

Fluorescenz zeigen, welche an die des Dioxypyromellithsäure- und Dioxyterephitalsäure-Esters erinnert.

Es sei mir noch erlaubt zu bemerken, dass Hr. Dr. Homolka schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, dass Benzochinon, wie auch sehr viele andere Chinone, mit Cyan-Kalium reagiren unter Bildung von fluorescirenden Farbstoffen, über deren Natur er sich keine Vorstellung machen konnte. Vielleicht bilden sich hier auch Cyan-Derivate des Chinons oder Hydrochinons.

Die Versuche über die Ersetzbarkeit der Chloratome im Chloranil durch verschiedene andere Radicale werden fortgesetzt, sowie auch über Durylsäurechinon und Pyromellithsäurechinon¹⁾.

München, den 27. Juni 1887.

481. G. Lunge: Ueber die Nachweisung von Stickstoffverbindungen in selenhaltiger Schwefelsäure.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Ein früherer Schüler, Hr. C. Kappeler in New-York, fragte vor kurzem bei mir an, ob mir etwas darüber bekannt sei, dass das in der Schwefelsäure als Verunreinigung vorkommende Selen eine der Salpetersäure-Reaction ähnliche Reaction mit Diphenylamin gebe. Er interessire sich für diesen Gegenstand aus technischen Gründen, habe aber in der Literatur keine Angabe darüber gefunden.

Da auch mir hierüber nichts bekannt war, so habe ich diese Sache näher untersucht und erlaube mir in Folgendem meine Beobachtungen mitzutheilen. Ich habe dieselben zum Theil mit selbst dargestellter seleniger Säure, zum Theil mit solcher angestellt, welche ich durch die Güte des Hrn. Prof. Hantzsch aus der Sammlung des hiesigen chemisch-analytischen Laboratoriums erhalten hatte. Die erstere stellte ich mir dar, durch Auflösen von Selen in Königswasser, dreimaliges Eindampfen mit grossem Ueberschuss von Salzsäure zur staubigen Trockniss und Kochen mit völlig reiner, concentrirter Schwefelsäure. Das zweite Präparat war durch Verbrennen von Selen und Sublimiren der erhaltenen selenigen Säure als schöne weisse Krystallnadeln erhalten worden, und wurde in wässriger Lösung der concen-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 1.

trirten Schwefelsäure zugesetzt. In beiden Fällen konnte Salpetersäure etc. nicht vorhanden sein.

Diese selenhaltige Schwefelsäure gab folgende Reactionen. Beim Zusatz einer Lösung von Diphenylamin in ziemlich concentrirter Schwefelsäure entstand zunächst keine Färbung. Wenn man aber auf das Säuregemisch etwas Wasser schichtete, so entstand genau dieselbe kornblumenblaue Färbung wie bei einer Stickstoffsäuren enthaltenden Schwefelsäure (auch diese giebt die Reaction erst bei Zusatz von Wasser).

Mit Eisenvitriollösung überschichtet, entsteht bei selenhaltiger Schwefelsäure zunächst dieselbe Erscheinung wie bei Anwesenheit von Stickstoffsäuren, nämlich ein braungelber oder gelbrother Ring an der Berührungsstelle. Dieser verschwindet aber beim Erwärmen nicht, sondern wird dadurch oder auch schon bei längerem Stehen dunkler und erfüllt bald die Flüssigkeit mit rothem reducirtem Selen. Diese, zur Nachweisung von Selen ja schon längst angewendete, Reaction fällt besonders schön aus, wenn man statt Eisenvitriol das diesselb auch in anderer Beziehung als Reagens oft vorzuziehende Eisenchlorür anwendet; dann bringt nämlich das in der grünen Lösung äusserst fein vertheilte rothe Selen die Täuschung einer Fluorescenz hervor.

Es ist also klar, dass man bei Gegenwart von seleniger Säure weder mit Diphenylamin noch mit Eisenoxydulsalz auf Stickstoffsäuren reagiren kann. Auch auf die Indigoreaction kann man sich nicht verlassen, da die Selensäure den Indigo reducirt und man daher, um etwa vorhandene Selensäure zu zerstören, vorher mit etwas Salzsäure versetzen müsste, wobei Spuren von Stickstoffsäuren ebenfalls zerstört werden würden.

Ich habe auch die grüne Lösung geprüft, welche man durch Erwärmen von Selen mit concentrirter Schwefelsäure erhält. Wenn man diese mit mehr Schwefelsäure bis beinahe zur Farblosigkeit verdünnt, mit schwefelsaurer Diphenylaminlösung vermischt und mit Wasser überschichtet, so entsteht zunächst nur eine rothe Färbung von ausgeschiedenem Selen an der Berührungsstelle. Nach einiger Zeit aber, zuweilen erst nach einer Viertelstunde, zeigt sich unter der rothen Färbung erst schwach, dann stärker, die kornblumenblaue Färbung der Lösung. Man wird wohl annehmen müssen, dass dies davon herührt, dass kleine Spuren von seleniger Säure im Selen vorhanden sind oder nach einiger Zeit entstehen und dann auf das Diphenylamin wirken.

Wie das Diphenylamin und die selenige Säure hierbei aufeinander wirken, ist klar. Es ist längst bekannt, dass ausser den Stickstoffsäuren auch die Chlorsäure und andere oxydirende Körper das Diphenylamin bläuen. Nun muss man ja auch die selenige Säure als eine unter Umständen oxydirende Substanz ansehen, da sie so leicht zu

Selen reducirt wird z. B. von schwefliger Säure oder Eisenoxydulsalzen. Während aber die anderen oxydirenden Substanzen in concentrirter Schwefelsäure unter gewöhnlichen Umständen nicht vorkommen und daher die Diphenylaminreaction nicht beeinflussen, ist dies bei seleniger Säure recht häufig der Fall, und lassen bei Gegenwart von solcher auch die Eisenvitriol- und Indigoreactionen im Stiche. Dagegen führt die Brucin reaction zum Ziel. Eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Brucin, welche mit gewöhnlicher, unreiner Schwefelsäure eine sehr starke Reaction auf Stickstoffsäuren gab, zeigte sich ganz ohne Wirkung bei reiner, mit ziemlich viel seleniger Säure versetzter Schwefelsäure, während bei Zusatz von Diphenylaminlösung sofort eine prachtvolle blaue Färbung entstand.

Man wird also in Zukunft, ehe man die Diphenylaminreaction auf Stickstoffsäuren bei Schwefelsäure anwendet, sich erst durch die oben beschriebene Eisenoxydulsalz-Reaction von der Abwesenheit von Selen überzeugen müssen; oder aber man verzichtet überhaupt auf die Anwendung von Diphenylamin und wendet gleich das ebenso zugängliche Brucin an. In Fabriken, welche stets mit absolut selenfreiem Material arbeiten, ist dies natürlich nicht nöthig; hier wird man nach wie vor das Diphenylamin an Stelle des wegen seiner grossen Giftigkeit von Manchem gescheuten Brucins anwenden können.

Zürich, im Juni 1887.

432. A. Hantzsch und K. Schniter: Zur Kenntniss der Einwirkungsprodukte von Chlor und Brom auf Pyrogallol.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen des Einen von uns entsteht durch Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches Phenol in alkalischer Lösung eine den Fettkörpern zugehörige Säure mit sechs Kohlenstoffatomen. Auch einige Derivate des Phenols gehen auf ähnliche Weise in Spaltungsproducte der aliphatischen Reihe über.

Von dem Gesichtspunkte aus, auch mehrwerthige Phenole in derselben Richtung zu untersuchen, richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf das Pyrogallol¹⁾, dessen Verhalten gegenüber Chlor und Brom

¹⁾ Die ersten Versuche sind zur Zeit noch nicht veröffentlicht, die letzteren werden schon jetzt publicirt aus Anlass der im letzten Heft dieser Berichte, pag. 1779, enthaltenen Notiz von Prof. Zincke, nach welcher in seinem Laboratorium ebenfalls eine ähnliche Untersuchung in Angriff genommen worden sei.