

gehalt des Oeles häufig, sodass bisweilen beträchtlich grössere Mengen Ester gefunden werden.

Um die Säure des Esters zu identificiren, werden 100 g des Rohöles mit 2 g Kaliumhydroxyd (etwas mehr, als der berechneten Menge) in 20 ccm Alkohol 4 Stunden lang auf 80—90° erwärmt und das Oel mit Wasserdampf abgetrieben. Der Majorangeruch war hierbei verschwunden, woraus zu schliessen ist, dass der Träger desselben ein Ester ist. Die alkalische Verseifungslauge wurde zur Entfernung harziger Bestandtheile mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, mit Schwefelsäure angesäuert und die flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die übergelassene Flüssigkeit wurde mit normaler Natronlauge titirt, wobei 32.8 ccm verbraucht wurden, und zur Trockne gedampft. Die erhaltene Salzmasse enthielt Natriumacetat, wie die Kakodylreaction bewies; doch scheinen noch andere Säuren vorhanden zu sein, die in Anbetracht der geringen Substanzmenge indessen nicht identificirt werden konnten.

Das verseifte Oel selbst wurde fractionirt, die terpenreichen Fractionen mit Natrium gekocht und aus ihnen Terpinennitrosit abgeschieden. Damit ist der Beweis erbracht, dass das Terpinen ursprünglich im Oel vorhanden ist und sich nicht, wie man vermuthen könnte, durch Zersetzung von Terpeneolestern bei der Destillation gebildet hat.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind kurz folgende: Das Majoranöl besteht zu zwei Fünfteln aus Terpenen, von denen Terpinen nachgewiesen wurde. Als Hauptbestandtheil der übrigen drei Fünftel ist das rechtsdrehende Terpeneol anzusehen. Ester finden sich in wechselnder Menge. Unter den Säuren, die diesen Estergehalt bedingen, wurde Essigsäure nachgewiesen. Sesquiterpene oder Derivate derselben finden sich nur in verschwindender Menge.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

143. Alex. Naumann: Ueber Reactionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

[Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.]

Der Zustand chemischer Verbindungen und insbesondere der Salze in wässrigen Lösungen ist vielseitig untersucht worden. Das physikalische Verhalten ist geprüft worden durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunkterhöhung, der elektrischen Leitfähigkeit u. s. w., nachdem die chemischen Reactionen schon längst bekannt waren.

Auf nichtwässrige Lösungen hatte man vorwiegend die physikalischen Untersuchungsverfahren angewandt, aber die Prüfung des chemischen Verhaltens vernachlässigt. Deshalb habe ich schon seit einigen Jahren gelegentlich in meinem Laboratorium die Reactionen von Salzen in verschiedenen wasserfreien Lösungsmitteln erforschen lassen. Die Untersuchungsverfahren und deren Einzelergebnisse werden in ausführlichen Abhandlungen in der Folge durch die Bearbeiter zur Veröffentlichung gelangen. An nunmehrigen anderseitigen kurzen Mittheilungen¹⁾ über den Gegenstand nehme ich Veranlassung zur jetzigen Zusammenfassung der bisherigen thatsächlichen Hauptergebnisse.

Zu den nachstehend aufgeführten Reactionen wurden im Allgemeinen verdünnte, d. h. nicht gesättigte Lösungen angewandt und die Reagentien im Ueberschuss zugesetzt.

Verhalten der Lösung von Mercurichlorid in Aether, Benzonitril, Aethylacetat, Benzol, Aceton.

Trockner Schwefelwasserstoff erzeugt beim Einleiten im Ueberschuss in eine Lösung von Mercurichlorid in jedem der fünf ersten obengenannten Lösungsmittel einen anfangs weissen, dann gelblich werdenden Niederschlag, der bei Lichteinwirkung oberflächlich grau wird. Der gelblichweisse Niederschlag hat die Zusammensetzung 2HgS , HgCl_2 (vgl. S. 1004). Die Lösungen enthalten Chlorwasserstoff, überschüssigen Schwefelwasserstoff, aber kein Quecksilber mehr.

Ammoniakgas giebt in den Lösungen von Mercurichlorid in Benzonitril einen Niederschlag von der Zusammensetzung HgCl_2 , NH_3 ; in Aethylacetat und in Methylal von HgCl_2 , 2NH_3 .

Stannochlorid in Benzonitril, in Aethylacetat, in Methylal, in Aceton zu Mercurichlorid in je dem gleichen Lösungsmittel schlägt Mercurchlorid nieder.

Silbernitrat in Benzonitril zu Mercurichlorid in Benzonitril giebt einen Niederschlag von Silberchlorid; Mercurinitrat geht in Lösung.

Cupribromid in Aceton zu Mercurichlorid in Aceton giebt sofortige Entfärbung der tief dunkelgrünen Lösung ohne Ausscheidung bei Anwendung verdünnter Lösungen, in concentrirten Lösungen ist die Erscheinung weniger auffallend.

¹⁾ Paul Rohland: Ueber einige Reactionen in Methylalkohol und Aceton, Zeitsch. anorg. Ch. 1898, 18, 322 bis 326; über einige Reactionen in verschiedenen Lösungsmitteln, Chemiker-Zeitung 1898, 22, 1078 bis 1079. — H. Lemme: Ueber Aceton als Lösungsmittel für Salze in chemischer und physikalischer Hinsicht, erwähnt in Zeitsch. physikal. Ch. 1899, 28, 177 als wiss. Beil. zum Jahresbericht der Realschule zu Glauchau 1897.

Einwirkung der Metalle: Aus der Lösung von Mercurichlorid in Benzonitril scheiden Kupfer, Zink, Aluminium, Zinn rasch, Magnesium, Eisen, Antimon, Wismuth, Nickel, Blei langsam ein Gemenge von Mercurochlorid und Quecksilber aus; Quecksilber fällt Mercurochlorid; Silber erhält sehr langsam einen Anflug von Silberchlorid und Mercurochlorid. Von den sich bildenden Chloriden der einwirkenden Metalle gehen in Lösung Cuprichlorid, Zinkchlorid, Stannichlorid, Ferro- und Ferri-Chlorid, Antimonchlorid, Wismuthchlorid, Nickelchlorid, eine Spur von Aluminiumchlorid. Keine Einwirkung zeigten Arsen, Gold, Platin. — Aus der Lösung von Mercurichlorid in Aethylacetat geben Kupfer, Zink, Wismuth, Magnesium, Antimon, Blei eine Abscheidung von Mercurochlorid und Quecksilber; Quecksilber und Cadmium von Mercurochlorid; Silber erzeugt einen geringen Ueberschlag von Silberchlorid und Mercurochlorid, Eisen einen Niederschlag von Ferrochlorid. Von den sich bildenden Chloriden der einwirkenden Metalle gehen in Lösung Zinkchlorid, Wismuthchlorid, Bleichlorid, Cadmiumchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, Antimonchlorid, geringe Mengen von Ferrichlorid. Keine Einwirkung zeigten Gold, Platin, Nickel, Kobalt, Arsen. — Aus der Lösung von Mercurichlorid in Methylal geben Zink, Wismuth, Aluminium rasch, Kupfer, Magnesium, Blei, Cadmium, Nickel langsam, Silber in geringer Einwirkung eine Abscheidung von Mercurochlorid und Quecksilber, Eisen und Quecksilber von Mercurochlorid. Von den sich bildenden Chloriden der einwirkenden Metalle gehen in Lösung Zinkchlorid, Wismuthchlorid, Antimonchlorid. Keine Einwirkung zeigten Platin, Gold, Arsen.

Einwirkung von Oxyden, Hydroxyden, Salzen: In einer Lösung von Mercurichlorid in Benzonitril zeigten Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumcarbonat baldige Gelbfärbung durch Abscheidung von Quecksilber-Oxyd bezw. -Carbonat. Ohne sichtbare Einwirkung waren Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfid. — In einer Lösung von Mercurichlorid in Methylal überzieht sich Silbernitrat in Stangen mit einer geringen Schicht von Silberchlorid, Mercurinitrat geht in Lösung; Kaliumcarbonat färbt sich gelb. Ohne Einwirkung sind Magnesiumoxyd, Quecksilberoxyd, Dinatriumcarbonat, Mononatriumcarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Baryumcarbonat, Strontiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kaliumjodid, Kaliumhydroxyd, Kaliumsulfid, Calciumsulfid, Kaliumdichromat, Kaliumsulfocyanid.

Verhalten der Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat, Benzonitril, Aceton.

Schwefelwasserstoffgas giebt in einer Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat einen zunächst hellen, rasch braun und dann

schwarz werdenden Niederschlag von Cuprisulfid unter Fällung von sämtlichem Kupfer.

Ammoniakgas giebt in einer Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat einen zunächst grünlichen, dann hellblauen Niederschlag von $\text{CuCl}_2, 6\text{NH}_3$.

Chlorwasserstoffgas färbt eine Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat sofort gelbbraun, trübt sie dann und scheidet einen braunen Niederschlag aus von $\text{CuCl}_2, 2\text{HCl}$.

Stannochlorid in Aethylacetat zu überschüssigem Cuprochlorid in Aethylacetat giebt einen weissen Niederschlag von Cuprichlorid; Stannichlorid ist in Lösung.

Stannochlorid in Benzonitril zu Cuprichlorid in erwärmtem Benzonitril macht die schwarzbraune Lösung sofort wasserhell; beim Erkalten krystallisirt Cuprochlorid aus zum Theil in farblosen Nadelchen (wahrscheinlich mit Krystallbenzonitril).

Cadmiumjodid in Aethylacetat zu Cuprichlorid in Aethylacetat giebt einen weissen Niederschlag von Cuprojodid und Cadmiumchlorid; die Lösung ist durch Jod gefärbt.

Calciumbromid in Aceton zu Cuprichlorid in Aceton giebt unter Dunkelfärbung einen reichlichen hellgrünen Niederschlag von wenig Cuprobromid mit vorwiegend Calciumchlorid; Brom wirkt auf das Lösungsmittel ein. In entsprechender Weise reagiren die anderen in Aceton löslichen Bromide; nur Mercuribromid giebt weder einen Niederschlag noch eine Farbänderung.

Metalljodide in Aceton zu Cuprichlorid in Aceton scheiden Cuprojodid aus, Jod wird frei; ausserdem entsteht Metallchlorid; ist dieses unlöslich, so mengt es sich dem Cuprojodid bei. Nur Mercurijodid giebt die Umsetzung nicht. Bei Kaliumquecksilberjodid kommt nur das in ihm enthaltene Kaliumjodid zur Wirkung.

Einwirkung der Metalle: Aus der Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat wird Cuprochlorid, mitunter gemengt mit Kupfer, ausgeschieden unter Bildung der Metallchloride, die theils löslich theils unlöslich sind, rasch durch Wismuth, Zink, Eisen, Nickel, Antimon; langsam durch Kupfer, Blei, Silber, Aluminium, Arsen, Magnesium; sehr langsam, sodass die Flüssigkeit auch nach langer Zeit nicht entfärbt wird, durch Zinn, Cadmium, Quecksilber. — Auf eine Lösung von Cuprichlorid in Aceton wirken in entsprechender Weise ein: rasch Aluminium, Magnesium, Zinn; langsam Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, Quecksilber; sehr langsam Magnesium, Silber, Wismuth. Ohne Einwirkung sind Platin, Gold, Chrom, Arsen.

Von Oxyden, Hydroxyden, Salzen sind ohne Einwirkung auf eine Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat Natriumhydroxyd,

Dinatriumcarbonat, Mononatriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfid, Baryumcarbonat, Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Calciumsulfid.

Verhalten der Lösung von Silbernitrat in Benzonitril, Pyridin.

Cuprichlorid in Benzonitril zu Silbernitrat in Benzonitril lieferte einen Niederschlag von Silberchlorid; in Lösung ist Cuprinitrat.

Schwefel in Benzonitril zu Silbernitrat in Benzonitril giebt in der Kälte keine Einwirkung; beim Erhitzen bildet sich ein brauner Niederschlag von Schwefelsilber unter Entwicklung brauner Dämpfe.

Baryumjodid in Pyridin zu Silbernitrat in Pyridin giebt sofort einen weissen Niederschlag von Baryumnitrat; in Lösung ist das Silberjodid, falls die Lösungen nicht zu concentrirt sind.

Kaliumsulfocyanid in Pyridin zu Silbernitrat in Pyridin giebt einen weissen Niederschlag von Kaliumnitrat.

Einwirkung von Metallen: Aus der Lösung von Silbernitrat in Benzonitril geben Kupfer und Zink rasch eine Abscheidung von Silber, in Lösung sind die Metallnitate; Eisen bleibt blank selbst beim Erhitzen. — Aus Silbernitrat in Pyridin scheidet Kupfer sofort graues Silber ab, in der grün gewordenen Lösung ist Cuprinitrat; Zink überzieht sich allmählich mit einer geringen grauen Schicht von Silber, Blei mit Silber und Bleinitrat; Quecksilber scheidet Silberpulver und krystallinisches Mercurinitrat ab.

Einwirkung von Oxyden, Hydroxyden, Salzen: In einer Lösung von Silbernitrat in Benzonitril überziehen sich Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd sofort mit schwarzem Silberoxyd. Ohne Einwirkung sind Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, welche sich nicht färben.

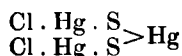
Schlussbemerkungen.

Mit der obigen kurzen Aufführung beobachteter Thatsachen mag es vorläufig sein Bewenden haben, bis nach Vervollständigung der Angaben in ausführlichen Mittheilungen.

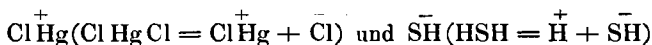
Doch darf man aus dem verzeichneten chemischen Verhalten allein schon schliessen, dass die untersuchten Salze in den angewandten Lösungsmitteln — Pyridin, Benzonitril, Aceton, Methylal, Aethylacetat, Diäthyläther, Benzol — wenigstens theilweise ionisirt sind. Hierfür spricht auch die beobachtete Thatsache, dass auf festes, wasserfreies Mercurichlorid wasserfreier Schwefelwasserstoff nicht einwirkt. Die Reactionen sind vielfach die gleichen wie in wässrigen Lösungen. Wo aber eine wesentliche Verschiedenheit der Löslichkeiten der be-

theiligten Körper in Betracht kommt, scheiden sich ebenfalls die unter obwaltenden Verhältnissen unlöslichen Verbindungen aus, unter Fällungen, die denen in wässrigen Lösungen geradezu entgegengesetzt sein können. So bildet sich beim Zusatz einer Lösung von Kaliumsulfocyanid in Pyridin zu einer Lösung von Silbernitrat in Pyridin ein Niederschlag von Kaliumnitrat und Silbersulfocyanid bleibt in Lösung. Ferner liefert eine verdünnte Baryumjodidlösung in Pyridin beim Versetzen mit Silbernitrat in Pyridin einen weissen Niederschlag von Baryumnitrat und in Lösung bleibt Silberjodid, während bei grossem Wassergehalt der Lösungen Silberjodid ausfällt und Baryumnitrat sich in Lösung befindet.

Uebrigens kommt für den Verlauf der Umsetzungen auch die Unlöslichkeit möglicher sogenannter Doppelverbindungen in Betracht. $2 \text{ Hg S} \cdot \text{Hg Cl}_2$ bildet sich nicht in wässrigen Lösungen von Mercurichlorid bei überschüssigem Schwefelwasserstoff. Es fällt aber aus beim Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in die Lösungen von Mercurichlorid in Aether, Benzonitril, Aethylacetat, Methyllal, Benzol. Diesem Niederschlag kommt wohl die Formel



zu, als dem Salz einer Säure, $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$, die ihren Ursprung finden könnte in den Ionen,



neben dem sich bildenden freien Chlorwasserstoff.

Bei mehreren der für nichtwässrige Lösungen eigenthümlichen Reactionen bedingte ein geringer Wassergehalt der Lösungsmittel keine wesentliche Aenderung.

Die Metalle zeigen in ihrer Einwirkung auch auf die nämlichen Salze in verschiedenen Lösungsmitteln nicht die gleiche Reihenfolge.

Giessen, 3. April 1899.