

Alle diese Säuren äussern keine toxische Wirkung. Die schwefelhaltigen Substanzen mit 1 Atom S im Mol. sind ungiftig, wenn der Schwefel mit einer oder beiden Affinitäten an Sauerstoff gebunden ist.

Ich führe noch zwei Analysen an.

Das isäthionsaure Natron, bisher nicht beschrieben, krystallisirt wasserfrei; gut abgepresst, verliert es über  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  nur wenig hygroskopisches Wasser, dann nichts bei  $120^\circ$ . 0.4425 Grm. gab 0.2145  $\text{Na SO}_4 = 15.70 \text{ pCt. Na}$ . Die Formel des wasserfreien Salzes erfordert 15.54 pCt.

Das disulfätholsaure Natron enthält 3  $\text{H}_2 \text{O}$ .

0.649 Grm. abgepresstes Salz verlor bei  $210 - 115^\circ$  0.127  $\text{H}_2 \text{O} = 19.5 \text{ pCt.}$  (erfordert 18.75).

0.200 des wasserfreien Salzes gab 0.123  $\text{Na SO}_4 = 19.9 \text{ pCt. Na}$ .  
0.3145 - - - - - 0.6622  $\text{Ba SO}_4 = 27.1 \text{ pCt. S}$ .

Die Formel erfordert 19.7 pCt. Na und 27.3 pCt. S.

Husemann giebt den Wassergehalt zu  $2\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$  an, doch führen seine Zahlen nicht zu diesem Werth.

Weitere Mittheilungen sollen in einer der nächsten Nummern dieser Berichte folgen.

### 39. Richard Meyer: Vorläufige Mittheilung über die Bildung von Anilinschwarz.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der Absicht zu versuchen, ob es möglich sei, Permanganate organischer Basen darzustellen, prüfte ich das Verhalten von Salzen des Anilins gegen eine Lösung von  $\text{KMnO}_4$ . Ich erhielt unter Reduction des Reagens einen dunkel gefärbten Niederschlag, dessen Eigenschaften vermuthen liessen, dass er Anilinschwarz sei. Um die Ausscheidung von Manganoxiden zu vermeiden, operirte ich in der Folge in stark sauren Lösungen; und obwohl ich fand, dass salzsaures und schwefelsaures Anilin sich augenscheinlich ganz gleich verhalten, so gab ich zur Darstellung des Körpers dem letzteren Salze den Vorzug, da in salzsaurer Lösung in Folge einer Chlorentwicklung leicht neben dem eigentlichen Reactionsprodukte chlorirte Verbindungen entstehen könnten, deren Auftreten die Einfachheit des Processes trüben müsste.

Aus reinem Anilin, welches vollständig zwischen  $182 - 183^\circ$  übergang, wurde daher eine ziemlich concentrirte Sulfatlösung bereitet, und diese dann noch mit einem bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt. Eine gleichfalls nahezu concentrirte Lösung von  $\text{KMnO}_4$  erzeugte in derselben einen tief olivgrünen, fast schwarzen

Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen durch Alkalien in das bekannte Blauschwarz übergeführt wird. — Beim Waschen des ursprünglichen Niederschlages fand sich übrigens, dass die Schwefelsäure auf diese Weise aus ihm nur schwer zu entfernen ist. Immer und immer gab das Waschwasser noch eine ganz schwache Reaction mit  $\text{BaCl}_2$  und als das Waschen endlich unterbrochen wurde, gab der Körper an kochendes Wasser sehr merkliche und an Sodalösung reichliche Mengen Schwefelsäure ab. Dieses Verhalten scheint darauf zu deuten, dass der olivgrüne Körper ein Sulfat ist, welches aber schon durch andauerndes Waschen mit Wasser allmählig zersetzt wird. Es steht in einer gewissen Beziehung zu der Erfahrung, dass man nöthigenfalls bei der Entwicklung des Anilinschwarz auf der Baumwollfaser das übliche alkalische Bad auch durch eine andauernde Wäsche mit blossem Wasser ersetzen kann, um das zunächst erhaltene Grünschwarz in Blauschwarz überzuführen.

Zu den mitgetheilten Reactionen, welche den erhaltenen Körper wohl ziemlich sicher als Anilinschwarz charakterisiren, habe ich noch hinzuzufügen, dass er auch die den Kattundruckern bekannte Reaction Camille Köchlin's giebt: Uebergang des Schwarz in ein blasses Rothbraun durch energische Einwirkung von Chlorkalklösung. Der aus der sauren Lösung gefällte und gewaschene Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein schwarzes, noch immer grünstichiges, amorphes Pulver, in dem sich, wie zu erwarten, reichlich Stickstoff nachweisen liess. Beim Erwärmen bläht es sich unter Ausstossung strenger, aromatisch riechender Dämpfe auf und bildet dann eine blasige, glänzende Kohle, welche nur langsam und ohne Flamme, zuletzt aber vollständig und ohne Rückstand verbrennt.

Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig lassen den Körper ungelöst, färben sich aber mehr oder weniger olivfarbig. Das Auftreten violetter Farbentöne habe ich nirgends beobachtet.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht mit tief blauschwarzer Farbe. Die Lösung verträgt gelindes Erwärmen; bei stärkerem Erhitzen giebt sie aber  $\text{SO}_2$  aus und nimmt eine schmutzig braune Farbe an. Giesst man die schwefelsaure Lösung des Anilinschwarz in Wasser, so erhält man augenscheinlich den ursprünglichen Körper als flockigen, olivschwarzen Niederschlag wieder gefällt.

Von verschiedenen Versuchen, das Schwarz zu reduciren, welche ich mit zum Theil noch unbestimmtem Erfolge angestellt habe, seien hier nur die folgenden erwähnt:

Zinn und Salzsäure verwandelt bei längerer Einwirkung das Schwarz in Braun; doch scheint der nascirende Wasserstoff hierbei nicht wesentlich zu sein, da saure Zinnchlorürlösung eine ähnliche, vielleicht dieselbe Wirkung ausübt. Der Versuch ergab, dass das auf Kattun fixirte Anilinschwarz dasselbe Verhalten zeigt. — Schwefel-

wasserstoff scheint in sauren Flüssigkeiten nicht einzuwirken, in alkalischen Flüssigkeiten dagegen verändert er die schwarze Farbe des Niederschlags in Gelbbraun.

Mit diesen Versuchen beschäftigt, erhielt ich leider etwas verspätet Kenntniss von den Versuchen der HH. Coquillion<sup>1)</sup> und Goppelsröder<sup>2)</sup>, welche übereinstimmend angeben, Anilinschwarz bei der Electrolyse der Anilinsalze erhalten zu haben. Dies veranlasst mich, schon jetzt auch meine Versuche mitzuthellen. Ich beabsichtige, dieselben fortzusetzen und werde zunächst meine Bemühungen darauf zu richten haben, das Anilinschwarz im Zustande der Reinheit zu erhalten, um dann durch Analyse und die Darstellung von Derivaten die Feststellung seiner Formel und chemischen Natur zu erstreben. Ob das von mir erhaltene Anilinschwarz mit dem electrolytischen Schwarz der HH. Coquillion und Goppelsröder identisch ist, darüber werden gleichfalls weitere Untersuchungen zu entscheiden haben.

#### 40. J. Tscherniak: Ueber die Einwirkung des Chlorkalks auf die Amine.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. Januar.)

In der Absicht, die Constitution des Dichloräthylamins, dessen Bereitung nach Wurtz Schwierigkeiten bietet, studiren zu können, habe ich schon lange eine bequeme Methode zur Darstellung dieses interessanten Körpers gesucht. Diese Methode bot sich mir endlich in der Einwirkung des Chlorkalks auf das salzsaure Aethylamin, aber erst nachdem die Schwierigkeiten überwunden wurden, die sich bei der Untersuchung des Rohprodukts zeigten. Es mögen daher im Folgenden einige Beobachtungen mitgetheilt werden, die über die Natur und die Zersetzung der Rohprodukte verschiedener Darstellungen gemacht wurden. Sie sind weit davon entfernt erschöpfender Natur zu sein, aber es ergibt sich schon aus ihnen der Weg, den man zur Darstellung des Dichloräthylamins einschlagen musste.

##### Einwirkung des Chlorkalks auf salzsaures Aethylamin.

Die Produkte der Einwirkung des Chlorkalks auf das salzsaure Aethylamin variiren je nach der Menge des angewandten Chlorkalks<sup>3)</sup>. Ist dieselbe zur Umwandlung in Dichloräthylamin nicht hinreichend,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 81, 408.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 81, 944.

<sup>3)</sup> Zahlreiche Analysen zeigten, dass der Chlorgehalt mit der relativen Menge des Chlorkalks regelmässig steigt.