

Copellidin mit Phenylcyanat.

d-Copellidin (0.5 g) $[\alpha]_D = +34^{\circ}28'$ Sdp. $161^{\circ}\frac{3}{4}$ wurde in Benzol gelöst und die berechnete Menge Phenylcyanat (0.46 g) hinzugesetzt. Nach einigen Tagen fiel ein weisser Körper aus (0.75 g). Schmp. 97—98°.

Beim Umkristallisieren aus Benzol blieb ein kleiner Theil unge löst, der einen Schmp. von 233° zeigte. Dies ist der Schmelzpunkt von Isocopellidinphenylcyanat. Wahrscheinlich hatte sich also eine kleine Menge in die Isoverbindung umgewandelt. Mit Isocopellidin-phenylcyanat gemischt, zeigte der Schmelzpunkt keine Depression. Nach Zusatz von Ligroin kristallisierte die Verbindung aus der Ben zollösung. Schmp. 97—98°.

0.1407 g Sbst.: 0.3783 g CO_2 , 0.1085 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Ber. C 73.17, H 8.94.

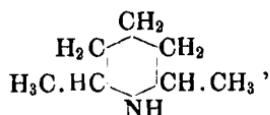
Gef. » 73.34, » 8.56.

Organisches Laborat. der Königl. Technischen Hochschule Berlin.

**375. Arthur Marcuse und Richard Wolffenstein:
Zur Kenntniss des Wasserstoffsuperoxyds.**

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Beim Versetzen einer 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung mit $\alpha\alpha'$ -Lupetidin¹⁾:



entsteht eine geringe Krystallabscheidung, die sich indess bei längeren Stehen wieder auflöst.

Zu ungleich besserer Ausbeute an diesen Krystallen gelangt man aber bei Verwendung von concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd.

Lupetidin (2.5 g) wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 30-pro centigem, reinem Wasserstoffsuperoxyd (1.25 g) vermischt. Der so erhaltene dichte Krystallbrei wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, sodann getrocknet und aus Aether umkristallisiert. Schmp. 69—70°. Die einfache Entstehungsart dieser Substanz liess eine blosse Zusammenlagerung von Wasserstoffsuperoxyd mit Lupetidin vermuten, und demgemäß erstreckte sich die Analyse auf die Bestimmung dieser beiden Componenten. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

¹⁾ Siehe vorstehende Abhandlung.

Das Wasserstoffsperoxyd in dieser Verbindung wurde mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganat titriert.

0.0976 g Sbst. verbrauchten 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -K Mn O₄-Lösung. — 0.0955 g Sbst. verbrauchten 7.4 ccm $\frac{1}{10}$ -K Mn O₄-Lösung. — 0.1935 g Sbst. verbrauchten 14.7 ccm $\frac{1}{10}$ -K Mn O₄-Lösung.

Das in der obigen, auf Wasserstoffsperoxyd titrierten Lösung, vorhandene Lupetidin wurde nach Versetzen mit Alkali übergetrieben und mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure bestimmt.

0.1935 g Sbst. verbrauchten 15 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-H₂SO₄.

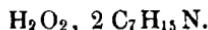
Aus dieser schwefelsauren Lösung wurde das darin vorhandene Lupetidin in das salzaure Salz übergeführt, welches im Schmelzpunkt und in der Analyse sich auch mit dem von uns schon früher beschriebenen¹⁾ Chlorhydrat identisch erwies.

0.1827 g Sbst.: 0.3793 g CO₂, 0.1822 g H₂O.

C₇H₁₆NCl. Ber. C 56.2, H 10.7.

Gef. * 56.6, * 11.0.

Daraus folgt also für die Zusammensetzung der vorliegenden Krystalle das folgende Molekularverhältniss:



C₁₄H₃₂O₂N₂. Ber. H₂O, 13.1, C₁₄H₃₀N₂ 86.9.

Gef. * 12.5, 13.1, 12.9, * 86.8.

Zur Bildungsweise der vorliegenden Substanz sei besonders hervorgehoben, dass dieselbe immer entsteht, ganz gleichgültig, in welchem Mengenverhältniss die beiden Componenten zusammengebracht werden; stets verband sich 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsperoxyd mit .2 Mol.-Gew. der Base. Offenbar reagirt also hier das Wasserstoffsperoxyd als zweibasische Säure und die vorliegende Verbindung stellt das Lupetidinsalz des Wasserstoffsperoxyds vor.

Das von Melikoff und Pissarjewski²⁾ beschriebene Ammoniumhyperoxyd (NH₄)₂O₂.H₂O₂, das indess nur bei niedriger Temperatur, unter -20° beständig ist, dürfte demnach als die einfachste derartige Ammoniumsalzverbindung des Wasserstoffsperoxyds aufzufassen sein.

Dass Wasserstoffsperoxyd als eine Säure zu betrachten ist, wurde von dem Einen³⁾ von uns schon vor mehreren Jahren experimentell bewiesen, indem bei der Destillation einer alkalisirten Wasserstoffsperoxydlösung reines Wasserstoffsperoxyd überdestillirte, welches aber wiederum saure Reaction zeigte, sodass, wie damals angeführt wurde, »an der sauren Natur des Wasserstoffsperoxyds nicht mehr zu zweifeln ist.«

¹⁾ Diese Berichte 32, 2528 [1899].

²⁾ Diese Berichte 31, 446 [1898].

³⁾ Diese Berichte 27, 3311 [1894].

Diese Literaturstelle scheint Bredig übersehen zu haben, denn er giebt neuerdings in einer Abhandlung über »das Wasserstoffsuperoxyd als Säure¹⁾ eine Reihe von physikalisch-chemischen Versuchen an, um »den bisher noch fehlenden exacten Beweis zu erbringen, dass das Wasserstoffsuperoxyd als Säure fungirt.«

Von dieser sauren Natur des Wasserstoffsuperoxyds kann man sich übrigens auch durch das seit etwa einem Jahre von Merck in den Handel gebrachte chemisch reine Wasserstoffsuperoxyd (30-procentig) überzeugen. Dieses reagirt sauer. Diese saure Reaction röhrt aber nur vom Wasserstoffsuperoxyd her, denn bei Zerstörung desselben durch ein indifferentes Mittel, wie z. B. Platinschwamm, bleibt eine neutrale Flüssigkeit zurück.

Organ. Laborat. der Königlich Technischen Hochschule Berlin.

376. A. Meusser: Ueber Kobalt- und Nickel-Jodat.

Studien über die Löslichkeit der Salze. VIII.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. Juni 1901 vom Verfasser.)

Ueber das Kobalt- und Nickel-Jodat ist schon wiederholt gearbeitet worden, jedoch sind die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Forscher hinsichtlich der Hydratzustände sehr von einander abweichende. Eine Revision dieser Angaben schien daher erwünscht.

In der vorliegenden Mittheilung berichte ich über Untersuchungen, welche die verschiedenen Salzmodificationen durch die Feststellung ihrer Löslichkeit kennzeichnen sollen.

I. Kobaltjodat.

Das Kobaltjodat hat im Jahre 1838 Rammelsberg²⁾ zuerst dargestellt. Er erhielt ein Salz mit 1 oder $1\frac{1}{3}$ Molekülen Krystallwasser in violettröthen Krusten und stellte fest, dass sich ein Theil davon in 90 Theilen siedenden und in 148 Theilen kalten Wassers löst.

Clarke³⁾ liess seinen Schüler Fullerton weitere Untersuchungen anstellen; dieser bestätigte die Beobachtung Rammelsbergs und

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 1901, 422.

²⁾ Pogg. Annalen 44, 562.

³⁾ The Americ. Journ. of Science and Arts by Sillim. [3] 14 280.