Ausbeutebestimmung der verschiedenen Producte, welche wir untersuchten, mit der grössten Schwierigkeit verbunden ist. Trotz sehr häufig wiederholter Fractionirung und vielfach in Anwendung gebrachter besonderer Methoden ist es uns nur sehr selten gelungen, absolut reine Producte zu erhalten.

Heidelberg den 1. Mai 1863.

(Fortsetzung folgt.)

LVI.

Notizen.

1) Vorläufige Notiz über ein neues Metall.

Von F. Reich und Th. Richter in Freiberg.

In dem hiesigen Hüttenlaboratorium waren zwei Erzsor-ten, die in der Hauptsache aus Schwefelkies, Arsenkies, Blende und etwas Bleiglanz bestanden, aber auch, neben erdigen Substanzen und Kieselsäure, Mangan, Kupfer und geringe Mengen von Zinn und Kadmium enthielten, — und welche vorher geröstet, daher von dem grössten Theile

ihres Schwefel- und Arsengehaltes befreit worden waren, — mit Chlorwasserstoffsäure gemengt, zur Trockne gebracht und destillirt worden. Das erhaltene unreine Chlorzink wurde, weil sich in mehreren Producten der hiesigen Hütten Thallium, wenn auch in sehr geringer Menge hatte auffinden lassen, mit dem Spectroskop untersucht. Es zeigte keine Thalliumlinie, dagegen eine *indigblaue* bisher unbekannte Linie. Nachdem es gelungen war, den vermutheten Stoff, wenn auch bisher nur in äusserst geringen Mengen, theils als Chlorid, theils als Oxydhydrat, theils als Metall darzustellen, erhielten wir, nach Befinden nach dem Anfeuchten mit Chlorwasserstoffsäure, im Spectroskop die blaue Linie so glänzend, scharf und ausdauernd, dass wir aus ihr auf ein bisher unbekanntes Metall, das wir *Indium* nennen möchten, zu schliessen nicht anstehen.

Die gedachte Linie hat eine merklich grössere Brechbarkeit als die blaue Linie des Strontiums, und ausserdem erscheint noch eine weit schwächere Linie von noch grösserer Brechbarkeit, welche die der blauen Linien des Kaliums fast, aber nicht ganz erreicht.

Von den chemischen Eigenschaften des Indiums können wir mit Sicherheit nur anführen, dass es aus der sauren Auflösung des Chlorids durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird;
aus derselben Auflösung durch Ammoniak als Oxydhydrat ausfällt;
als trocknes Chlorid die Feuchtigkeit begierig anzieht und zerläuft;
auf Kohle als Oxyd mit Soda erhitzt sich zu bleigrauen Metallkügelchen reducirt, welche ductil und sehr weich sind, und für sich wieder vor dem Löthrohre erhitzt einen gelblichen Beschlag geben, der durch Kobaltsolution bei neuer Erhitzung keine charakteristische Färbung annimmt.

2) Ueber die Erkennung der Alkohole.

Nach Berthelot (*Compt. rend. t. LVI, p. 870*) liefern seine in Gemeinschaft mit Péan de St. Gilles über die Bildung der Aether gemachten Untersuchungen ein Mittel, das Aequivalent eines Alkohols festzustellen und bis zu einem gewissen Grade seine Atomigkeit zu bestimmen.

Die Verf. haben gezeigt, dass sich die verschiedenen Alkohole mit den Säuren in beinahe bestimmten Verhältnissen vereinigen, die hauptsächlich von den Aequivalenten abhängig sind. Wenn man z. B. gleiche Aequivalente eines Alkohols und einer Säure auf einander einwirken lässt, so liegen die Grenzwerte für die Mengen der neutralisirten Säure im Allgemeinen zwischen 65 und 70 p.C. der angewendeten Säuremenge. Diess Resultat gilt sowohl für die ein- als für die mehratomigen Alkohole. Handelt es sich nun umgekehrt um die Bestimmung des Aequivalents eines Alkohols, so genügt es, auf 1 Aeq. der Säure verschiedene Gewichte dieses Alkohols einwirken zu lassen und zu untersuchen, welche Menge eine Neutralisation der Säure zwischen 65 und 70 p.C. bewirkt. Diess Gewicht würde das Aequivalent des Alkohols sein oder eine dem Aequivalent sehr naheliegende Zahl. Diese Methode ist also nicht zu einer absolut genauen Aequivalentbestimmung geeignet, sie macht es aber möglich, z. B. in dem Fall, wo es sich um 2 Formeln handelt, von denen die eine etwa das doppelte der anderen ist, die richtige zu wählen. Folgende Beispiele mögen diess näher erläutern:

Die Analyse des Glykols führt zur Formel $C_2H_3O_2$. Handelt es sich darum zu entscheiden, ob diese Formel oder die doppelte derselben $C_4H_6O_4$ die richtige ist, so erhitzt man 1 Aeq. Essigsäure = 60 mit 1 Gewichtsth. Glykol ($C_4H_6O_2 = 62$) auf 150° bis die Grenze der Sättigung eingetreten ist. Wenn nun 62 Th. Glykol 1 Aeq. ausdrücken, so fänden wir, dass 65—70 p.C. Säure, d. h. 40—42 Th. für 60 = 1 Aeq. gesättigt wurden, ist aber im Gegentheil 62 Th. = 2 Aeq. Glykol, so würden nahe 80 p.C. Säure gesättigt werden. Der Versuch giebt 68,8 p.C. d. h. 41,3 für 60 = 1 Aeq.

Die Analyse des Erythrits führt zu der rohen Formel $C_4H_5O_4$. Soll nun zwischen dieser, der doppelten $C_8H_{10}O_8$ oder der dreifachen Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ entschieden werden, so nehme man 1 Aeq. Essigsäure = 60 und z. B. 122 Gewichtsth. Erythrit, also eine der zweiten Formel entsprechende Menge. Ist die Sättigungsgrenze erreicht, so finden wir, dass 69 p.C. der angewendeten Säuremenge ätherificirt sind, eine Zahl, welche auf die Formel $C_8H_{10}O_8 = 1$ Aeq. Erythrit führt. Hätte man auf 60 Th. Säure das der Formel $C_4H_5O_4 = 61$ entsprechende Gewicht Alkohol reagiren lassen, so würde die Menge der gesättigten Säure viel geringer gefunden worden sein, im anderen Falle aber, bei Anwendung von 183 Th. Erythrit, entsprechend $C_{12}H_{15}O_{12}$ viel grösser, nahe 75 p.C. betragend.

Diese Prüfungsweise lässt sich im Allgemeinen auf die Alkohole anwenden, vorausgesetzt, dass sie nicht besondere Erscheinungen der Deshydratation oder Hydratation zeigen, welche das Gleichgewicht stören. Dieser Umstand findet z. B. bei den meisten Zuckerarten statt. Der Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$ geht in Mannitan $C_{12}H_{12}O_{10}$ und die Glykose $C_{12}H_{12}O_{12}$ in Glykosan $C_{12}H_{10}O_{10}$ über, wenn sie sich mit Säuren verbinden. Umgekehrt gehen Mannitan und Glykosan in Mannit und Glykose über, sobald sie sich in Gegenwart von Wasser befinden. Abgesehen aber von dieser Ausnahme, in welcher durch specielle Erscheinungen die normalen Umstände des Gleichgewichts gestört werden, und welche sich von selbst erklären, liefert die beschriebene Methode eine Controle für das Aequivalent der Alkohole, die um so besser ist als sie sich auf eine Grundeigenschaft der Alkohole stützt.

3) Neue Methode, die Reinheit der Alkohole und Aether zu erkennen.

Es ist bekannt, dass uns gegenwärtig nach der sorgfältigsten Reinigung der Alkohole und Aether durch Destillation und Austrocknung in den meisten Fällen eine Controle für ihre Reinheit fehlt. Berthelot theilt aus

seinen Untersuchungen folgende hierauf bezügliche Thatsachen mit (*Compt. rend. t. LVI, p. 871*).

1) Ein zusammengesetzter Aether muss bekanntlich, wenn er rein ist, durch ein Alkali zersetzt werden können und dabei eine äquivalente Menge dieses Alkalis sättigen. Diess gestattet, wie der Verf. vor 10 Jahren schon gefunden hat, die Analyse der Alkohole und Aether auf alkalimetrischem Wege vorzunehmen mittelst einer titrirten Barytlösung.

2) Die Anwendung dieser Flüssigkeit macht es möglich, selbst sehr kleine Mengen eines zusammengesetzten Aethers in einem Alkohol oder in einem einfachen Aether zu erkennen und zu bestimmen; vorausgesetzt, dass diese Körper nicht selbst von Alkalien verändert werden. Man erhitzt zu dem Zwecke 10 C.C. einer titrirten Barytlösung mit einem bekannten Gewicht des zu untersuchenden Körpers während 100 Stunden auf 100°. War der Alkohol rein, wie es z. B. in der Regel gewöhnlicher Alkohol ist, so hat sich der Titer nicht geändert, dagegen findet man z. B. bei Amylalkohol, dass dieser fast immer kleine Mengen zusammengesetzter Aether enthält; dasselbe gilt vom gewöhnlichen Aether, selbst nach der Digestion mit Kalkmilch.

Das Glykol, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt und bei bestimmtem Siedepunkt rectificirt, zeigte sich ganz besonders unrein. Der Verf. hat darin bis zu 22 p.C. verbundene Essigsäure gefunden, was 40 p.C. einfach-essigsaurem Glykol entspricht. Diese Thatsache hat gewiss zu vielfachen Irrthümern Veranlassung gegeben.

Um die Gegenwart eines neutralen Aethers in einem Alkohol zu erkennen, ohne ihn zu bestimmen, genügt es, diesen Alkohol mit dem doppelten Volumen Wasser während 20 Stunden auf 150° zu erhitzen. Der neutrale Aether wandelt sich zum grössten Theil in Säure um.

3) Die Gegenwart einer freien Säure in einem Alkohol oder in einem Aether ist natürlich mit Baryt sehr leicht zu bestimmen. Die Ameisenäther z. B. sind immer sauer, sie zersetzen sich aber ausnahmsweise so rasch, dass die genaue Bestimmung der freien Säuremenge nicht ausführ-

bar ist. Andere Aether dagegen eignen sich zur genauen Bestimmung der darin enthaltenen freien Säure sehr gut.

4) Die Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in einem neutralen Aether kann erkannt werden durch Erhitzen dieser Aether auf 150° während 20—30 Stunden; das Wasser zersetzt dabei eine fast äquivalente Menge des Aethers in Säure und Alkohol. Man bestimmt alsdann die Menge der Säure mit Barytlösung. Nimmt man z. B. zu diesem Versuch Essigäther, der nach der gewöhnlichen Methode gereinigt ist, so zeigt sich, dass derselbe hartnäckig 1 p.C. Wasser enthält, das ihm sehr schwer zu entziehen ist.

5) Die Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in einem Alkohol kann erkannt werden, indem man diesen Alkohol mit einem völlig wasserfreien zusammengesetzten Aether mischt und während 20—30 Stunden auf 150° erhitzt. War der Alkohol wasserfrei, so darf die Mischung nachher nicht sauer sein.

6) Die Gegenwart einer kleinen Menge Alkohol in einem neutralen und wasserfreien Aether z. B. in Essigäther kann erkannt werden durch Erhitzen dieses Aethers mit einem bekannten Gewicht sehr reiner Essigsäure. Je weniger dieser Aether Alkohol enthält, je weniger wird sich der Titer der Säure vermindern.

4) Trennung der Magnesia von Kali und Natron.

Alvaro Reynoso (*Compt. rend. t. LVI, p. 873*) wendet hierzu phosphorsaures Ammoniak oder Phosphorsäure an und entfernt den Ueberschuss der Phosphorsäure in Form von phosphorsauerm Zinnoxid. (Vergl. Bestimmung der Phosphorsäure in dies. Journ. LXXXVI, 27.)

Ein Gemenge von Kalk, Magnesia, Kali und Natron wird mit Salzsäure, oder wenn es möglich ist, nur mit Salpetersäure angesäuert, durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak der Kalk ausgefällt, aus dem Filtrat durch phosphorsaures Ammoniak oder Phosphorsäure die Magnesia abgeschieden, dann die Flüssigkeit abgedampft und zur

Vertreibung der Ammoniaksalze gegläht. Kali und Natron bleiben nun als phosphorsaure Salze zurück, wenn man nur Salpetersäure angewendet hatte, war aber Salzsäure vorhanden, so wiederholt man zur völligen Vertreibung derselben das Glühen unter Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure 2—3 Mal. Der Glührückstand wird darauf mit einem grossen Ueberschuss von Zinn und Salpetersäure in einen Ballon gebracht und auf solche Weise alle Phosphorsäure entfernt. Im Filtrat werden die Alkalien bestimmt. Der Verf. wägt dieselben im kaustischen oder im kohlen-sauren Zustande und wandelt sie dann in Chlorür oder Sulfat um (!).

5) Ueber einige vom Aceton abstammende Ulminsubstanzen.

Nach E. Hardy (*Compt. rend. t. LVI, p. 874*) zersetzt sich ein Gemenge von Chloroform und Aceton in Gegenwart von Natrium sehr rasch unter Entwicklung einer bedeutenden Menge Gas und Zurücklassung einer braunen unkrystallisirbaren mit Kochsalz gemengten Substanz.

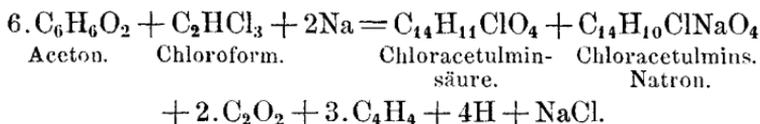
Die Gase enthalten Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd.

Die festen braunen Substanzen sind löslich in Alkohol und scheiden sich daraus beim Abdampfen als schwarze glänzende Masse ab, die in Aether lösliche und unlösliche Körper enthält.

Die in Aether löslichen Substanzen enthalten ausser Nebenproducten einen braunen klebrigen Körper, der sich wie eine chlorirte Säure verhält, die ihren Eigenschaften und ihrer Abstammung wegen *Chloracetulminsäure* genannt werden mag.

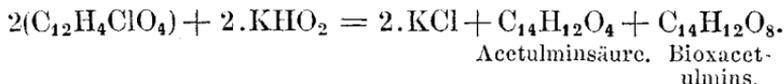
Die in Aether unlöslichen Substanzen geben mit Wasser ausgezogen chloracetulminsaures Natron, während eine in Alkohol lösliche Substanz zurückbleibt, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Chloracetulminsäure hat und damit isomer ist.

Die Reaction kann, abgesehen von secundären Producten, durch die Gleichung ausgedrückt werden:



Die *Chloracetulminsäure* bildet zwei Modificationen, die eine ist in Alkohol und Aether löslich, die andere darin unlöslich. Dieselbe Verschiedenheit zeigt sich auch in ihren Derivaten.

Mit Kali gekocht erleiden diese Säuren die gleiche Umwandlung, sie spalten sich in Acetulminsäure und in Bioxacetulminsäure:



Die Lösung enthält beide Säuren als Natronsalz und Schwefelsäure fällt sie daraus in Form eines voluminösen Niederschlags. Aus diesem zieht Aether unter Gelbfärbung die Acetulminsäure aus, während Alkohol die Bioxacetulminsäure löst. Beide Lösungen geben beim Verdampfen die freien Säuren.

Die *Acetulminsäure* ist ein braunes Pulver und giebt durch Austausch von 1, 2, 3 Aeq. H⁺ gegen Cl, Br, NO₄ folgende Derivate:

Acetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4.$
Chloracetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}_4.$
Bibromacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_4.$
Chloronitroacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}(\text{NO}_4)\text{O}_4.$
Bibromonitroacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}_2(\text{NO}_4)\text{O}_4.$
Bromobinitroacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}(\text{NO}_4)_2\text{O}_4.$

Die *Bioxacetulminsäure* ist einbasisch und giebt folgende Derivate:

Bioxyacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8.$
Silbersalz	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AgO}_8.$
Kalisalz	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{KO}_8.$
Bioxybromacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_8.$
Bioxynitroacetulminsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}(\text{NO}_4)\text{O}_8.$

Kocht man Bioxybromacetulminsäure mit Kalilösung, so entsteht *trioxacetulminsäures* Kali, aus welchem Schwefelsäure die *Trioxacetulminsäure* abscheidet.

