

Reaction gebracht. Es ergab sich in mehreren Versuchen, dass bei 0° überhaupt keine Reaction vor sich geht. Bei Zimmertemperatur, schneller bei Wasserbadtemperatur, erfolgt bereits vollständige Umsetzung, das gesammte Silber wird als Chlorid abgeschieden. Aber von dem gesuchten Aether war auch in den nicht über Zimmertemperatur erwärmten Reactionsgemischen nichts vorhanden, vielmehr wurde quantitativ reines *p*-Nitrophenol beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, selbst wenn auch hierbei jede Temperaturerhöhung vermieden wurde, erhalten. Dasselbe wurde durch das Aussehen, die Eigenschaften, den Schmp. 114°, schliesslich durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert.

0.1746 g Sbst.: 16 ccm N (24°, 716 mm).

$C_6H_5O_3N$ . Ber. N 10.07. Gef. N 10.22.

Versuche mit Tertiäramylchlorid ergaben analoge Resultate.

**300. H. Salkowski: Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der K. Akademie Münster i. W.]

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Ausser den beiden bekannten Hydraten des neutralen Natriumchromats,  $Na_2CrO_4 + 4H_2O$  und  $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ , deren Löslichkeitsverhältnisse jüngst von F. Mylius und R. Funk<sup>1)</sup> eingehend untersucht sind, existirt noch das Hydrat  $Na_2CrO_4 + 6H_2O$ .

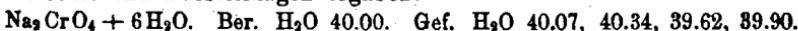
Ich habe dasselbe zuerst zufällig beim Abkühlen einer gesättigten Mutterlauge des Tetrahydrats erhalten, später nach Belieben durch freiwilliges Verdunsten der Lösung von Natriumchromat unter Impfung mit Krystallen des Hexahydrats. Besondere Veranstaltungen zur Erzielung der Krystallisation dieses Hydrates sind nicht erforderlich, insbesondere nicht bezüglich der Temperatur, denn die günstigste Temperatur zu seiner Bildung ist die sogenannte gewöhnliche oder Zimmertemperatur, etwa 18—20°. Sinkt dieselbe tiefer, so kommt es leicht zur Bildung der grossen hellgelben Krystalle des Dekahydrats, die man dann durch Verbringen des Gefäßes in einen etwas wärmeren Raum wieder zum langsamem Verschwinden bringen kann. Sehr leicht bildet sich auch das Tetrahydrat, welches ebenfalls bei Zimmertemperatur krystallisiert, besonders, wenn man mit diesem

<sup>1)</sup> Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Bd. III, S. 451 [1900]; im Auszuge diese Berichte 83, 3686 [1900].

Salz nebenher arbeitet (ich habe es als Ausgangsmaterial benutzt); ist dies geschehen, so löst man die Krystalle wieder durch vorsichtiges Anwärmen unter Zusatz von ein wenig Wasser und bringt neue Krystalle des Hexahydrats hinein, am besten am Rande der Flüssigkeit, um sie möglichst lange ungelöst zu erhalten.

Das neue Salz krystallisiert in tiefgelben, meist tafelförmigen, zu schönen Drusen vereinigten Krystallen des triklinen Systems, welche demnächst näher beschrieben werden sollen. Bei schneller Bildung und somit geringer Entwicklung der Krystalle erscheinen dieselben als dünne rhombische Täfelchen von etwa  $75^{\circ}$  resp.  $105^{\circ}$  Randwinkel, doch habe ich es durch langsame Bildung auch in Tafeln von mehreren Centimetern Seitenlänge und über 1 cm Dicke erhalten. An trockner Zimmerluft wird es bald durch Wasserverlust trübe. Erwärmst man es in einem oberhalb der Probe zugeschmolzenen Capillarrohr, so tritt zwischen  $26^{\circ}$  und  $27^{\circ}$  theilweise Verflüssigung ein, indem das Salz in Tetrahydrat und dessen gesättigte Lösung zerfällt. Bei derselben Temperatur liegt auch die obere Grenze der Existenz des neuen Salzes in Lösung, wie sich weiter unten ergeben wird, während die untere Grenze um mehrere Grade unterhalb  $2^{\circ}$ , welche Temperatur von Mylius und Funk als die Uebergangstemperatur des Dekahydrats in das Tetrahydrat angesehen wird, herabgedrückt werden kann.

**Analysen.** Das zwischen Papier abgepresste Salz wird zur Bestimmung des Wassergehaltes zunächst auf dem Wasserbade gehörig getrocknet und dann stärker bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Verschiedene Darstellungen ergaben:



**Löslichkeitsbestimmung.** Wegen des engen Existenzbereiches des Salzes mussten, um ein sicheres Resultat zu erhalten, Löslichkeitsbestimmungen bei nahe aneinander liegenden Temperaturen und mit möglichster Genauigkeit angestellt werden. Im Folgenden ist die Löslichkeit in derselben Weise angegeben, wie in der ausführlichen Abhandlung von Mylius und Funk.

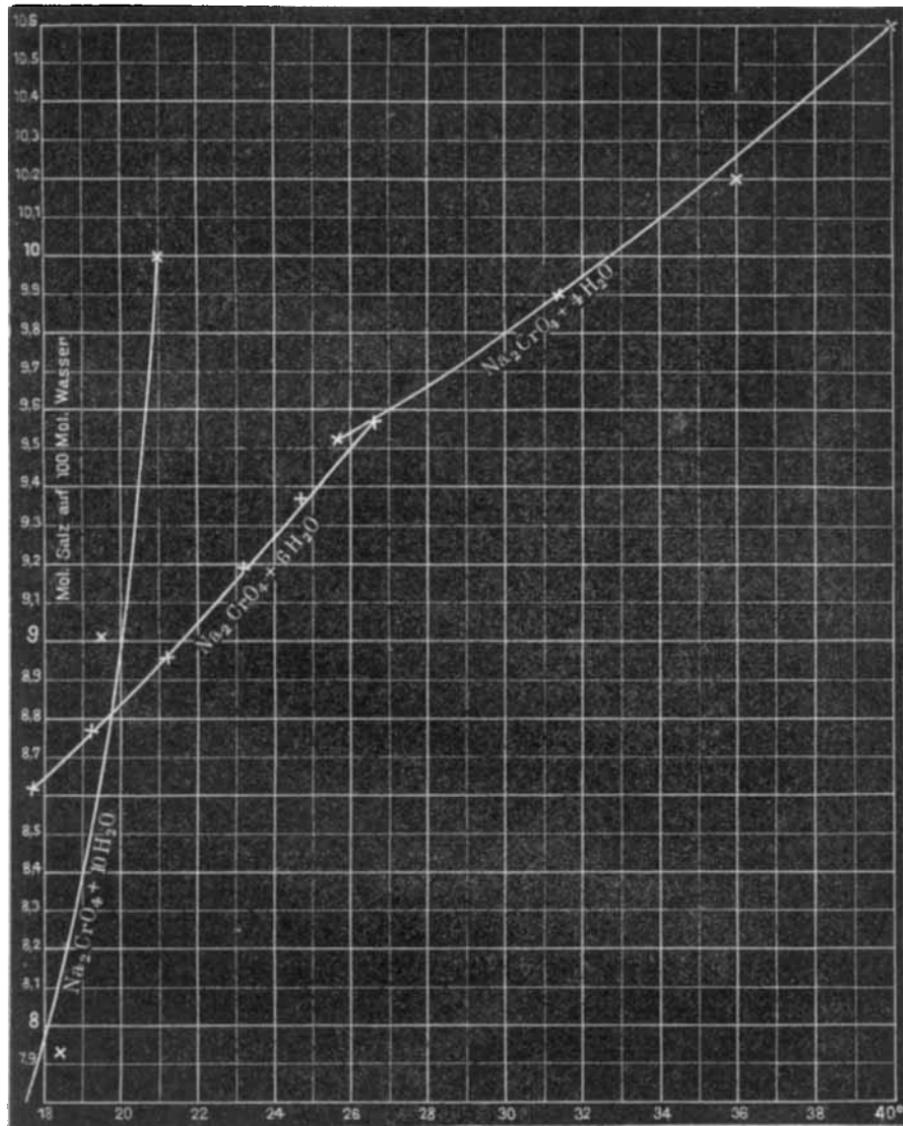
Temp.	Gewichtsprocente der Lösung an $\text{Na}_2\text{CrO}_4$	Mol. Wasser auf 1 Mol. wasserfr. Salz	Mol. wasserfr. Salz auf 100 Mol. Wasser
17.7°	43.65	11.60	8.62
19.2°	44.12	11.40	8.77
21.2°	44.64	11.16	8.96
23.2°	45.27	10.88	9.19
24.7°	45.75	10.77	9.37
26.6°	46.28	10.45	9.57

Bei weiterem Steigen der Temperatur änderte sich das Aussehen des Bodenkörpers; nach der letzten Bestimmung wurde er untersucht und in der That als wesentlich aus Tetrahydrat bestehend befunden

(Wassergehalt 32.61 pCt., berechnet für das Tetrahydrat 30.77 pCt.).

Die gefundenen Zahlen sind:

28.9°	46.47	10.37	9.64
29.7°	46.54	10.34	9.67
31.2°	47.08	10.12	9.88



In der beigefügten Tafel sind die obigen sechs Bestimmungen zu einer Curve vereinigt und in die Tafel sind auch die von

Mylius und Funk für die beiden anderen Hydrate gegebenen Curven eingetragen (für das Tetrahydrat nur bis 40°). Wenngleich sich die Curven des Hexahydrats und Tetrahydrats in ihrem Verlauf nur wenig unterscheiden, so sieht man doch, dass sie sich zwischen 26° und 27° schneiden, wodurch der oben gefundene Uebergangspunkt bestätigt wird. Etwas schärfer tritt die Wendung der Curve nach meinen drei Löslichkeitsbestimmungen am Tetrahydrat hervor, jedoch will ich diesen vereinzelten Bestimmungen keinen besonderen Werth beimessen und habe sie deshalb aus der Tafel weggelassen.

Wenn also Mylius und Funk sagen (a. a. O. S. 452): »bei dem Chromat wird der Uebergang (aus dem Dekahydrat) in das Anhydrid durch das intermediäre Hydrat  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  vermittelt, welches von 20—65° stabil ist«, so muss dies nunnehr dahin erweitert werden, dass sich zwischen das Dekahydrat und Tetrahydrat noch das nur innerhalb weniger Grade stabile Hexahydrat einschiebt.

### 301. H. Sprinkmeyer: Ueber das *o*-Isopropyltoluol<sup>1</sup>).

[Mittheilung aus dem chem. Institut der K. Akademie zu Münster i. W.]

(Eingegangen am 30. Mai 1901.)

Bis zum Jahre 1880 waren von den sechs theoretisch möglichen Propyltoluolen erst zwei bekannt, nämlich das *p*-Normalpropyl- und das *p*-Isopropyl-Toluol. 1880 erhielt aledaun Ad. Claus<sup>2</sup>) aus *o*- und *m*-Bromtoluol und normalem Propyljodid mittels der Fittig'schen Reaktion zwei weitere Propyltoluole, das *o*- und *m*-Normalpropyltoluol, sodass nur noch zwei unbekannt blieben. Eins von diesen, das *m*-Isopropyltoluol, fand Kelbe<sup>3</sup>) unter den Producten der trocknen Destillation des Colophoniums auf, fast zu derselben Zeit, als Claus die beiden normalen Kohlenwasserstoffe darstellte. Auch ist es Kelbe gelungen, diesen Kohlenwasserstoff synthetisch nach der sogenannten »Reaction von Friedel und Crafts« darzustellen. Es blieb somit von den sechs Isomeren nur noch das *o*-Isopropyltoluol unbekannt. Von Interesse schien es deshalb zu sein, festzustellen, ob nicht auch dieser Kohlenwasserstoff synthetisch dargestellt werden könnte. Schon im Jahre 1880 hat Claus, wie er selbst berichtet<sup>4</sup>), die Vorarbeiten für die Darstellung dieses Körpers in Angriff genommen; doch sind bis heute keine weiteren Angaben darüber

<sup>1)</sup> Ausführlich: Inauguraldissertation, Münster i/W., 1901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 896 [1880]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 210, 1 [1881].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 13, 896 [1880].