

scheinend, Härte = 3.5, specifisches Gewicht 2.801. Der wesentliche Unterschied vom Polyhalit liegt in der chemischen Zusammensetzung, welche der Formel K_2SO_4 , $MgSO_4$, $4CaSO_4$, $2H_2O$ entspricht.

	Gefunden		Berechnet
Kaliumsulfat . .	18.60	17.85	19.90 pCt.
Magnesiumsulfat .	13.71	13.34	13.74 -
Calciumsulfat . .	63.15	63.85	62.24 -
Wasser	4.16	4.20	4.12 -
Chlornatrium . .	0.38	0.80	— -

Das Material zu mehreren Analysen wurde von verschiedenen Punkten entnommen, und da die chemische Zusammensetzung annähernd dieselbe blieb, so ist die Annahme, dass zufällig ein Gemenge von Anhydrit und Polyhalit vorliegt, ausgeschlossen. Auch die mikroskopische Untersuchung im polarisirten Lichte mit dünn geschliffenen Platten beweist die Existenz einer chemischen Verbindung. Auf der Kohle vor dem Löthrohr ist der Krugit schwerer schmelzbar als der Polyhalit, was hauptsächlich durch den grösseren Gehalt an Calciumsulfat bedingt wird. Gegen heisses Wasser verhält sich Polyhalit und Krugit gleich, Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat werden gelöst und Gyps bleibt als Rückstand. Durch Behandlung von fein pulverisirtem Krugit mit wenig kaltem Wasser wird nur Magnesiumsulfat gelöst, während Gyps und das Doppelsalz von Kaliumcalciumsulfat K_2SO_4 , $CaSO_4$, H_2O ungelöst bleibt.

Neu-Stassfurt bei Stassfurt, September 1881.

408. Ad. Claus: Zur Geschichte der Sulfonsäuren des *p*-Cymols. (Eingegangen am 12. October.)

Auf meine letzte, diesen Gegenstand betreffende Notiz, diese Berichte XIII, 2044, ist von Seiten des Hrn. Spica eine kürzere Erwiderung in diesen Berichten XIV, 652 und eine ausführlichere Mittheilung in italienischer Sprache¹⁾ erschienen, von welcher letzterer, wie von seinen früheren italienischen Publicationen mir Hr. Spica Separatabdrücke zuzusenden die Güte hatte. Leider kann ich aber der, von Hrn. Spica an beiden Orten ausgesprochenen Ansicht, dass ich „nach der Lektüre seiner Originalarbeiten bei unparteiischer Beurtheilung“ seinen Behauptungen recht geben würde, nicht beistimmen, vielmehr muss ich gerade nach dem Durchstudiren dieser Originalabhandlungen und nachdem ich in Gemeinschaft mit Hrn. Cratz unsere Untersuchungen nochmals auf's sorg-

¹⁾ Atti del R. Istituto veneto, Vol. VII, Serie V, 1881.

fältigste wiederholt habe, den Aufstellungen des Hrn. Spica auf das entschiedenste entgegneten. Weder ist in dem, zuerst von Paternò erhaltenen schwerlöslichen Barytsalz mit 1 Molekül Wasser ein Salz der zweiten Sulfonsäure des *p*-Cymol's repräsentirt, noch ist das von Cratz und mir untersuchte leicht lösliche Barytsalz ein Gemisch verschiedener Salze, sondern gerade das letztere Salz enthält die zweite, überhaupt mögliche, *p*-Cymolsulfonsäure, die, wie das schon früher von mir geschehen, als *p*-Cymol- β -sulfonsäure zu bezeichnen ist. Allerdings darüber kann kein Zweifel herrschen, dass das, was Hr. Spica aus den alkoholischen Lösungen bei seinen Versuchen als in Wasser ungemein leicht lösliche Verbindung — er bezeichnet sie mit C — erhalten hat, ein Gemisch ist; aber es ist nicht, wie Hr. Spica meint, ein Gemenge von den beiden, in kaltem Alkohol sonst fast unlöslichen sulfonsauren Salzen mit cymoldisulfonsaurem Baryt, sondern es ist im wesentlichen cymol- β -sulfonsaurer Baryt verunreinigt mit einer anderen, wahrscheinlich unorganischen, jedenfalls mit Cymol gar nicht zusammenhängenden Verbindung! Geht das erstere schon daraus hervor, dass, wie weiter unter gezeigt wird, der in dem Sulfonierungsprodukt in der Regel enthaltene cymoldisulfonsaure Baryt in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich ist, und sich durch dieses Lösungsmittel vom β -sulfonsauren Baryt trennen lässt, so folgt es auch direkt aus dem von Hrn. Spica selbst beigebrachten analytischen Material; denn in dem wasserhaltigen Salz C findet Hr. Spica 35.65 pCt. Kohlenstoff und 9.58 pCt. Schwefel ²⁾ — Zahlen, die recht genau dem atomistischen Verhältniss $C_{10} \cdot S_1$ entsprechen, und das Vorhandensein von nachweisbaren Mengen einer Cymoldisulfonsäure ausschliessen! Hr. Spica hat die Annahme von dem Vorhandensein einer Disulfonsäure in seinem Salzgemenge C dem Umstand entnommen, dass er bei der Verbrennung desselben einen geringeren Kohlenstoffgehalt, als dem cymolmonosulfonsauren Baryt entspricht, gefunden hat, bei dieser Speculation aber übersehen, dass dann der Schwefelgehalt entsprechend höher hätte gefunden werden müssen, was, wie oben gezeigt, nicht zutrifft. Dem gegenüber findet der eruirte Kohlenstoffgehalt in ganz anderm Sinne seine höchst einfache Erklärung, wenn man sich die von Hrn. Spica bei seinen Analysen erhaltenen Zahlen etwas genauer ansieht und die Summe derselben zusammenstellt — das nicht entwässerte Salz hat nämlich ergeben ¹⁾: Krystallwasser = 9.2 pCt., Baryum = 24.6 pCt., Schwefel = 9.7 pCt.,

¹⁾ Diese Zahlen sind dem italienischen Originalaufsatz: Atti del R. Istituto veneto, Vol. VII, Serie V, 1881, entnommen.

Kohlenstoff = 35.45 pCt. und Wasserstoff = 5.1 pCt. (als Gesamtgehalt). Ausser diesen direkt bestimmten Bestandtheilen enthalten die cymolsulfonsauren Barytsalze noch den Sauerstoff der Sulfongruppen, dessen Menge sich jedoch direkt aus dem Schwefelgehalt ergibt, da sie, gleichgültig, ob es sich um Mono- oder Disulfonsäuren handelt, zur Schwefelmenge in dem constanten Verhältniss von 48 (O_3) zu 32 (Schwefel) steht: für die gefundene Schwefelmenge von 9.7 pCt. sich daher zu 14.55 pCt. Sauerstoff berechnet. Endlich ist noch für die Zusammenstellung zu berücksichtigen, dass der Wasserstoffgehalt des Krystallwassers in den obigen Zahlen zweimal enthalten ist. Zieht man also den Wasserstoffgehalt der 9 pCt. Wasser, = 1 pCt. Wasserstoff, von dem bei der Verbrennung gefundenen Gesamtgehalt ab, so ergeben sich folgende Daten:

H_2O	=	9.2 pCt.
Ba	=	24.6 -
C	=	35.45 -
H	=	4.1 -
S	=	9.7 -
O	=	14.55 -
in Summa		97.6 pCt.

Es sind also neben den Bestandtheilen der cymolsulfonsauren Barytsalze noch rund 2 pCt. anderer Substanz in dem Gemenge C, wie es Hr. Spica untersucht hat, enthalten. Nun stehen aber ferner in den sulfonsauren Barytsalzen Schwefel und Baryum in dem constanten Verhältniss von 64:137, das heisst bei einem Gehalt von 9.7 pCt. Schwefel können nur 20.6 pCt. Baryum in der Form von $Ba.(SO_3)_2$ gebunden sein. In dem Gemenge C also, welches 24.6 pCt. Baryum ergeben hat, sind ausser dem Baryumgehalt der sulfonsauren Salze noch 4 pCt. Baryum vorhanden, die mit den 2 pCt. der, das Deficit der Analyse bedingenden, Substanz die Verunreinigung bilden! Ueber den Werth der von Hrn. Spica aus seinen Analysen gezogenen Schlussfolgerungen wird man sich hiernach wohl klar sein; ebenso brauche ich wohl die Unterstellung, dass auch wir ein so unreines Gemisch unter Händen gehabt hätten, nicht noch besonders zurückzuweisen, und ich denke, dass sich Hr. Spica nach dieser eingehenden Auseinandersetzung nicht mehr darüber beklagen wird, dass wenigstens seinen Arbeiten bei uns in Deutschland nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt worden sei.

Von dem von Hrn. Spica mit A bezeichneten, schwerlöslichen Barytsalz mit 1 Molekül Krystallwasser haben wir beim Sulfoniren unseres reinen, constant bei 175^0 C. siedenden Cymols niemals eine Spur erhalten können; Versuche, das Cymol mit Monochlor-

schwefelsäure nach der Methode Spica's zu sulfoniren, mussten überflüssig erscheinen, da ja Paternò auch mit Schwefelsäure aus dem, von den italienischen Chemikern verarbeitetem, bei 178—179°C.(?) siedenden Cymol dieselbe Sulfonsäure erhalten hatte; es bleibt demnach wohl keine andere Erklärung übrig, als die schon früher von mir gegebene (diese Berichte XIII, 2044), wonach diese Säure einer, in dem, von Paternò und Spica zu ihren Untersuchungen verwendeten, Cymol enthaltenen Verunreinigung ihre Entstehung verdankt. Beiläufig sei erwähnt, dass dieses Barytsalz A. eine auffallende Aehnlichkeit mit dem, von Stüsser und mir aus synthetischem Metacymol erhaltenen, *m*-cymol- α -sulfonsaurem Baryt (diese Berichte XIII, 899), namentlich in Betreff der Löslichkeit, zeigt. Nach Spica (diese Berichte XIV, 653) lösen sich bei 16° C. 0.467 g in 100 Theilen Wasser, nach Claus und Stüsser enthalten 100 g bei 17° C. gesättigter Lösung 0.425 g Salz!

Auch beim Behandeln des Cymols mit reinem Schwefelsäurehydrat in der Kälte bildet sich immer neben der gewöhnlichen α -Sulfonsäure auch β -Sulfonsäure in geringen Mengen. Bei Bearbeitung von je 10 g Cymol und 50 g Schwefelsäure, die zu ihrer Umsetzung bei mittlerer Temperatur 2—3 Tage gebrauchten, erhielten wir nach dem Neutralisiren mit Baryt durchschnittlich 7—8 g des α -sulfonsauren und $\frac{1}{2}$ g des β -sulfonsauren Salzes. In grösserer Menge wird die letztere Verbindung erhalten, wenn man die Sulfonirung in höherer Temperatur ausführt, dann tritt aber immer gleichzeitige Bildung von Cymoldisulfonsäure ein und bei noch höher gesteigerter Temperatur erfolgt theilweise Verkohlung. Wir fanden es zur Darstellung der Cymol- β -sulfonsäure am geeignetsten, das Gemenge von 1 Theil Cymol und 5 Theilen Schwefelsäure unter öfterem Schütteln 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen; das erhaltene Produkt ist unter diesen Umständen tief dunkelbraun und es ist nöthig, die aus ihm dargestellten Barytsalze durch Kochen mit Thierkohle zu entfärben. Aber man erhält so, namentlich wenn man die Sulfonirung immer nur mit kleinen Mengen, nicht mehr als 10 g, ausführt, Ausbeuten an β -sulfonsaurem Baryt von 15—20 pCt. des in Reaktion gebrachten Cymol's. Nach dem Entfernen des leicht in schönen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen sich ausscheidenden α -sulfonsauren Baryt's behandelt man den beim Eindampfen der Mutterlauge zur Syrupsconsistenz bleibenden Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol, wodurch das Barytsalz der Cymoldisulfonsäure¹⁾ vollkommen entfernt wird. Man erhält so das reine β -sulfonsaure Barytsalz als eine durchbaus unkrystallinische, zähe, leimartige Masse, die sich zu Fäden ziehen lässt. Es besitzt einen lange anhaftenden, intensiv

¹⁾ Diese Disulfonsäure wird eben im hiesigen Laboratorium näher untersucht.

süssen Geschmack, während das Salz der Sulfonsäure einen herben, bitteren Geschmack hat. Beim Eintrocknen über Schwefelsäure im Exsiccator verwandelt sich die leimartige Gallerte in eine gelbliche, hornartige Masse, die sich zu einem weissen, staubigen Pulver zerreiben lässt. Dieses pulverförmige Salz verliert beim Trocknen auf 150° C. bis zum constanten Gewicht noch nahezu 3 Molekül Wasser: Gefunden 8.37 pCt. und 8.43 pCt. Wasser — berechnet für $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2 Ba + 3 H_2O = 8.75$ pCt. Wasser. Die Baryumbestimmung liess finden: 24.38 und 24.21 pCt. Baryum für das entwässerte Salz, während die Formel 24.33 pCt. Baryum erfordert. Eine Löslichkeitsbestimmung des Salzes liess sich nicht wohl ausführen, da die gesättigte Lösung einen dicken Syrup darstellt, dessen Uebergang in die gallertige Form beim Bewegen sofort erfolgt. In einer noch dünnflüssigen, also von der Sättigung noch weit entfernten Lösung fanden wir 24.75 g trocknes Salz aus 100 g Lösung.

Das *p*-cymol- β -sulfonsaure Blei ist ebenfalls ein nicht krystallisirendes, ungemein leicht lösliches Salz, das beim Eindampfen einen zähen Leim bildet, der sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure zu staubigem Pulver zerreiben lässt. Auch dieses Pulver verliert beim Trocknen auf 150° C. nahezu 3 Molekül Wasser. Gefunden 7.42 und 7.32 pCt. Berechnet 7.87 pCt. Wasser. Das entwässerte Salz lieferte bei der Bleibestimmung: Blei 32.48 und 32.32 pCt., während die Formel 32.59 pCt. verlangt.

Die *p*-Cymol- β -sulfonsäure, aus dem Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff dargestellt, ist in Wasser äusserst leicht löslich und hinterbleibt beim Eintrocknen ihrer zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung in körnig erscheinenden Krystallaggregaten. Diese sind in Wasser in jedem Verhältniss, in Alkohol weniger löslich, in Aether unlöslich, sie schmelzen ¹⁾, nachdem sie bei 100° C. getrocknet sind, bei 130 — 131° C. (uncorr.). Ob sie Krystallwasser enthalten konnte ihrer enormen Hygroskopicität wegen nicht bestimmt werden.

Das Natron- und das Kalisalz der Cymol- β -sulfonsäure sind in Wasser gleichfalls sehr löslich, können jedoch in kleinen, undeutlichen Krystallen erhalten werden, die für beide Salze 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

¹⁾ Der Schmelzpunkt der α -Cymol- α -sulfonsäure ist von Fittica (diese Berichte VII, 1361) zu 270° , von Spica (diese Berichte XIV, 654) zu 50 — 51° C. angegeben. Beide Angaben bedürfen der Berichtigung: die Cymol- α -sulfonsäure krystallisiert aus Wasser, wie das schon von Jacobsen (diese Berichte XI, 1060) für die Krystallisation aus schwefelsäurehaltiger Lösung angegeben ist, in tafelförmigen Krystallen, die 2 Molekül Wasser enthalten. Die nicht entwässerten Krystalle nun schmelzen in ihrem Krystallwasser bei 78 — 79° C., die entwässerte Säure aber schmilzt nach unseren Bestimmungen bei 220° C.

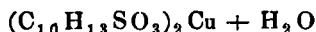
Natronsalz:

Gefunden 6.89 und 7.17 pCt. Wasser; 9.64 und 9.71 pCt. Natrium
 Berechnet 7.09 pCt. Wasser; 9.74 pCt. Natrium.

Kalisalz:

Gefunden 6.37 und 6.63 pCt. Wasser; 14.86 und 15.33 pCt. Kalium
 Berechnet 6.66 pCt. Wasser; 15.50 pCt. Kalium.

Auch das Kupfersalz haben wir in mikroskopisch kleinen, grünen Krystallblättchen erhalten, die nach der Formel



zusammengesetzt sind.

Gefunden 3.38 und 3.39 pCt. Wasser; 12.65 und 12.99 pCt. Kupfer
 Berechnet 3.54 pCt. Wasser; 12.93 pCt. Kupfer.

Das Kalksalz gleicht in Allem dem obenbeschriebenen Barytsalz und kann nicht krystallisirt erhalten werden; die über Schwefelsäure eingetrocknete und zu Pulver zerriebene Masse entspricht der Formel: $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Gefunden 6.85 und 6.81 pCt. Wasser; 8.53 pCt. Calcium

Berechnet 6.89 pCt. Wasser; 8.23 - -

Das Chlorid und Amid haben wir bis jetzt nur in Form von unkrystallinischen Oelen erhalten können; doch behalten wir uns noch nähere Angaben darüber vor.

Freiburg i. B. 10. October 1881.

409. J. Reinke: Ueber aldehydartige Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen.

(Eingegangen am 24. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Zellen grüner Pflanzen findet sich eine Substanz von den Eigenschaften der Aldehyde. Ich erlaube mir, hier in Kürze die Resultate einer, in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Krätschmar über diese Substanz von mir angestellten Untersuchung vorzulegen.

Die hauptsächlichsten Merkmale der in Rede stehenden Substanz sind Flüchtigkeit und ein energisches Reduktionsvermögen, sowohl gegen alkalische Silbernitratlösung, wie gegen alkalische Kupfersulfatlösung. Dabei zeigt sich der Körper in zwei bemerkenswerthen Modifikationen, welche sich vornehmlich durch den Grad der Flüchtigkeit von einander unterscheiden.

Zunächst ein paar Beispiele. Wenn man eine Anzahl Blätter des gewöhnlichen Weinstocks zerkleinert und den von der Masse ab-