

zweite aber durch Amidophenyl substituirt enthält, wie in der Amidophenylschwefelsäure: $\text{HO} \cdot [\text{S}_2\text{O}_4] \cdot \left\{ \left(\text{C}_{12} \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N} \\ \text{O} \end{array} \right) \right\}$, über-

wiegt noch schwach der saure Character. Bei anderen analog zusammengesetzten Verbindungen mit schwächerem Säureradical, z. B. in der Amidophenylkohlsäure (Amidobenzoë-

säure): $\text{HO} \cdot [\text{C}_2\text{O}_2] \cdot \left\{ \left(\text{C}_{12} \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N} \\ \text{O} \end{array} \right) \right\}$, halten sich die sauren und

basischen Eigenschaften das Gleichgewicht. Letztere ist den starken Basen gegenüber eine Säure, den Säuren gegenüber eine Basis.

Jenes Amido- und Diamidosulfobenzid lassen sich allerdings auch noch anders formuliren und zwar als Monoamine und Diamine darstellen, allein ihre Bildungsweise und gerade ihre Aehnlichkeit mit den Amidosäuren scheinen mir dieser Auffassung entschieden zu widersprechen.

XII. Vermischte Notizen.

1) Ueber die Zerlegung der Kohlensäure durch glühendes metallisches Kupfer.

Vor einiger Zeit theilte Limpricht die Beobachtung mit, daß die Kohlensäure von glühendem metallischem Kupfer zu Kohlenoxyd reducirt werde. Bei der Wichtigkeit der Sache für die organische Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen wiederholte Lautemann jene Versuche und fand*), daß blanke

*) Diese Annalen CIX, 301.

Kupferdrehspähne diese Eigenschaft nicht besitzen, daß aber schwammiges, durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd mittelst Wasserstoff dargestelltes Kupfer die Kohlensäure zerlegt. Derselbe glaubte hieraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß es die poröse Beschaffenheit des eine große Oberfläche darbietenden schwammigen Kupfers sei, welche die Zersetzung der Kohlensäure begünstige. — Andererseits fand Perrot*), daß nur das unreine, etwas Eisen oder Zink enthaltende, nicht aber reines Kupfer fähig sei, die Kohlensäure bei Glühhitze zu Kohlenoxyd zu reduciren. — Lautemann hat sich hierdurch veranlaßt gesehen, seine früheren Versuche wieder aufzunehmen, und Folgendes beobachtet.

Wird reines metallisches Kupfer (aus Kupfervitriollösung durch Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne und Schmelzen des Rückstandes mit kohlensaurem Natron gewonnen) in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand stark geglüht, so hat man reines körniges Kupferoxyd, welches beim Erhitzen im Wasserstoff ein fein zertheiltes, schwammiges Kupfer liefert. Dasselbe wurde vor dem Versuche ein paar Stunden lang im Wasserbade erwärmt, um allen adhärirenden Wasserstoff auszutreiben, und dann, wie bei den früheren Versuchen, in einem langsamen Strom von Kohlensäure geglüht. Es fand *keine Zersetzung* der Kohlensäure statt, woraus folgt, daß dieselbe, wo sie eintritt, nicht bloß durch die poröse Beschaffenheit, sondern durch die Unreinigkeiten des Kupfers veranlaßt wird. Das zu den früheren Versuchen von Lautemann benutzte schwammige Kupfer, welches die Zerlegung der Kohlensäure bewirkte, war aus gewöhnlichem Kupferhammerschlag durch Oxydirung

*) Diese Annalen CIX, 304.

mit Salpetersäure und Reduction der geglähten Masse mit Wasserstoff bereitet.

2) *Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure.*

Wenn man annimmt, daß in der dreibasischen Phosphorsäure drei Atome, in der einbasischen ein Atom Sauerstoff mit den beiden Radicalen (PO_2) und (PO_4) verbunden sind, so liegt es nahe, zu vermuthen, daß in derselben Weise, wie jene ihre drei extraradicalen Sauerstoffatome gegen drei Atome Chlor vertauschen kann, auch die einbasische Phosphorsäure ein zugehörendes Oxychlorid von der Zusammensetzung: $(\text{PO}_4)\text{Cl}$ geben möchte. In dieser Absicht hat Lautemann frisch bereitete wasserfreie Phosphorsäure mit geschmolzenem, hernach rasch fein gepulvertem Chlornatrium in einer Retorte über Kohlenfeuer erhitzt. Die Zersetzung erfolgt jedoch nicht, wie vermuthet war, nach der Gleichung: $\text{NaCl} + 2 (\text{PO}_4)\text{O} = (\text{PO}_4)\text{Cl} + \text{NaO} \cdot (\text{PO}_4)\text{O}$, sondern es destillirt gewöhnliches Phosphoroxychlorid $(\text{PO}_2)\text{Cl}_3$ mit 110°C . Siedetemperatur über. Die einbasische Phosphorsäure scheint demnach bei jener Reaction eine Umlagerung der elementaren Bestandtheile zu erleiden und sich im Augenblicke der Zersetzung in dreibasische Phosphorsäure zu verwandeln.

Lautemann hat bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, daß die wasserfreie Phosphorsäure ziemlich leicht flüchtig ist, und nicht, wie Davy angegeben hat, erst bei einer der Weißglühhitze nahe liegenden Temperatur, sondern schon beim Erhitzen durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe in einem Reagensröhrchen vollständig sublimirt, mit Ausnahme desjenigen kleinen Theils, welcher mit den Bestandtheilen des Glases in Verbindung geht.

3) *Darstellung von Jodäthyl.*

Folgende ist nach Lautemann's Versuchen die kürzeste und ergiebigste Methode zur Darstellung von Jodäthyl.

Man übergießt in einer geräumigen tubulirten Retorte 500 Grm. Jod mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten oder 95grädigen Alkohols, taucht die Retorte in einen Eimer mit kaltem Wasser und trägt durch den Tubulus nach und nach kleine, zuvor in Alkohol abgewaschene Stückchen Phosphor ein. Die ersten Stückchen bewirken eine sehr heftige Reaction und starke Wärmeentwicklung, weshalb sie besonders klein sein müssen. Hat man auf diese Weise nach und nach einige Gramme Phosphor eingetragen, so erfolgt auf weiteren Zusatz desselben verhältnißmäßig nur noch geringe Wärmeentwicklung und man kann dann den Rest von im Ganzen etwa 50 Grm. Phosphor ziemlich rasch einbringen.

Man verbindet die Retorte sogleich mit einem kaltes Wasser enthaltenden Kühlapparat und destillirt über freiem Feuer so lange, bis das Destillat durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Das gesammte Destillat wird nun zuerst mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser geschüttelt, das ausgeschiedene Jodäthyl unter Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Auf diese Weise wurden von 500 Grm. Jod bei verschiedenen Versuchen 562 bis 574 Grm. Jodäthyl erhalten. Der Rechnung nach hätten 614 Grm. gewonnen werden müssen. Die Ausbeute beträgt demnach 91 bis 93 pC.

Die obigen Gewichtsmengen von Jod und Phosphor (500 Grm. Jod und 50 Grm. Phosphor) entsprechen ungefähr dem Verhältniß von 3 At. Jod auf 1 At. Phosphor. In dem braunen Rückstand, welcher nach beendeter Destillation in der Retorte bleibt, konnte durch rauchende Salpetersäure kein Jod mehr entdeckt werden.

4) *Darstellung der Milchsäure.*

Die von Bensch gegebene Vorschrift *) zur Darstellung von Milchsäure leidet an verschiedenen Uebelständen. Man soll nach derselben den durch Gährung des Zuckers erhaltenen rohen milchsauren Kalk durch wiederholtes Behandeln mit Wasser und starkes Pressen reinigen und dann je ein Pfund mit $3\frac{1}{2}$ Unze Schwefelsäure zersetzen. Hierbei wird man es selten so treffen, daß die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure das Kalksalz genau zersetzt. Entweder wird freie Schwefelsäure oder unzersetzter milchsaurer Kalk in der Lösung enthalten sein. Im ersten Falle bildet sich bei nachheriger Neutralisation mit Zinkoxyd schwefelsaures Zink, wovon durch wiederholte Krystallisationen das milchsaure Zink nur unvollständig befreit wird. Außerdem sind auch diese öfteren Krystallisationen, besonders wenn man mit großen Mengen arbeitet, ungemein lästig und zeitraubend. Ist aber das Zinksalz schwefelsäurehaltig, so geht natürlich auch Schwefelsäure mit in die Milchsäure über. — Im anderen Falle bleibt ihr leicht milchsaurer Kalk beigemengt.

Nach Lautemann's Versuchen erhält man reine Milchsäure viel leichter, wenn man mit Beibehaltung der von Bensch vorgeschriebenen Mengenverhältnisse von Zucker, Weinsäure, Milch und Käse, statt der Schlemmkreide eine äquivalente Menge Zinkoxyd (käufliches Zinkweiss) nimmt und der Mischung ungefähr $\frac{1}{3}$ Wasser mehr zufügt, als dort vorgeschrieben ist. Die Temperatur der gährenden Mischung muß möglichst constant 40 bis 45° C. betragen und die Mischung selbst häufig umgerührt werden. Unter diesen Verhältnissen geht die Gährung eben so rasch vor sich, wie bei

*) Diese Annalen LXI, 175.

Anwendung von kohlensaurem Kalk; nach 8 bis 10 Tagen ist die Innenwand des Gefäßes mit schönen weißen Krystallkrusten von milchsaurem Zink bekleidet und der süße Geschmack ist vollständig verschwunden.

Man bringt dann den ganzen Inhalt des Gefäßes in einen kupfernen Kessel, erhitzt zum Sieden und filtrirt durch einen Spitzbeutel. Die filtrirte Flüssigkeit wird gleich weiter eingedampft, nochmals heiß filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Durch einmaliges Umkrystallisiren des in Menge ausgeschiedenen milchsauren Zinks erhält man das Salz blendend weiß und hinreichend rein zur Darstellung der chemisch-reinen Milchsäure.

Man löst es zu diesem Zwecke in siedendem Wasser auf, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff aus und dampft die vom Schwefelzink abfiltrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade ein. Bei einer gewissen Concentration gesteht dieselbe vollständig zu einer breiigen Masse durch ausgeschiedenen Mannit, welcher dem Zinksalz immer beigemischt bleibt, und wie es scheint durch Umkrystallisiren trotz seiner größeren Löslichkeit nicht davon getrennt werden kann. — Um den Mannit aus der Milchsäure zu entfernen, löst man jene Masse in der möglichst geringen Menge Wasser und schüttelt diese wässrige Lösung mit einer hinreichenden Menge Aether. Letzterer nimmt daraus dann nur die Milchsäure auf, die bei nachherigem Verdunsten des Aethers rein zurückbleibt. Wollte man das breiige Gemenge von Milchsäure und Mannit direct, ohne vorherigen Zusatz von Wasser, mit Aether ausziehen, so würde man eine unreine Milchsäure erhalten, da unter diesen Umständen Mannit mit aufgenommen wird.

5) *Electrolytische Beobachtungen.*

Leitet man einen durch vier Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom durch eine gesättigte wässrige Lösung von bernsteinsaurem Natron mit Anwendung von Platinplatten als Electroden, so entweicht am $+$ Pol an der Stelle des Sauerstoffs ein Gemenge von Kohlensäure und eines brennbaren Gases, welches sich durch die eudiometrische Analyse und seine sonstigen Eigenschaften als reines *Methyloxyd* erwies.

Wird auf gleiche Weise eine concentrirte wässrige Lösung von milchsaurem Kali der oxydirenden Wirkung des galvanischen Stroms unterworfen, so zerfällt die Milchsäure, wie durch andere Oxydationsmittel, in Kohlensäure und Aldehyd.

H. Kolbe.

Marburg, den 18. September 1859.

Ueber das Aequivalentgewicht des Lithiums; nach *J. W. Mallet**).

Das Aequivalentgewicht des Lithiums hatte Mallet früher**) durch die Bestimmung des Chlorgehalts im Chlorlithium zu 6,95 bestimmt. L. Troost***) hatte dann aus

*) Im Ausz. aus Sill. Am. J. [2] XXVIII, 349.

**) Diese Annalen CI, 370.

***) Ann. ch. phys. [3] LI, 108.