

Knochen durch feuchten Dampf bildete sich viel Leim durch das condensirte Wasser. Dieser Übelstand liess sich erst vermeiden, als der das Benzin verdrängende Dampf durch einen Dampfmantel, in welchen Anilindampf (in der Praxis Dampf von höherem Druck) geleitet wurde, überhitzt resp. getrocknet worden war. Wie bekannt, zielen die verschiedensten Constructionen dahin, die eben beschriebene Wirkung zu erreichen.

Ein drittes Beispiel möge die Durchführung einer neuen technischen Idee durch derartige Experimente illustriren. Generatorgase werden bekanntlich in letzter Zeit immer häufiger wegen des hohen Nutzeffectes der Gasmotoren zu Motorzwecken verwandt. Der Theergehalt des gewöhnlichen Generatorgases ist eine für diese Zwecke äusserst unbequeme Zugabe. Eine hier am Orte (in Riga) entstandene Idee eines theerfreien Gasgenerators wurde im chem.-technischen Laboratorium geprüft und ein Studirender mit dieser Aufgabe betraut. Der Generator wurde nach Art der in der „Chemischen Industrie“ 1899 in No. 19 von mir beschriebenen Apparate construirt und das erhaltene Gas auf seinen Theergehalt hin und ausserdem gasanalytisch im Fischer'schen Apparate für Generatorgasuntersuchung untersucht. Zuerst wurde CO-armes und CO₂-reiches Gas erhalten; weder Änderung der Korngrösse des Brennstoffs, noch der Schichthöhe desselben hatten Erfolg, bis ein Ersatz des anfänglich als Wärmeschutz gewählten Sandes durch Kieselguhr und Asbest endlich den CO-Gehalt sofort hinaufgehen liess; augenscheinlich war infolge von Verlusten durch Wärmeabstrahlung die für die Reduction des CO₂ zu CO erforderliche hohe Temperatur im Generator nicht erreicht worden. Die oben erwähnte Idee liess sich auch in der That durchführen, in dem wenig Theer enthaltendes Gas aus Torf und auch aus Steinkohle erhalten wurde. Auch hier griffen wieder die verschiedenen Beobachtungen direct in die Praxis herüber.

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um einem Jeden die Möglichkeit zur Bildung eines Urtheils zu geben.

Ich brauche wohl nicht besonders zu beweisen, dass während dieser Versuche ein reger Meinungs- und Gedankenaustausch zwischen Lehrer und Schüler stattfand (es sammelte sich gewöhnlich eine Anzahl von Interessenten an, die sich lebhaft am Meinungsaustausch betheiligten) und dass man sich oft an die Fabrikpraxis um Aufklärung wenden musste.

Auf einen Umstand muss hier noch besonders hingewiesen werden, dass nämlich

der betr. Lehrer selbst mit der Praxis der betr. Industrien vertraut sein muss, damit der Versuch nicht bald auf eine schiefe Bahn oder gar ins Stocken geräth; ein Beweis dafür, dass solche Versuche wirklich den Geist der Praxis in sich tragen.

Dass die technische Analyse im Anschluss an solche Versuche auch an Leben gewinnen muss, ist wohl selbstverständlich.

Derartige Versuche, so folgerte ich, müssten dem Studirenden die chemische Technologie beleben, sie ihm vertrauter machen und seinem Verständnisse näher bringen; ich begann daher vor einigen Jahren das in solchen Versuchen gesammelte Material zusammenzutragen, um später vielleicht einmal daraus ein „Chemisch-technisches Practicum“, wie es an technischen Hochschulen gebraucht werden könnte, herauszuschälen.

Dass auf diese Weise der einzige richtige Weg eingeschlagen worden ist, soll durchaus nicht behauptet werden, der Zweck dieser Zeilen soll vielmehr der folgende sein:

Nachdem von H. Ost die Reformbedürftigkeit der chemischen Technologie zur Discussion gestellt worden ist, für die Discussion der mit ihr unzertrennlichen praktischen Übungen einen greifbaren Anhaltspunkt zu geben.

Zur Kenntniss der Millon'schen Reaction.

Von Wilhelm Vaubel.

Trotzdem die Millon'sche Reaction schon seit langer Zeit in Gebrauch ist, ist das Wesen derselben noch nicht aufgeklärt. Da immerhin die Kenntniss des chemischen Vorgangs, der hierbei stattfindet, von erheblichem Interesse ist, habe ich denselben einem näheren Studium unterzogen und dabei bemerkenswerthe Resultate erhalten.

Bekanntlich tritt die Millon'sche Reaction bei Phenolkörpern und den sich davon ableitenden Verbindungen wie Eiweisskörpern etc. auf. Sie besteht in der Bildung einer Rothfärbung oder der Ausscheidung eines rothen Niederschlages, wenn man das Millon'sche Reagens zu einer Lösung des betreffenden Körpers zufügt und unter Umständen etwas erwärmt.

Das Millon'sche Reagens wird erhalten durch Eintragen von Quecksilber in eine zur Bildung von Mercurosalz genügende Menge Salpetersäure. Man löst demgemäss 1 Th. metallischen Quecksilbers in 1 Th. kalter rauchender Salpetersäure oder in 1 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, wobei man zuletzt etwas erwärmt und dann das Ganze

mit 2 Thln. destillirten Wassers verdünnt. Das Millon'sche Reagens enthält also neben etwas Salpetersäure in der Hauptsache Mercuronitrat und Stickoxyd. Vielleicht ist auch ein Theil des Stickoxyds durch den Luftsauerstoff in Stickdioxid übergegangen. Jedenfalls ist aber, um diese Gase nicht zu verlieren, die für das Eintreten der Reaction unbedingt erforderlich sind, ein starkes Erwärmen bei der Darstellung zu vermeiden.

Zum Zustandekommen der Millon'schen Reaction sind also anscheinend hauptsächlich Stickoxyd und Mercuronitrat erforderlich. Wie bereits Salkowski¹⁾ gefunden hat, ist das Vorhandensein von Salzsäure oder Chloriden für das Auftreten der Rothfärbung nicht günstig. Ebenso ist auch anscheinend Alkohol zu vermeiden; dagegen ist die Anwendung von essigsauren Lösungen für das Zustandekommen der Reaction ohne Belang.

Um ein sicheres Urtheil zu gewinnen, bei welchen Phenolderivaten die Millon'sche Reaction noch eintritt, haben F. Blum und Verfasser²⁾ dieser Arbeit bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über Halogeneiweisskörper, diese Frage eingehend studirt. Für Tyrosin ist bereits bekannt, dass dasselbe eine ausgesprochene Millon'sche Reaction zeigt. Das Gleiche konnten wir für alle von uns untersuchten p-substituirten Verbindungen feststellen. Ebenso verhindert das Vorhandensein eines Substituenten in o-Stellung das Auftreten der Millon'schen Reaction noch nicht; wohl aber geben die o-substituirten Phenole dieselbe nicht mehr. Auch in m-Stellung einmal substituirte Körper geben noch die Reaction, hingegen thun dies di-m-substituirte Verbindungen nicht mehr.

Die von uns untersuchten Körper waren folgende:

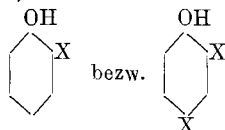
Positive Millon'sche Reaction zeigen:

a) solche, die der Formel



entsprechen, und zwar sind dieses Tyrosin, p-Diphenol, Phenolphthalein, Hydrochinon.

b) solche, die der Formel

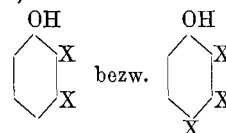


¹⁾ Ztschr. f. phys. Chemie **12**, 395.

²⁾ Journ. prakt. Chemie **57**, 387 u. f., 1898. Vgl. auch O. Nasse. Hallesche naturf. Ges. 1878, April. P. C. Plugge. Arch. d. Pharm. **228**, 1890.

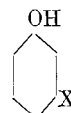
entsprechen, wie Brenzcatechin, Guajacol, p-Nitrosalicylsäure.

c) solche, die der Formel



entsprechen, wie α - und β -Naphtol, 1.4 Brom und Chlor- α -Naphtol und 1 Brom- β -Naphtol.

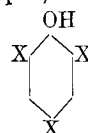
d) solche, die der Formel



entsprechen, wie Resorcin, m-Kresol.

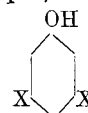
Keine Millon'sche Reaction geben:

a) solche Körper, die der Formel



entsprechen, wie Tribromphenol, Dibrom-p-Diphenol, Dibromtyrosin, Dibrom-o-Kresol, Dibrom-p-Kresol, Dibrom-p-nitrophenol.

b) solche Körper, die der Formel



entsprechen, wie Orcin und Phloroglucin. Bei letzterem tritt mitunter Rothfärbung auf, die aber nach kurzer Zeit unter starker Gasentwicklung verschwindet.

Ebenfalls zweifelhaft blieb der Ausfall

der Prüfung bei Thymol, C_6H_3 ^{(1) OH} ^{(3) CH₃}, in ^{(6) C₃H₇}

dem hier mitunter eine Rothfärbung erhalten wurde, die aber meist nur von kurzer Dauer war. Ein negatives Resultat zeigte sich

auch bei Pyrogallol, C_6H_3 ^{(1) OH} ^{(2) OH} ^{(3) OH}, wobei

vielleicht die leichte Oxydirbarkeit dieses Körpers eine gewisse Rolle spielt.

Als zweifelloses Resultat unserer Untersuchung hatte sich jedoch ergeben, dass bei Besetzung beider o-Stellen sowie bei der Besetzung beider m-Stellen keine Millon'sche Reaction eintritt.

Zunächst musste nun die Frage entschieden werden, ob nicht eines der Bestandtheile des Millon'schen Reagens bereits allein im Stande ist, eine Rothfärbung zu erzeugen. Die Untersuchung hat ergeben, dass Mercuronitrat allein nur verschieden-

artige Quecksilberverbindungen zu erzeugen vermag. Das etwa vorhandene Stickstoffdioxyd dagegen könnte nur die Bildung von Nitrosokörpern verursachen. Immerhin ist dessen Vorhandensein wenig wahrscheinlich, da dasselbe durch das Mercuronitrat eine Reduction erfahren würde. Dagegen hat sich gezeigt, dass, wenn man Stickoxyd unter eventueller gleichzeitiger Einwirkung von Luftsauerstoff auf Phenole, Phenolsulfosäuren, Naphtole und Naphtolsulfosäuren reagiren lässt, hierdurch stark gefärbte Lösungen erzeugt werden, die sich aber meist unter Ausscheidung von den zersetzten Nitrosoverbindungen ähnlichen Körpern umsetzen. Eine technische Verwendung für diese Producte erscheint ausgeschlossen*).

Eiweisskörper reagiren mit Stickoxyd und Luftsauerstoff nicht oder nur unter Gelbfärbung.

Die von mir angestellten Versuche ergaben nun, dass verschiedene Körper mit Millon'schem Reagens auch eine verschiedenartige Reaction zeigten, indem einmal „echte Millonkörper“ sich bildeten, bei anderen dagegen nur Nitrosoverbindungen. Eine provisorische Unterscheidung zwischen beiden war meist schon durch Lösen des entstandenen Körpers in Natronlauge zu erbringen. Die Nitrosokörper zeigten in diesem Falle eine gelbe Färbung, die echten Millonkörper eine rothe, deren Nuance mitunter etwas wechselte. Ich will nun zunächst die echten Millonkörper besprechen, die ganz eigenartige Verbindungen darstellen, und wie ich gleich bemerken will, grössere Mengen von Quecksilber enthalten.

A. Einwirkung des Millon'schen Reagens auf Phenol.

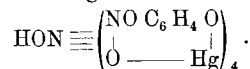
Lässt man auf Phenol in wässriger oder Eisessiglösung das Millon'sche Reagens einwirken, so bildet sich anfangs eine schwache Rothfärbung, die immer mehr zunimmt und

*) Anm. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch das Verhalten von Stickoxyd gegen Anilin studirt. Stickoxyd allein scheint keine Einwirkung hervorzubringen. Leitet man zugleich Luftsauerstoff zu, so bildet sich je nach der Temperatur Diazoamidobenzol neben Amidoazobenzol wie es bereits von C. A. Martius und P. Griess³⁾ beschrieben worden ist. Die Bildung von Nitrokörpern, welche von Schuyten⁴⁾ beobachtet worden ist, habe ich nicht bemerken können.

³⁾ Schultz, Ch. d. Steinkohlentheers. I. Aufl. Bd. II, 179.

⁴⁾ Chem. Ztg. 21, 24, 1897.

tief dunkelroth wird, schliesslich scheidet sich ein armorpher, braunrother Körper aus. Derselbe wird abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt. Die qualitative Untersuchung ergab, dass derselbe Quecksilber in grossen Mengen enthielt, und dass auch Stickstoff vorhanden war. Der einmal ausgeschiedene Körper ist nur theilweise löslich in Eisessig oder Natronlauge. Allmählich scheint eine völlige Umlagerung stattzufinden, wodurch die Löslichkeit auf ein Minimum beschränkt wird. Die weitere Untersuchung ergab, dass hier anscheinend eine Verbindung von folgender Constitution vorliegt:



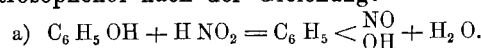
Analyse und Berechnung ergaben hinreichend übereinstimmende Resultate:

	Hg
Angew.	0,8060 g (Zerl. nach Carius)
"	0,8890 g " " "
Gef.	0,5340 g Hg S = 57,24 Proc. Hg.
"	0,5900 g " = 57,21 " "
Berechnet	= 57,81 " "

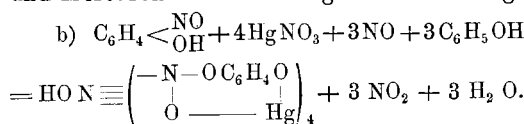
	N
Angew.	1,0720 g (Kjeldahl)
"	1,1100 g " "
Gef.	5,43 Proc. N.
"	5,36 " "
Ber.	5,06 " "

Der „Phenol-Millonkörper“ explodirt beim Erhitzen für sich, sowie beim Zusammenbringen mit conc. Schwefelsäure. Daher war die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl mit einiger Schwierigkeit verknüpft. Auch ist die Darstellung eines die gesammte Menge Quecksilber enthaltenden Präparates nicht leicht, da verschiedene Umstände, wie z. B. Trocknen bei 100° etc. die Abscheidung von Quecksilber verursachen, ohne dass man jedoch eine völlige Entfernung des Quecksilbers hierdurch oder durch Kochen mit Wasser bewirken könnte. Jedoch lässt sich unter geeigneten Umständen, die ich nachher besprechen werde, das Quecksilber vollständig beseitigen.

Die Bildung des Phenol-Millonkörpers erfolgt nach meiner Ansicht etwa in folgender Weise: Zunächst entsteht etwas Nitrosophenol nach der Gleichung:



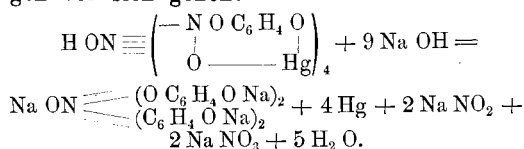
Alsdann tritt dieses Nitrosophenol in Reaction mit weiterem Phenol, Stickoxyd und Mercuronitrat nach folgender Gleichung:



Diese Gleichung stellt den Vorgang dar, wie er zunächst am wahrscheinlichsten ist.

Die Herausnahme des Quecksilbers aus der soeben beschriebenen Verbindung geschieht theilweise schon durch Kochen mit Wasser. Die vollständige Entfernung dagegen gelingt erst durch Erhitzen mit einer concentrirten Natronlauge während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade oder noch besser zum Kochen. Man filtrirt von dem äusserst fein vertheilten Quecksilber ab. Alsdann scheidet sich aus der abgekühlten Lösung das Natronsalz der betreffenden Verbindung als braunrothes Pulver ab. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und liefert auf Zusatz von Säure die freie Säure, welche in Wasser unlöslich ist.

Der Vorgang der Herausnahme des Quecksilbers dürfte in folgender Weise stattfinden, wobei anscheinend noch weitere Veränderungen vor sich gehen:

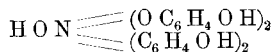


Eine Bestimmung des Natrium- und des Stickstoffgehaltes der Natriumverbindung lieferte folgende Resultate:

	Gef.
21,8	Proc. Na
2,90	" N (Kjeldahl)
2,46	" N (Vol.)
Ber. für Na ON	$\left(\begin{array}{c} \text{O C}_6\text{H}_4\text{ O Na} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{ O Na} \end{array} \right)_2$
21,10	Proc. Na
2,57	" N.

Die Analyse zeigt also, dass anscheinend noch geringe Mengen von Verunreinigungen an Nitrit oder Nitrat vorhanden waren.

Löst man das Natriumsalz in heissem Wasser und versetzt mit einer Säure, so erhält man einen Körper mit freien Hydroxylgruppen, welcher der Formel



entspricht. Derselbe bildet ein braunschwarzes Pulver, das in Wasser, Äther und Benzol unlöslich ist, in Eisessig und Alkohol etwas löslich ist. Hat man diesen Körper beim Trocknen zu lange erhitzt, so scheint seine Löslichkeit in Eisessig und Alkohol abzunehmen, wahrscheinlich infolge einer mehr oder weniger weitgehenden Anhydridbildung. Ein Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten. Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Ergebnisse:

	Gef.
66,01	Proc. C
66,25	" "
5,0	" H

3,22 Proc. N (Vol.)

2,95 " "

3,1 " "

Ber. für H ON $\equiv \left(\begin{array}{c} \text{O C}_6\text{H}_4\text{ O H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{ O H} \end{array} \right)_2$

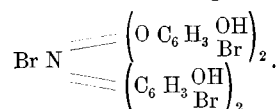
66,21 Proc. C

4,83 " H

3,22 " N.

Da freie o- und p-Stellungen vorhanden sind, lässt sich auch erwarten, dass eine Bromverbindung herstellbar ist. In der That erfolgt die Einwirkung von freiem Brom in Form von Bromwasser oder von nascirendem Brom auf die durch Ausfällen des Natronsalzes mit Säure in der Lösung suspendirte Verbindung direct. Die erhaltene Bromverbindung bildet graubraune Flocken und zeigt nach dem Auswaschen und Trocknen einen Bromgehalt von 48,6 Proc. Für die Aufnahme von 8 Atomen Brom würden sich 59,99 Proc. Brom berechnen, für die von 6 Atomen 52,57 Proc., für die von 5 Atomen 48,31 Proc. Brom, wobei die Annahme gemacht wurde, dass sämmtliches Brom in die Phenylgruppen eingetreten ist.

Es liegt auch die Wahrscheinlichkeit vor, dass unter Umständen die Zusammensetzung der Hg-freien Bromverbindung die folgende ist:



Für diese Verbindung würden sich 49,14 Proc. Brom berechnen, während, wie schon vorher erwähnt wurde, 48,6 Proc. gefunden wurde. In diesem Falle haben wir es alsdann mit einer salzartigen Bindung des fünften Bromatoms zu thun, dessen Herausnahme mit Natronlauge möglich sein muss. Versuche hierüber sollen noch ausgeführt werden.

Es lag natürlich nahe, die Verwerthbarkeit des Natronsalzes des „Millon-Phenolkörpers“ als Farbstoff zu untersuchen. Die Verwandtschaft zur Faser ist jedoch so gering, dass eine Verwendung in dieser Hinsicht wohl ausgeschlossen scheint. Auch eine Kuppelung mit Diazolösung liess sich infolge der Bromirbarkeit der Verbindung vermuthen. Dieselbe geht aber unter gewöhnlichen Umständen nicht oder nur äusserst schwierig von statten. Auch in therapeutischer Hinsicht scheint kaum eine hervorragende Wirkung zu erzielen zu sein.

Über eventuelle Oxydations- und Reductionsproducte hoffe ich später berichten zu können.

B. Einwirkung des Millon'schen Reagens auf Phenol-p-sulfosäure.

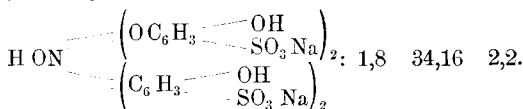
Fügt man Millon's Reagens zu einer wässrigen Lösung von Phenol-p-sulfosäure,

so scheidet sich, nachdem Rothfärbung eingetreten ist, ein schwarzer, in Alkali leicht löslicher Körper aus. Erhitzt man die alkalische Lösung, so tritt, wie bei dem aus Phenol erhältlichen Körper, Abspaltung von Quecksilber ein. Das Filtrat enthält nun den von Quecksilber möglichst befreiten Körper, der aber infolge der vorhandenen Sulfogruppen ausserordentlich leicht löslich ist. Demgemäss lässt er sich auch nur schlecht aussalzen. Am besten fällt er noch aus der concentrirten Lösung durch reichlichen Zusatz von Eisessig aus. Man saugt den erhaltenen Niederschlag ab und wäscht mit Eisessig nach.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: Das erhaltene Product enthielt 58,7 Proc. Asche, an Na_2SO_4 berechnen sich 33,7 Proc.

	N	C	H
	Proc.	Proc.	Proc.
Erhalten für das aschehalt. Product:	1,6	24,8	1,9
Umgerechnet f. aschefreies Natronsalz:	2,2	33,1	2,5

Berechnet für



Die Zahlen zeigen keine hervorragende Übereinstimmung. Immerhin muss man dabei berücksichtigen, dass die Umrechnung auf aschefreie Substanz mit Fehlern behaftet ist, deren Ausmerzung nicht leicht sein dürfte.

C. Einwirkung des Millon'schen Reagens auf die Naphtole und Naphtolsulfosäuren.

Wie ich bereits vorher erwähnte, geben einige Phenole nicht die charakteristische Rothfärbung der Millon'schen Reaction, sondern bilden Nitrosoverbindungen. Man kann dies, falls man im Zweifel ist, leicht erkennen, wenn man die erhaltenen Producte in Alkali löst. Liegt nur eine Nitrosoverbindung vor, so haben wir es mit einer gelb gefärbten Lösung zu thun, im anderen Fall mit einer rothen. Es hat sich nun gezeigt, dass α -Naphtol sowie sämtliche untersuchten α - und auch β -Naphtolsulfosäuren wohl zunächst mitunter rothe Niederschläge mit Millon's Reagens geben. Diese scheinen jedoch nur Quecksilbersalze der Nitrosoverbindungen zu sein, da die alkalischen Lösungen gelb gefärbt sind. Die Ergebnisse waren folgende:

a) α -Naphtol in Eisessig gelöst, färbt sich mit Millon's Reagens schön purpurroth und giebt einen ebenso gefärbten Niederschlag, der sich mit Alkali gelb färbt, natürlich unter Ausscheidung von Quecksilber.

b) α -Naphtolsulfosäure-1.4 giebt eine gelbrothe Fällung, die mit Natronlauge sich gelb färbt.

c) α -Naphtoldisulfosäure-1.4.8 giebt eine röthliche Lösung oder einen purpurrothen Niederschlag, der sich in Alkali mit gelber Farbe löst.

d) β -Naphtolsulfosäure-2.6 giebt eine gelb gefärbte Lösung, die mit Alkali gelb bleibt.

e) β -Naphtolsulfosäure-2.7 verhält sich ähnlich wie die vorhergehende Sulfosäure.

f) β -Naphtoldisulfosäure-2.3.7 verhält sich ebenso.

g) β -Naphtoldisulfosäure-2.6.8 giebt zunächst weisse Fällung und wird beim Erwärmen mit Natronlauge gelb.

h) β -Naphtoltrisulfosäure-2.3.6.8 giebt in der Kälte keine Reaction; beim Erwärmen wird die Lösung gelb und ebenso mit Natronlauge.

Näher untersucht wurde alsdann das Verhalten von β -Naphtol sowie von β -Naphtoldisulfosäure-2.3.6. Um mich zu überzeugen, dass bei diesen Sulfosäuren hauptsächlich eine reine Nitrosoverbindung vorliegt, wurde eine Stickstoffbestimmung von der Nitroso-R-säure (2.3.6) ausgeführt.

Dieselbe ergab für das neutrale Nitroso-R-salz

Gef. 3,60 Proc. N.
Ber. 3,70 Proc. N.

Also entsteht hierbei, wie auch das Aussehen ergab, eine reine Nitrosoverbindung.

Die Untersuchung des Naphtols geschah in der Weise, dass zu der Eisessiglösung desselben das Millon'sche Reagens allmählich zugeführt wurde. Nach dem Eintreten von Rothfärbung scheidet sich zunächst eine klebrige Masse aus, dann ein rothbraunes Pulver, in welches auch die klebrige Masse allmählich übergeht. Dasselbe wird abfiltrirt und mit Natronlauge längere Zeit gekocht. Dabei scheidet sich wiederum der grösste Theil des Quecksilbers aus. Man filtrirt davon ab und fällt mit Essigsäure. Der erhaltene braunschwarze Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und getrocknet. Er enthält noch eine beträchtliche Menge Asche, die stark quecksilberhaltig ist. Demgemäss lässt sich der für den Stickstoffgehalt bestimmte Werth nicht leicht auf aschefreie Substanz umrechnen.

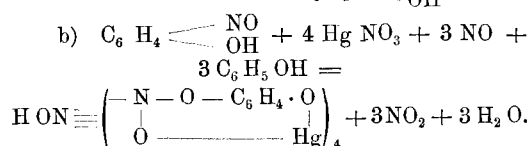
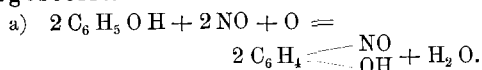
Gef. für aschefreie Substanz	2,03 Proc. N
Ber. für $\text{H ON} \begin{pmatrix} \text{O C}_{10}\text{H}_6 \text{OH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \text{OH} \end{pmatrix}_2$	2,46 " "
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{NO} \end{pmatrix}$	8,09 " "

Jedenfalls spricht der Stickstoffgehalt dafür, dass wir es hier nicht mit einer Ni-

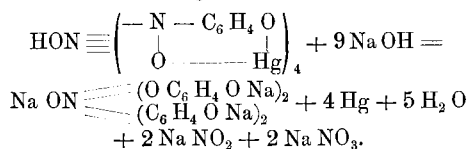
trosoverbindung zu thun haben, sondern dass eine dem Phenol-Millonkörper analoge Verbindung bei dem β -Naphtol vorliegt. β -Naphtol macht also eine Ausnahme von den übrigen Naphtolderivaten.

Die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit fasse ich nochmals in folgenden Sätzen kurz zusammen:

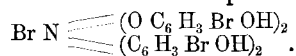
1. Der Vorgang bei der Einwirkung des Millon'schen Reagens (Mercuronitrat und Stickoxyd) auf Phenol wird durch folgende Gleichungen dargestellt.



2. Beim Erhitzen mit Natronlauge giebt dieser Körper das Quecksilber ab, und es bildet sich eine in Natronlauge mit rothbrauner Farbe lösliche Verbindung, die durch Säuren ausgefällt werden kann. Der Vorgang bei der Herausnahme des Quecksilbers ist anscheinend folgender:



3. Die so erhaltene Verbindung nimmt 4 Atome Brom auf in die Phenolgruppen und vielleicht eins infolge von Salzbildung an die Stelle der Hydroxylgruppe im $\equiv \text{NOH}$. Dabei bildet sich also der Körper



4. Die Reaction mit Millon's Reagens tritt nicht ein bei di-o- und di-m-substituirten Verbindungen.

5. Bei den Naphtolen liefert nur das β -Naphtol ein dem aus dem Phenol erhaltlichen ähnliches Product. Alle übrigen Naphtolderivate, soweit sie

untersucht sind, geben dagegen Nitrosoverbindungen.

Im Anschlusse an diese Untersuchungen beabsichtige ich noch das Naphtolgrün sowie das aus Nitroso- β -Naphtol und Ferrosalz erhaltliche Product in Bezug auf ihre anscheinend ähnliche Constitution zu erforschen.

Zum Schlusse sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass auch von anderer Seite die Untersuchung der Millon'schen Reaction in Angriff genommen worden ist. In der Zeitsch. f. angew. Chemie 1900 Heft 29 veröffentlichte C. J. Lintner vor Kurzem die Resultate seiner bisherigen Arbeiten. Es ist zu erwarten, dass die von anderen Gesichtspunkten aus unternommenen Forschungen zur Klärung der Sachlage bedeutend beitragen werden. Hierbei wird von den betreffenden Quecksilbersalzen ausgegangen, während bei meinen Versuchen das Millon'sche Reagens direct zur Anwendung kam.

Darmstadt, Technische Hochschule.

Zur Verarbeitung von Nickelerzen.

Von Dr. C. Höpfner.

Auf Seite 1021 der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ befindet sich eine kurze Notiz über ein neues Verfahren des Herrn H. Frasch zur Verarbeitung der canadischen Nickelerze. Ich bemerke hierzu, dass genannter Erfinder die Nickelerze als Anode verwenden und als Nebenproduct Natronlauge gewinnen will. Ähnliches ist schon oft versucht worden, aber stets erfolglos, und es scheint, dass Herr Frasch die einschlägige Literatur nicht kennt und sich der Schwierigkeiten nicht bewusst ist, welche die Verwendung von Anoden aus Schwefelmetallen mit sich bringt. Das Verfahren hat aber einen gesunden Kern, doch ist derselbe bereits durch das engl. Patent 17 745 v. J. 1895 (Dr. C. Höpfner) bekannt geworden, in welchem übrigens Anoden aus Schwefelmetallen beiläufig ebenfalls erwähnt sind.

Das „Engineering and Mining Journal“ brachte in seiner Ausgabe vom 8. September einen sehr enthusiastischen Bericht über Frasch's sogenanntes neues Verfahren, doch ist dasselbe jedenfalls in der in diesem Berichte beschriebenen Weise praktisch überhaupt nicht ausführbar.

Referate.

Anorganische Chemie.

E. Noeltling und W. Feuerstein. Ueber die Darstellung von arsenfreiem Phosphor. (Berichte 33, 2684.)

Es gelingt nicht, den käuflichen Phosphor durch Lösen in Schwefelkohlenstoff und Ausfällen mit

Chloroform vom Arsen zu befreien. Dagegen kann man ein arsenfreies Präparat durch Dampfdestillation erhalten. Destillirt man käuflichen Phosphor mit Wasserdampf unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure, so gehen im Laufe von 8 Stunden bei den von den Verf. eingehaltenen Verhältnissen ca. 50 g über. Das Präparat ist zunächst noch nicht