

eine Zersetzung statt; dieselbe trat aber ein, als ich die Verbindung mit alkoholischem Kali 4—5 Stunden bei 100° digerirte. Der Röhreninhalt stellt einen Krystallbrei dar, der durch wenig Wasser sich auflöst. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abgedampft und das Product mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren bleibt eine gelbbraune Masse zurück, welche in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich ist und aus letzterem in schwach gefärbten Blättchen krystallisiert, die bei 104° schmelzen. Die Analyse ergab, dass das Monobromtoluylendiamin vorliegt:

Berechnet für C ₆ H ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Gefunden
Br	39.8	39.56 pCt.
N	13.93	13.86 -

Das Monobromtoluylendiamin ist eine ausgesprochene Base, es ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Es sei noch erwähnt, dass Koch¹⁾ diese gebromte Base ausgehend von der Bromdiacetverbindung darzustellen versuchte. Er erhielt indess beim Behandeln der betreffenden Substanz mit Alkali zunächst Brommonacettoluylendiamin und bei weiterer Einwirkung das durch diese Substanz verunreinigte Bromtoluylendiamin. Tiemann²⁾ wiederholte diesen Versuch und fand, dass bei längerem Kochen das Monobromdiacettoluylendiamins eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Base entsteht, die er aber nicht weiter untersuchte.

494. Th. Weyl und A. Goth: Ueber die Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Phloroglucin in alkalischer Lösung.

II. Mittheilung.³⁾

[Aus dem physiologischen Institut zu Erlangen.]

(Eingegangen am 24. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der eine von uns hat früher³⁾ in Gemeinschaft mit X. Zeitler nachgewiesen, dass die Menge von bewegtem Sauerstoff, welcher unter gewissen Verhältnissen von einer bestimmten Menge Pyrogallol in Kalilauge aus einem gemessenen Luftquantum gebunden („absorbirt“) wird, von der Alkalescenz der Lösung abhängig ist, so zwar dass 0.25 Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge von 1.050 spec. Gew. fast allen durch-

¹⁾ Compt. rend., 68, 1568.

²⁾ Diese Berichte III, 217.

³⁾ I. Mittheilung vergl. Ann. Chem. Pharm. 205, 255 (1880).

geleiteten Sauerstoff banden, während eine gleiche Menge Pyrogallol in Kalilauge von niedrigerem oder höherem specifischen Gewicht weniger Sauerstoff zurückhielten.

Wir legten uns nun ferner die Frage vor, ob die Bindung des Sauerstoffs durch Pyrogallol von der Anwesenheit eines bestimmten Alkalis abhängig sei oder von der Anwesenheit eines Alkalis überhaupt.

Wir suchten weiter zu erfahren, ob bei der Einwirkung eines Alkalis auf das Pyrogallol eine Verbindung entstünde, welche für die Bindung des Sauerstoffs verantwortlich zu machen sei. Die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen waren die in der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand beschriebenen.

Eine Lösung von hydrochlorweflgsaurem Natrium wurde auf ein Mal in grösserer Menge (circa 10 L) dargestellt. Sie trat dann aus einer Flasche mit Hebervorrichtung von unten in die Büretten ein. Vor Luftzutritt schützte die Verbindung mit der Gasleitung, deren Hahn stets geöffnet blieb, und eine zwischen Reagens und Gasleitung eingeschaltete Waschflasche mit einer Lösung von Pyrogallol in sehr verdünnter Natronlauge. Das hydrochlorweflgsaure Natrium blieb, auf diese Weise verwahrt, 6—8 Wochen hindurch fast unverändert.

Das für die Versuche benutzte Wasserstoffgas liessen wir durch Kaliumpermanganat, dann durch eine schwach alkalische Lösung von Pyrogallol streichen.

In jedem Versuche gingen dreimal hintereinander je 250 ccm Luft durch die Pyrogallol-Lösung.

Für die Berechnung des Sauerstoffgehaltes der durchgepressten Luft nahmen wir an, dass diese mit Feuchtigkeit gesättigt sei und 20.95 Vol.-pCt. Sauerstoff enthielte. Danach finden sich in 750 ccm feuchter Luft 157.1 ccm feuchter Sauerstoff bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Ueber die Details unserer Versuche giebt die oben citirte I. Mittheilung die nötige Auskunft. Dort findet sich auch eine Skizze des von uns benutzten Apparates.

I. Ueber die Bindung des Sauerstoffs durch Pyrogallol in Natronlauge.

Wir studirten zunächst die „absorbirende“ Kraft einer mit 10 ccm Natronlauge von wechselnder Concentration bereiteten Lösung von Pyrogallol.

Die Resultate waren folgende:

Versuchsreihe A.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.030 spec. Gew.

Versuch 1.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 47.7 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.Flasche B: 5 ccm Indigo = 64.0 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 22° u. 789.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	1.5 ccm	3.4 ccm
II.	250 -	6.2 -	6.4 -
III.	250 -	7.1 -	6.7 -
	750 ccm	14.8 ccm	16.5 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.47 ccm 0.172 ccm 0.143 ccm

Von 141.47 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.172 + 0.143
= 0.315 ccm oder 0.22 pCt.

Versuch 2.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 88.0 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.Flasche B: 5 ccm Indigo = 98.4 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 21.5° u. 789.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	12.0 ccm	8.9 ccm
II.	250 -	6.0 -	4.5 -
III.	250 -	5.8 -	5.1 -
	750 ccm	23.8 ccm	18.5 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.71 ccm 0.15 ccm 0.105 ccm

Von 141.71 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.15 + 0.105
= 0.255 ccm oder 0.179 pCt.

Versuch 3.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 3.2 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.Flasche B: 5 ccm Indigo = 3.7 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 24.5° u. 786 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	0.5 ccm	0.4 ccm
II.	250 -	0.5 -	0.3 -
III.	250 -	0.4 -	0.2 -
	750 ccm	1.4 ccm	0.9 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

139.62 ccm 0.235 ccm 0.135 ccm

Von 139.62 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.235 + 0.135
= 0.37 ccm oder 0.27 pCt.

Versuchsreihe B.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.060 spec. Gew.

Versuch 4.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 13.8 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 13.8 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 18.5° u. 783 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	3.8 ccm	1.0 ccm
II.	250 -	6.5 -	4.9 -
III.	250 -	3.7 -	3.3 -
	750 ccm	14.0 ccm	9.2 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.91 ccm 0.564 ccm 0.371 ccm

Von 141.91 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.564 + 0.371 = 0.935 ccm oder 0.66 pCt.

Versuch 5.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 3.3 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 3.3 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 22.5° u. 741 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	1.1 ccm	0.8 ccm
II.	250 -	0.8 -	0.5 -
III.	250 -	1.8 -	1.0 -
	750 ccm	3.7 ccm	2.3 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.52 ccm 0.623 ccm 0.388 ccm

Von 141.52 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.623 + 0.388 = 1.01 ccm oder 0.71 pCt.

Versuch 6.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 13.4 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 12.5 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 19° u. 786.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	4.3 ccm	0.9 ccm
II.	250 -	5.5 -	3.6 -
III.	250 -	3.8 -	4.8 -
	750 ccm	13.6 ccm	9.3 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

142.34 ccm 0.564 ccm 0.414 ccm

Von 142.34 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.564 + 0.414 = 0.978 ccm oder 0.685 pCt.

Versuchsreihe C.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.100 spec. Gew.

Versuch 7.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 12.9 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 12.9 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 25.5° u. 744.5 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	3.7 ccm	2.6 ccm
II.	250 -	1.7 -	1.0 -
III.	250 -	2.9 -	1.9 -
	750 ccm	8.3 ccm	5.5 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

140.76 ccm 0.715 ccm 0.474 ccm

Von 140.76 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.715 + 0.474 = 1.189 ccm oder 0.84 pCt.

Versuch 8.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 10.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 10.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 19.5° u. 787 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	3.1 ccm	0.8 ccm
II.	250 -	2.2 -	1.3 -
III.	250 -	4.1 -	1.8 -
	750 ccm	9.4 ccm	3.9 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

142.19 ccm 0.995 ccm 0.413 ccm

Von 142.19 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.995 + 0.413 = 1.408 ccm oder 0.99 pCt.

Versuch 9.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 10.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 10.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 20.5° u. 787 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	2.9 ccm	0.2 ccm
II.	250 -	3.0 -	0.2 -
III.	250 -	3.2 -	1.2 -
	750 ccm	9.1 ccm	1.6 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.71 ccm 0.964 ccm 0.169 ccm

Von 141.71 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.964 + 0.169 = 1.133 ccm oder 0.799 pCt.

Versuchsreihe D.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.315 spec. Gew.

Versuch 10.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 2.9 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 2.9 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 17.5° u. 728.5 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	2.2 ccm	1.1 ccm
II.	250 -	1.6 -	0.9 -
III.	250 -	2.5 -	1.9 -
	750 ccm	6.3 ccm	3.9 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.52 ccm 1.208 ccm 0.748 ccm

Von 141.52 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 1.208 + 0.748 = 1.956 ccm oder 1.88 pCt.

Versuch 11.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 9.3 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 9.3 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 27° u. 738 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	5.2 ccm	0.9 ccm
II.	250 -	3.9 -	2.2 -
III.	250 -	3.4 -	1.6 -
	750 ccm	12.5 ccm	4.7 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

138.83 ccm 1.49 ccm 0.56 ccm

Von 138.83 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 1.49 + 0.56 = 2.05 ccm oder 1.48 pCt.

Versuch 12.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 13.8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 13.8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 26° u. 740 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.3 ccm	3.0 ccm
II.	250 -	5.8 -	4.5 -
III.	250 -	3.5 -	2.7 -
	750 ccm	15.6 ccm	10.2 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

139.67 ccm 1.257 ccm 0.822 ccm

Von 139.67 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 1.257 + 0.822 = 2.079 ccm oder 1.48 pCt.

Wir stellen die Versuche noch einmal in Tabelle I zusammen.

Tabelle I.

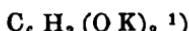
Laufende No.	Durchgeleitete Luft in ccm	Temperatur Grad C.	Barometer mm	Gehalt der durchge- leiteten Luft an trockenem Sauerstoff von 0° u. 760 mm ccm	Nicht absorbiert, trockner Sauerstoff von 0° und 760 mm	
					in ccm	in Prozenten des durch- geleiteten Sauerstoffs
Versuchsreihe A: Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm NaOH von 1.030 spec. Gewicht						
1	750	22	739.5	141.47	0.315	0.22
2	750	21.5	739.5	141.71	0.255	0.179
3	750	24.5	736	139.62	0.37	0.27
Versuchsreihe B: Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm NaOH von 1.060 spec. Gewicht						
4	750	18.5	733	141.91	0.935	0.66
5	750	22.5	741	141.52	1.01	0.71
6	750	19.0	736.5	142.34	0.978	0.685
Versuchsreihe C: Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm NaOH von 1.100 spec. Gewicht						
7	750	25.5	744.5	140.76	1.189	0.84
8	750	19.5	737	142.19	1.408	0.99
9	750	20.5	737	141.17	1.133	0.799
Versuchsreihe D: Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm NaOH von 1.315 spec. Gewicht						
10	750	17.5	728.5	141.52	1.956	1.38
11	750	27	738	138.83	2.05	1.48
12	750	26	740	139.67	2.079	1.48

Wie die Tabelle zeigt, wurde am meisten Sauerstoff gebunden, wenn 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge mit 1.030 spec. Gew. gelöst waren. Diese „Absorptionsgrösse“ nahm mit steigender Concentration der Natronlauge ab.

Dasselbe Resultat ergab sich auch nach unserer ersten Abhandlung für Kalilauge. Nur wurde für diese eine Concentration (spec. Gew. 1.015) aufgefunden, welche fast ebenso schlecht wirkte wie die sehr concentrirte Lauge (spec. Gew. 1.500).

Wir schliessen aus unseren Versuchen, dass sich für die Absorption des Sauerstoffs eine Lösung von 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.030 spec. Gew. am meisten empfiehlt.

Es wurde nun ferner aus den mitgetheilten Daten berechnet, ob das Maximum der Absorption des Sauerstoffs eingetreten sei, wenn das Pyrogallol mit derjenigen Menge von Natron- resp. Kalilauge zusammengebracht war, welche zur eventuellen Bildung der Verbindung



gerade genügte.

Tabelle II.

Spec. Gewicht	10 ccm Natronlauge ²⁾ enthalten NaOH	NaOH ³⁾ nötig, um die 0.25 g Pyrogallol entsprechende Menge $C_6H_3(ONa)_3$ zu bilden.	Absorbiert ⁴⁾ Sauerstoff. Procent. Mittelzahl
NaOH 1.030	0.232	0.238	99.8
- 1.060	0.496	0.238	99.3
- 1.100	0.77	0.238	99.1
- 1.325	3.12	0.238	98.5
KOH 1.025	0.3	0.033	98.4
- 1.050	0.6	0.033	98.8
- 1.500	4.7	0.033	96.9

Wirklich ergibt sich, wie Tabelle II zeigt, dass dies Absorptionsmaximum (99.5 pCt. des durchgeleiteten Sauerstoffs absorbirt) erreicht wurde, wenn statt 0.238 NaOH, welche aus 0.25 Pyrogallol die Ver-

¹⁾ Resp. KOH für die mit KOH angestellten Versuche. Gehalt an KOH und an NaOH durch Titriren bestimmt.

²⁾ Resp. KOH für die mit KOH angestellten Versuche. Vergl. unsere erste Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 205, 258).

³⁾ Berechnet aus Tab. I und aus den in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten Werthen.

⁴⁾ Wohl zuerst von Pelouze (nach Gmelin, Organ. Chem. V, 803) dargestellt.

bindung $C_6H_3(ONa)_3$ bilden würden, 0.232 Natronlauge¹⁾ geboten würden.

Unsere früher (1. Mittheilung) mit Kalium angestellten Versuche sind dieser Annahme nicht günstig. (Tabelle II.)

Um aus 0.25 g Pyrogallol die Verbindung $C_6H_3(OK)_3$ zu bilden, wären der Rechnung nach 0.033 g KOH nötig. Wir erhielten aber die besten Resultate, wenn auf 0.25 g Pyrogallol 0,6 g KOH (spec. Gewicht der Kalilauge = 1.050) kamen.

Wir werden also bis auf weiteres dieser Annahme nicht allzugrossen Werth beilegen dürfen, wenn wir auch kaum geneigt sein werden, das Zusammentreffen des Absorptionsmaximums mit der für die Entstehung des Pyrogallolnatrium nothwendigen Menge Natronlauge als ein zufälliges zu bezeichnen.

Am meisten widerspricht der Richtigkeit unserer Vermuthung die Angabe von Pelouze (l. c.)²⁾, dass sich die Natrium- und die Kaliumverbindung des Pyrogallols nur bei Luftabschluss bilden³⁾.

II. Ueber die Bindung des Sauerstoffs durch Pyrogallol und Sodalösung.

a) Die Zerlegung des secundären Natriumcarbonats durch Pyrogallol.

Wir wünschten ferner zu erfahren, in welcher Weise sich die Sauerstoffbindung gestalte, wenn das in Soda gelöste Pyrogallol mit atmosphärischer Luft zusammengebracht würde.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, dass unter diesen Verhältnissen Kohlensäure frei würde.

Daraufhin stellten wir folgendes Experiment an.

In einem Kolben befanden sich 4 g Pyrogallol, welche in 53 ccm Sodalösung von 1.110 spec. Gew. (entsprechend 3.8 g NaOH) gelöst wurden. Das Pyrogallol (von Kahlbaum bezogen) war säurefrei. Seine wässrige Lösung veränderte empfindliches Lakmuspapier nicht im geringsten.

Durch diesen Kolben wurde in langsamem Strome kohlensäurefreie Luft gesaugt, welche nach dem Durchtritt durch den mit Pyrogallol gefüllten Kolben durch ein Gefäss mit titrirtem Barytwasser strich.

Es wurde dreimal hintereinander je eine Stunde Luft durchgesaugt. Jedesmal waren 50 ccm titrirtes Barytwasser vorgelegt.

50 ccm Barytwasser entsprachen 100 ccm Oxalsäure = 0.1 Kohlensäure.

¹⁾ Der Gehalt der Natronlauge wurde durch Titration mit Normalschwefelsäure bestimmt.

²⁾ Das Original lag uns nicht vor.

³⁾ Stenhouse [Annalen der Chemie 45, 6 (1848)] hat diese Verbindungen überhaupt nicht in Krystallen erhalten.

Nach Verlauf einer Stunde wurde in 10 ccm Barytwasser die erzeugte Kohlensäure durch Titrirung mit Oxalsäure bestimmt. Als Indicator diente Rosolsäure.

Die folgenden Zahlen für die producire Kohlensäure sind Mittelwerthe aus je drei Titrirungen.

1. Durchleitung producirt: 0.020 Kohlensäure

2. Durchleitung producirt: 0.015 Kohlensäure

3. Durchleitung producirt: 0.0155 Kohlensäure

Summe 0.0505 Kohlensäure.

Damit wurde der Versuch abgebrochen:

Wie ist diese Kohlensäureproduktion zu erklären?

Nach Gmelin (Handbuch 5, 802) würde die „Pyrogallussäure“ als (schwache) Säure die Kohlensäure von Kali und Natron abscheiden.

Diese Annahme scheint unrichtig, seitdem wir wissen, dass bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Pyrogallol Essigsäure entsteht. Diese Säure wird das kohlensaure Natrium zersetzen. Da aber die Entstehung der Essigsäure nur langsam erfolgen kann, wenn dem Pyrogallol der Sauerstoff nur in langsamem Strome — wie in unserem Versuche — zugeführt wird, so konnte die Spaltung des kohlensauren Natriums auch nur langsam vor sich gehen.

Wenn diese Erklärung richtig ist, dürfte die Verbindung $C_6H_3(O\ Na)_3$ nur dann in der Lösung bestehen bleiben können, wenn auf einmal nur soviel Essigsäure entsteht, als der Hälften des im (secundären) Natriumcarbonat enthaltenen Natriums entspricht.

Auf diese Frage denken wir zurückzukommen.

b) Die Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol
in Sodalösung.

Die Versuchsanordnung war die oben beschriebene.

Versuchsreihe A.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.030 spec. Gew.

Versuch 13.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 4 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O_2 .

Flasche B: 5 ccm Indigo = 4 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O_2 .

	Durchgeleitete Luft bei 19° u. 743.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	1.3 ccm	0.3 ccm
II.	250 -	2.4 -	0.8 -
III.	250 -	2.8 -	1.3 -
	750 ccm	6.5 ccm	2.4 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

143.69 ccm 0.904 ccm 0.333 ccm

Von 143.69 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.904 + 0.333
= 1.237 ccm oder 0.86 pCt.

Versuch 14.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 25.7 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 25.7 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 20.5° u. 735.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.3 ccm	3.5 ccm
II.	250 -	5.0 -	5.5 -
III.	250 -	5.2 -	4.1 -
	750 ccm	16.5 ccm	13.1 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.42 ccm 0.714 ccm 0.567 ccm

Von 141.42 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.714 + 0.567
= 1.281 ccm oder 0.906 pCt.

Versuchsreihe B.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.060
spec. Gew.

Versuch 15.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 17.7 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 17.7 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 28.5° u. 735 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	8.1 ccm	3.1 ccm
II.	250 -	3.6 -	3.5 -
III.	250 -	3.8 -	3.2 -
	750 ccm	15.5 ccm	9.8 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

137.58 ccm 0.974 ccm 0.615 ccm

Von 137.58 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.974 + 0.615
= 1.589 ccm oder 1.16 pCt.

Versuch 16.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 19.0 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 19.0 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 25.5° u. 735.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	8.4 ccm	3.7 ccm
II.	250 -	3.3 -	2.7 -
III.	250 -	5.4 -	4.6 -
	750 ccm	17.1 ccm	11.0 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

139.06 ccm 1.00 ccm 0.644 ccm

Von 139.06 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 1.00 + 0.644
= 1.644 ccm oder 1.18 pCt.

Versuchsreihe C.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.100
spec. Gew.

Versuch 17.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 21.4 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 21.4 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 21° u. 740 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.3 ccm	5.0 ccm
II.	250 -	5.1 -	4.9 -
III.	250 -	5.6 -	3.7 -
	750 ccm	17.0 ccm	13.6 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

142.05 ccm 0.88 ccm 0.71 ccm

Von 142.05 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.88 + 0.71
= 1.59 ccm oder 1.19 pCt.

Versuch 18.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 22.8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 22.8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

	Durchgeleitete Luft bei 21.5° u. 740 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.0 ccm	1.9 ccm
II.	250 -	5.8 -	6.3 -
III.	250 -	6.1 -	5.7 -
	750 ccm	17.9 ccm	13.9 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.81 ccm 0.872 ccm 0.677 ccm

Von 141.81 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 0.872 + 0.677
= 1.55 ccm oder 1.09 pCt.

Versuchsreihe D.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.160
spec. Gew.

Versuch 19.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 21° u. 741.5 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.0 ccm	1.7 ccm
II.	250 -	2.1 -	2.4 -
III.	250 -	1.9 -	1.8 -
	750 ccm	10.0 ccm	5.9 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm
142.34 ccm 1.39 ccm 0.82 ccm

Von 142.34 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 1.39 + 0.82
= 2.21 ccm oder 1.55 pCt.

Versuch 20.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 8.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.
Flasche B: 10 ccm Indigo = 9.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 25° u. 743 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	2.9 ccm	0.6 ccm
II.	250 -	2.9 -	1.3 -
III.	250 -	5.4 -	3.6 -
	750 ccm	11.2 ccm	5.5 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm
140.71 ccm 1.465 ccm 0.644 ccm

Von 140.71 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 1.465 + 0.644
= 2.109 ccm oder 1.498 pCt.

Versuch 21.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 15.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.
Flasche B: 10 ccm Indigo = 15.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O₂.

Durchgeleitete Luft bei 28° u. 740.5 mm		Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	5.6 ccm	2.5 ccm
II.	250 -	5.3 -	4.0 -
III.	250 -	6.3 -	5.8 -
	750 ccm	17.2 ccm	12.3 ccm

Entsprechend trocknem Sauerstoff von 0° und 760 mm
141.18 ccm 1.234 ccm 0.882 ccm

Von 141.18 ccm O₂ wurden also nicht absorbirt 1.234 + 0.882
= 2.116 ccm oder 1.499 pCt.

Das Versuchsergebniss ist in Tabelle III. zusammengestellt.

Tabelle III.

Laufende No.	Durchgeleitete Luft in ccm	Temperatur Grad C.	Barometer mm	Nicht absorbiert Sauerstoff		
				Gehalt der durchge- leiteten Luft an trockenem Sauerstoff. Re- duzierter Werth ccm	in Procenten des durch- geleiteten Sauerstoffs	prozentischer Mittelwerth
Versuchsreihe A: 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.030 spec. Gewicht						
13	750	19	743.5	143.69	1.237	0.86
14	750	20.5	735.5	141.42	1.281	0.906
Versuchsreihe B: 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.06 spec. Gewicht						
15	750	28.5	735	137.58	1.589	1.16
16	750	25.5	735	139.06	1.644	1.18
Versuchsreihe C: 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.1 spec. Gewicht						
17	750	21	740	142.05	1.59	1.119
18	750	21.5	740	141.81	1.55	1.09
Versuchsreihe D: 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.16 spec. Gewicht						
19	750	21	741.5	142.34	2.21	1.55
20	750	25	743	140.71	2.109	1.498
21	750	23	740.5	141.18	2.116	1.499

Aus der Tabelle geht hervor, dass Pyrogallol den Sauerstoff in schwachen Sodalösungen besser als in starken bindet.

Die Absorptionsgrösse scheint für die von uns gewählten Versuchsbedingungen ihr Optimum zu haben, wenn 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.030 spec. Gewicht gelöst wurden.

Die Sauerstoff bindende Kraft des Pyrogallols ist also bei Anwendung von NaOH, KOH und Na_2CO_3 eine Funktion der Alkaliescenz der Lösung.

III. Ueber die Bindung von Sauerstoff durch Phloroglucin in Natronlauge.

Das Phloroglucin, dem Pyrogallol isomer, scheint bisher auf seine Sauerstoff bindende Kraft nicht untersucht zu sein.

Unser Präparat bezogen wir von Kahlbaum. Dasselbe war, wie mir Herr Dr. Bannow freundlichst mittheilte, nach der Methode von Barth durch Schmelzen von Resorcin mit Natronhydrat dargestellt worden.

Der Körper schmolz bei 200° und gab mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

Unsere Versuche sind noch nicht sehr zahlreich. Sie wurden nach der oben ausführlich beschriebenen Methode dargestellt.

Wir erhielten die in Tabelle IV. zusammengestellten Werthe.

Tabelle IV.

Lau-fende No.	Durch- geleitete Luft ccm	Tempe- ratur Grad C.	Barometer	Gehalt der durch- geleiteten Luft an trockenem Sauerstoff, reduzierter Werth ccm	Nicht absorbiert Sauerstoff	
					ccm	in pCt. des durch- geleiteten Sauerstoffs

0.25 g Phloroglucin in 10 ccm Natronlauge von
1.030 spec. Gew.

1	750	15	736	144.222	0.8524	0.59
2	750	16.5	736.5	143.574	0.943	0.656

Die Tabelle zeigt, dass Phloroglucin in gleicher Weise wie Pyrogallol Sauerstoff zu binden vermag. Doch scheint die Sauerstoff bindende Kraft des Phloroglucins schwächer als die des Pyrogallols zu sein.

Wir denken die Sauerstoff bindende Kraft des Phloroglucins demnächst eingehender zu studiren.

Erlangen, den 28. Juli 1881.

495. K. Kraut: Zur Geschichte des Tropins.

(Eingegangen am 14. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter der Ueberschrift „Zerlegung des Tropins“ hat Hr. Ladenburg¹⁾ der Gesellschaft eine Mittheilung zugehen lassen, in welcher er für sich das ausschliessende Privileg in Anspruch nimmt, das Tropin zu untersuchen und demnächst synthetisch darzustellen. Da Hrn. Merling's Untersuchung dieser Base, von der einige Monate früher Nachricht gegeben wurde²⁾, durch mich veranlasst worden ist, so sehe ich mich gezwungen, unsere Anrechte auf Weiterführung dieser Arbeit zu vertheidigen und die Ansprüche Ladenburg's als unbegründet zurückzuweisen.

Die Untersuchungen von Fittig und Wurster³⁾ über Atropäsäure und die Weise, wie die Verfasser meiner eigenen Arbeiten gedacht hatten, gaben mir Anlass mich auf's Neue mit dieser Säure zu beschäftigen. Obgleich Hr. Merling unzweifelhaft mit viel kleineren Quantitäten als Fittig und Wurster arbeitete, „war er doch in der Lage, die Angaben dieser Gelehrten in mehr als einer Beziehung zu ergänzen und zu berichtigen“, wie aus seiner Publikation in Liebig's Annalen⁴⁾ zu ersehen ist.

Da das Atropin das Ausgangsmaterial für diese Arbeit bildete, so wurde Tropin als zweites Produkt gewonnen. Und da nur die Kostspieligkeit des Materials vor 16 Jahren meiner eigenen Untersuchung des Tropins eine Grenze gesetzt hatte, so wurde dieselbe selbstverständlich wieder aufgenommen, sobald Material vorlag.

Hr. Ladenburg ist nun der Meinung, dieses hätte nicht geschehen dürfen, weil er inzwischen angefangen hat, sich mit dem Tropin zu beschäftigen. Der Verfasser der Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie hätte indess „die Traditionen unserer

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2126.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1829.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 145.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 1.