

Ich habe das wohlgereinigte Platindoppelsalz folgenden Analysen unterworfen :

- 1) 0,451 gaben bei dem Glühen 0,167 Platin.
- 2) 0,593 gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,304 Kohlensäure und 0,210 Wasser.
- 3) 0,4545 gaben mit Natronkalk geglüht eine Menge Ammoniak, welche 0,0235 Stickstoff entspricht.
- 4) 0,395 gaben, mittelst glühenden Kalks zersetzt, 0,647 Chlorsilber.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des Propylaminplatinchlorids wohl überein, und geben, auf 100 berechnet:

	Gefunden		Berechnet
C	13,93	C ₆	13,57
H	3,91	H ₁₀	3,77
N	5,10	N	5,28
Cl	40,50	Cl ₃	40,17
Pt	37,02	Pt	37,19.

Weiter gaben 0,328 des Golddoppelsalzes 0,162 Gold oder 49,39 pC.; die Rechnung verlangt 49,62.

Das Propylamin existirt also fertig gebildet in einer lebenden Pflanze gleichzeitig mit Ammoniak, und ich halte dies dadurch für bewiesen, dafs es sich so leicht bei der Destillation von *Chenopodium vulvaria* mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron entwickelt. Seine Gegenwart in dieser Pflanze coincidirt mit der einer grofsen Menge einer Protein-substanz, welche durch Erwärmen coagulirbar ist.

Ueber die Einwirkung der Rothglühhitze auf Alkohol und Essigsäure; von *M. Berthelot* *).

Werden organische Substanzen von hohem Atomgewicht der Rothglühhitze unterworfen, so entstehen zweierlei Producte; die

*) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 295.

einen sind je nach der Art der zersetzten Substanz besondere, die andern der Zersetzung der Mehrzahl dieser Substanzen gemeinsam. Die letztern finden sich vorzugsweise reichlich in dem Steinkohlentheer; dahin gehören Naphtalin, Benzol, Phensäure u. a.; sie sind begleitet von Essigsäure und von Kohlenwasserstoffen, welche mit dem überzeugenden Gas isomer sind oder nicht. Diese bei hoher Temperatur gebildeten Körper treten im Allgemeinen auf, wenn zusammengesetztere Substanzen durch Hitze zersetzt werden. Ich hielt es für wichtig, sie auch in den Zersetzungsproducten zu suchen, welche die Dämpfe von Substanzen mit einfacheren Formeln und weniger hohem Atomgewicht bei der Rothglühhitze geben. Diese Untersuchung bietet dann ein besonderes Interesse dar; in der That sind die Formeln jener Zersetzungsproducte complicirter und ihr Atomgewicht höher; es ist also nach meiner Ansicht von Interesse, festzustellen, ob eben solche Zersetzungsproducte durch Erhitzung einfacherer Substanzen gebildet werden. Ihre Bildung ließe sich dann nicht nach einem einfachen Zersetzungsschema erklären.

Ich habe zu dieser Untersuchung den Alkohol und die Essigsäure gewählt.

Die Bildung von Naphtalin bei dieser Zersetzung des Alkohols wurde in bestimmter Weise durch Saussure angezeigt, nachdem schon Priestley und Vauquelin etwas davon wahrgenommen hatten; auch Thénard beschäftigte sich mit der Untersuchung des krystallinischen Körpers, welcher so aus dem Alkohol entsteht. Reichenbach bezeichnete zuerst den unter diesen Umständen erhaltenen Körper als identisch mit Naphtalin; Regnault bemerkte gleichfalls die Bildung desselben bei der Zersetzung der Flüssigkeit der holländischen Chemiker durch Kalk.

I. Zersetzung des Alkohols.

Ich liefs etwa 150 Grm. 40grädigen Alkohols durch ein Porcellanrohr streichen, welches mit Bimsstein angefüllt und in

einer Länge von 4 bis 5 Decimeter lebhaft rothglühend war. Die Producte wurden durch eine Reihe erkalteter Flaschen geleitet. Die eine der letztern enthielt rauchende Salpetersäure und war so vorgerichtet, dafs die salpetrigen Dämpfe mit den Korken nicht in Berührung kommen konnten; die andern enthielten Wasser und verschiedene Reagentien.

Nach beendigter Operation stellte ich die Bildung folgender Körper fest :

1) *Naphtalin*. — In der zweiten erkalteten Flasche hatten sich dünne farblose Blättchen abgesetzt, welche bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Röhre flüchtig waren; sie zeigten in hohem Grade den Geruch des Naphtalins und schmolzen zwischen 75 und 80. Diese Kennzeichen lassen, wie es mir scheint, keinen Zweifel an der Bildung von Naphtalin, welche übrigens schon früher festgestellt war.

2) *Benzol*. — Die Salpetersäure war grün geworden und gab mit Wasser einen Niederschlag; sie roch, wie auch die fünf oder sechs folgenden Flaschen, stark nach bitterm Mandeln; dieser Geruch ist bekanntlich der des Nitrobenzols.

Wenn die Gegenwart von diesem die Ursache des Geruchs ist, so mufs man Anilin aus dem erstern darstellen können. Folgenderweise verfuhr ich bei der Darstellung und Aufsuchung dieser Base : Die Säure wurde mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, in etwas Aether gelöst und die Lösung im Wasserbad verdunstet. Ich erhielt so ein Gemenge eines krystallinischen festen Körpers und einer röthlichen Flüssigkeit, welche stark nach bitterm Mandeln roch. Das Gemenge wurde in etwas Alkohol gelöst, und nach Hofmann's Verfahren ein Stückchen Zink und etwas Salzsäure zugesetzt. Der Wasserstoff soll bekanntlich im Entstehungszustand auf die Nitroverbindungen reducirend einwirken und sie zu den correspondirenden Basen umwandeln. Nach Beendigung der Gasentwicklung war die

Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt; ich verdünnte sie mit Wasser und setzte etwas Ammoniak bis zur Fällung von Zinkoxyd zu. Das Filtrat war fast farblos und roch nach Anilin; schwach angesäuert zeigte es auf Zusatz von Chlorkalk die charakteristische violette Färbung des Anilins.

Diese Thatsachen, nämlich der Geruch und die Kennzeichen des Nitrobenzols und die Darstellung von Anilin, thun dar, daß Benzol sich unter den Zersetzungsproducten des Alkohols befindet.

Der feste Körper, welcher das Nitrobenzol begleitet, scheint Nitronaphtalin zu seyn; um dieses zu beweisen, genügt es, Naphtalidam daraus darzustellen. Zu diesem Ende behandelt man einen Theil der alkoholischen Lösung der Nitroverbindungen bei Siedehitze mit Schwefelammonium, bis sich Schwefel abscheidet. Nach dem Filtriren und Sättigen mit einer Säure zeigt sich der Geruch des Naphtalidams. Der andere Theil der alkoholischen Lösung, auf welchen Wasserstoff im Entstehungszustand einwirkte, zeigte übrigens nach dieser Behandlung den Dichroismus, welcher den verdünnten Lösungen dieser Base eigenthümlich ist. Die dunkle Färbung, welche die Flüssigkeit annahm, scheint durch diesen an der Luft sich so leicht verändernden Körper hervorgebracht worden zu seyn; die Entfärbung beruhte ohne Zweifel darauf, daß durch den Zusatz von Wasser und dann von Ammoniak die größte Menge desselben niederschlagen wurde.

Es liegt ein neuer Beweis für das Auftreten des Naphtalins in diesen verschiedenen Thatsachen (Geruch, Dichroismus und Färbung, wie sie den Lösungen von Naphtalidam eigenthümlich sind; Gegenwart eines festen Körpers unter den Nitroverbindungen).

3) *Phensäure*. — Das in den ersten Flaschen abgeschiedene Naphtalin war mit einem bräunlichen Oel verunreinigt und meistens von einer erheblichen Menge wässriger Flüssigkeit begleitet. Diese Flüssigkeit wurde abgossen, und das Naph-

talın sammt dem anhängenden Oel in Aether gelöst. Bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung in einer Schale verschwand das Naphtalin vollständig. Das zurückbleibende Oel wurde in Aether gelöst und die Lösung im Wasserbad verdunstet, nach Zusatz eines sehr kleinen Stückchens Natron. Dieser Zusatz geschah, um die Phensäure zu fixiren. Ich behandelte den Rückstand mit rauchender Salpetersäure, um die Phensäure in Pikrinsäure umzuwandeln. Nach dem Abdampfen zur Trockne setzte ich etwas Wasser zu, liefs sieden und filtrirte. Die so erhaltene, noch saure Flüssigkeit besafs einen bitteren Geschmack und gab mit salpetersaurem Kali einen krystallinischen gelben Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich war und dessen Menge auf Zusatz von Alkohol sich vermehrte; es war pikrinsaures Kali.

Weiter wirkte die aus den Flaschen abgegossene wässerige Flüssigkeit auf die Haut austrocknend ein; sie schien mit einem durch Salzsäure befeuchteten und dann getrockneten Fichtenspan eine, vielleicht etwas zweifelhafte, bläuliche Färbung zu geben; dieselbe Flüssigkeit gab mit Salpetersäure Pikrinsäure; diefs sind drei der Phensäure eigenthümliche Reactionen.

Es existirt also nach diesen Versuchen unter den Zersetzungsproducten, welche der Alkohol durch Erhitzung giebt, ein flüchtiges Oel, welches eben so flüchtig ist als das von ihm stets begleitete Naphtalin, welches ferner in Aether und in Wasser löslich ist, die Epidermis angreift, durch Natron zurückgehalten wird, mit Salpetersäure Pikrinsäure bildet. Diese drei Kennzeichen scheinen mir die Anwesenheit der Phensäure anzuzeigen.

4) *Essigsäure (?) und Aldehyd.* — Das Wasser in der ersten Flasche ist stark sauer, ohne Zweifel durch Essigsäure. Nach Zusatz eines Ueberschusses von Alkali bildet es an der Luft ein nach gebranntem Zucker riechendes Harz; das bei der Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit zuerst Ueber-

gehende giebt bei Behandlung mit siedender Salpetersäure Essigsäure; diese beiden Kennzeichen gehören dem Aldehyd zu. Außerdem scheint ein starker Geruch nach Aldehyd an der Mündung des Porcellanrohrs anzuzeigen, daß das Aldehyd eines der ersten Producte der Zersetzung ist.

5) *Verschiedene Substanzen.* — Noch andere, weniger bekannte Körper entstehen bei dieser Zersetzung.

a. Die letzten, ganz mit Kohle bedeckten Stücke Binsstein und der gekrümmte Vorstofs, welcher an die Porcellanröhre befestigt ist, halten einen gelblichen Körper zurück. Dieser ist löslich in Aether; die Lösung ist gelblich, mit einem bläulichen Schein im reflectirten Licht. Diese Eigenschaften finden sich auch an dem, was bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergeht.

b. Bei der Behandlung des dem Naphtalin anhängenden Oels (der Phensäure) mit Salpetersäure bildet sich ein braunrother, in Wasser unlöslicher, deutlich nach Moschus riechender Körper; ähnlich riechende Substanzen (künstlicher Moschus) wurden erhalten durch Behandlung des Bernsteinöls und anderer empyreumatischer Oele mit Salpetersäure.

c. In einer Kalilösung, welche sich noch vor der Salpetersäure in einer Verdichtungsflasche befand, setzte sich eine erhebliche Menge (mehr als 1 Gramm) einer röthlich-gelben, übel und gleichsam knoblauchartig riechenden Substanz ab. Ich habe diesen Geruch an den im Holzgeist enthaltenen Oelen wiedergefunden. Diese Substanz scheint ein Gemenge zweier Körper zu seyn, deren einer flüssig ist. Mit Salpetersäure giebt sie eine nicht flüchtige, geruchlose, krystallinische Nitrossubstanz, welche bei 60° unvollständig schmilzt, was gleichfalls ein Gemenge anzeigt.

6) *Gase.* — Die bei dieser Zersetzung hervorgebrachten Gase riechen stark wie Fischlake; in ihnen ist eine feste Substanz von weißer, gegen das Ende der Operation von gelber

Farbe suspendirt. Diese Gase bilden ein Gemenge, dessen Zusammensetzung in den verschiedenen Zeiten während der Dauer eines Versuchs nahe gleich ist. Sie bestehen etwa zu einem Drittheil aus ölerzeugendem Gas, etwas Wasserstoff und Kohlenoxyd, und wahrscheinlich Sumpfgas. Um die Gegenwart der beiden ersteren Gase nachzuweisen, braucht man nur das Gasgemenge im diffusen Licht mit Chlor zu übersättigen und es dann dem directen Sonnenlicht auszusetzen; man operirt dabei über Salzwasser. Das Kohlenoxyd scheint das einzige verbrennliche Gas zu seyn, welches sich hierbei nicht verändert. In der That konnte ich die Löslichkeit des Rückstands in ammoniakalischem Kupferchlorür constatiren, und ich habe nicht gefunden, dafs sich bei der Einwirkung des Chlors Kohlensäure gebildet habe. Bei dieser Einwirkung bildet sich hingegen eine grofse Menge Anderthalb-Kohlenstoff, was das ölerzeugende Gas characterisirt.

Dieses sind die Substanzen, welche ich bei dieser Zersetzung beobachten konnte. Die relative Menge für jede derselben zu bestimmen, ist eine Aufgabe, welche ich nicht zu lösen wüfste. Obgleich ich vierzehn Waschflaschen anwendete, deren mehrere erkaltet waren oder verschiedene Reagentien enthielten, hatte doch das sich entwickelnde Gas ein Ansehen wie Rauch. In Flaschen aufgefangen, setzt es erst nach mehreren Minuten die feste Substanz ab, welche darin suspendirt war.

II. Zersetzung der Essigsäure.

Ich brachte 330 Gramm krystallisirtes essigsäures Bleioxyd in eine Retorte, und nach Zusatz einer hinreichenden Menge Schwefelsäure destillirte ich im Sandbad bis zu anfangender Schwärzung der Masse. Hierbei geht der gröfste Theil der Essigsäure unverändert durch das Porcellanrohr. Diese Thatsache ist schon von Trommsdorf bemerkt worden.

1) *Naphtalin* condensirte sich nur in einer erkalteten Uförmigen Röhre, welche an dem Ende des Apparats angebracht war; sein Aussehen und sein Geruch ließen es nicht verkennen.

2) Es ist durch ein bräunliches Oel verunreinigt, welches bei gleicher Behandlung, wie die des entsprechenden aus Alkohol entstehenden Körpers war, Spuren von pikrinsaurem Kali gab (einen gelben bitteren Niederschlag, welchen das salpetersaure Kali in einer schwach angesäuerten Lösung hervorbrachte). Diese Kennzeichen weisen auf *Phensäure*. Man findet sie auch in kleiner Menge in der Flüssigkeit, welche sich in den zwei ersten Flaschen condensirt.

3) *Benzol*. — Die in dem Condensationsapparat enthaltene Salpetersäure giebt mit Wasser einen Niederschlag, welcher, auf einem Filter gesammelt, deutlich nach bitteren Mandeln riecht. Die charakteristische Färbung des Anilins liefs sich, obwohl wenig deutlich, hervorbringen. Es hatte sich also Benzol gebildet.

Das Nitronaphtalin scheint auch hier das Nitrobenzol zu begleiten, denn die alkoholische Lösung der Nitroverbindungen wurde bei ähnlicher Behandlung mit Zink, wie dies für die Zersetzungsproducte des Alkohols angegeben wurde, stark gefärbt, und nach dem Entfärben durch Wasser und Ammoniak besafs sie den Dichroismus, welcher verdünnten naphtalidamhaltigen Flüssigkeiten eigenthümlich ist.

4) *Aceton*. — Die in den beiden ersten Flaschen enthaltene Flüssigkeit, welche hauptsächlich Essigsäure enthielt, wurde im Wasserbade destillirt. Das Destillat wurde mit kohlsaurem Natron neutralisirt und abermals der Destillation im Wasserbad unterworfen. Sie gab einige Gramm einer Flüssigkeit, welche mir Aceton zu seyn schien. Die Bildung dieser Substanz unter diesen Umständen ist übrigens bereits durch Pelouze und Liebig festgestellt worden. Diese Flüssigkeit enthält keine

Spur Benzol, aber die Behandlung mit Salpetersäure bringt einen deutlichen Geruch nach Moschus hervor.

5) *Verschiedene Substanzen.*

a. Der Vorstofs und das Ende der Porcellanröhre enthalten eine gelblich-weiße feste Substanz, deren ätherische Lösung mir keinen Dichroismus zu besitzen schien.

b. Das oben besprochene, moschusartig riechende Product, u. s. w.

6) Die Gase besitzen denselben Geruch, wie die bei Zersetzung des Alkohols sich bildenden, aber der Geruch ist hier deutlicher empyreumatisch; sie enthalten Kohlensäure.

Die Schwierigkeiten, die in einem Gasstrom verflüchtigten Substanzen zu verdichten, zeigen sich hier durch eine sonderbare Thatsache: die Essigsäure findet sich bis in die Flüssigkeit, welche mit dem Naphtalin in der Uförmig gebogenen Röhre condensirt wird; sie ging aber durch eine erkaltete Flasche, und durch sieben Waschflaschen, deren eine mit Kali gefüllt war; die Flüssigkeit in der letztern war noch nach Beendigung des Versuchs stark alkalisch.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dafs Substanzen von nicht hohem Atomgewicht, wie Alkohol und Essigsäure, bei Zersetzung in einer rothglühenden Röhre dieselben Kohlenwasserstoffe und dieselben durch die Hitze so unveränderlichen Producte bilden, welche durch trockne Destillation zusammengesetzterer Substanzen, der Steinkohlen, der fetten Oele u. a. entstehen. Diese Producte scheinen sich also stets und wesentlich bei der Zersetzung stickstoffreier organischer Substanzen durch Rothglühhitze zu bilden, und zwar in Folge einer eigenthümlichen Verwandtschaft, einer besonderen Zusammenlagerung der Molekule. Die Formeln derselben scheinen übrigens aus denen der zersetzten Substanzen keineswegs nach einem einfachen Gesetz ableitbar zu seyn. Ihr Auftreten schließt indess nicht ein, dafs diese Zersetzungen in allen Fällen ganz auf einerlei Art vor sich

gehen; so zeigt die Zersetzung der Essigsäure einen ganz andern Character als die des Alkohols. Jene Zersetzungsproducte sind wesentlich, aber keineswegs stets vorherrschend.

Der Versuch mit der Essigsäure führt noch zu einer eigenthümlichen Schlusfolgerung, nämlich dafs die Synthese des Naphthalins, des Benzols und wahrscheinlich auch der Phensäure, die Darstellung derselben aus ihren Elementen, als eine vollendete Thatsache zu betrachten ist. In der That erhält man dieselben aus der Essigsäure. Nun aber gelingt die Synthese der Essigsäure nach verschiedenen Verfahrungsweisen; ich erinnere nur (und dieses Verfahren scheint experimental bis zum Ende durchgeführt zu seyn) an die Mittel, durch welche Kolbe von dem Schwefelkohlenstoff zum Chlorkohlenstoff und von diesem zur Chloressigsäure übergeht. Man weifs, dafs die letztere durch Melsens mittelst Behandlung mit Kaliumamalgam in Essigsäure übergeführt wurde.

Indirecte Methode, Talkerde und Alkalien nebeneinander zu bestimmen;

von Dr. K. List.

Um die weitläufigen Operationen zu vermeiden, welche eine wirkliche Trennung von Talkerde, Kali und Natron erfordert, namentlich wenn sie nicht als reine Chlorüre miteinander gemischt sind, habe ich versucht, sie auf indirectem Wege nebeneinander zu bestimmen. Im Folgenden werde ich das Verfahren, das sich mir hierzu als practisch bewährt hat, in dem complicirtesten Falle beschreiben, wie ihn die Analyse eines durch Flußsäure aufgeschlossenen Silicates bietet.