

Um aus dem Chlorhydrat die freie Base zu gewinnen, haben wir dasselbe in wenig Wasser aufgenommen, mit der berechneten Menge starkem Alkali in Freiheit gesetzt, abgehoben, mit Stangenkali getrocknet und bei einem möglichst niedrigen Vakuum aus dem Glycerinbad destilliert. Die Base siedet dann unter 0.07 mm Druck bei 107—110° als farbloses Öl über, welches in der Vorlage zu weißen, geruchlosen Kräfträppchen vom Schmp. 42—45° erstarrt. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol, Benzol, schwerer in Äther löslich.

0.1190 g Sbst.: 0.2202 g CO₂, 0.1046 g H₂O. — 0.1230 g Sbst.: 15.8 ccm N (20.5°, 758.8 mm).

C₈H₁₆O₃N₂. Ber. C 50.48, H 9.54, N 14.74.

Gef. » 50.47, » 9.83, » 14.44.

Das Acetal läßt sich durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte sehr leicht spalten, nach kurzer Zeit wird Fehlingsche Flüssigkeit stark reduziert. Dampft man das Reaktionsprodukt nach einigen Stunden Stehens vorsichtig im Vakuum zur Trockne ein, so erhält man einen bräunlichen Sirup, der ganz ähnliche Eigenschaften, wie der durch Ozonisierung aus Glycylallylamin gewonnene besitzt. Mit einer genaueren Untersuchung dieses interessanten Produktes sind wir zurzeit beschäftigt.

98. Richard Wolffenstein: Über Percarbonate.

(Eingegangen am 12. Februar 1910.)

In einem der letzten Hefte¹⁾ dieser Berichte veröffentlichten Riesenfeld und Reinhold eine Untersuchung über Percarbonate, in welcher sie angeben, daß es ihnen zum ersten Mal gelungen sei, annähernd reines, nämlich 90-prozentiges Kaliumpercarbonat, K₂C₂O₆, herzustellen. Sie behaupten, daß die bisher in der Literatur²⁾ von Constat und von Hansen als Kaliumpercarbonat angesprochenen Präparate nur 50—80-prozentig gewesen wären, und daß bisher überhaupt kein Beweis erbracht sei, daß diese Präparate wahre Percarbonate und nicht etwa vielmehr Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte gewesen seien.

Auffallenderweise übersieht aber Riesenfeld hierbei vollständig, daß von Hansen in demselben Band 3 der Zeitschrift für Elektrochemie, in dem er die erste gemeinschaftliche Publikation mit Constat

¹⁾ Diese Berichte 42, 4377 [1909].

²⁾ Constat u. v. Hansen, Zeitschr. für Elektrochemie 3, 137 [1897].

veröffentlicht hatte, einige Seiten später auf S. 495 angibt, daß er durch Elektrolyse von Kaliumcarbonat-Lösungen bis zu einem 93-prozentigen Produkt gelangt sei, aus dem sich durch geeignete Umkristallisation ein 99-prozentiges Kaliumpercarbonat erhalten lasse.

Hr. Riesenfeld ist also durchaus nicht der erste, der ein annähernd reines Kaliumpercarbonat hergestellt hat, da er nur ein ca. 90-prozentiges Produkt in Händen gehabt hat, während Hansen schon vor 12 Jahren ein 99-prozentiges erhalten konnte. Die analytische Zusammensetzung dieses 99-prozentigen von Hansen erhaltenen Percarbonats ergibt auch gleichzeitig, daß über den chemischen Charakter des Kaliumpercarbonats, als eines wahren Percarbonats, kein Zweifel mehr geherrscht haben konnte, sondern daß über diesen Punkt die Akten schon längst geschlossen waren.

Hr. Wäser hat neuerdings die Versuche von Constam und Hansen in der ursprünglich angegebenen Versuchsanordnung nachgearbeitet und gelangte hierbei auch direkt durch Elektrolyse zu einem 90-prozentigen Produkt, wobei speziell noch hervorgehoben werden mag, daß Hr. Wäser die Stromausbeute bei dem Constam-Hansenschen Verfahren bedeutend günstiger fand, als es nach den Angaben des Hrn. Riesenfeld bei seiner Arbeitsweise der Fall ist.

Der analytische Befund des von Hrn. Riesenfeld erhaltenen, so genannten 90-prozentigen Präparats stimmt übrigens gar nicht mit einem solchen überein und weicht sowohl in der Kohlensäure-, wie in der Kaliumbestimmung wesentlich davon ab. Ein 90-prozentiges Kaliumpercarbonat, welches als Verunreinigung nur noch Kaliumcarbonat hat, wie es Hr. Riesenfeld angibt, enthält nämlich 43.1 % Kohlensäure und 41.1 % Kalium, während Hr. Riesenfeld 45 % Kohlensäure und 39.5 % Kalium findet. Zur Erklärung dieser ziemlich erheblichen analytischen Differenzen wird Hr. Riesenfeld wohl noch nähere Angaben machen.

Hr. Riesenfeld nimmt dann weiter auf eine von mir mit Hrn. Peltner gemeinschaftlich veröffentlichte Untersuchung¹⁾ Bezug. In dieser Publikation konnten wir zum ersten Mal eine systematische Übersicht über die ganze Reihe der Percarbonate geben, indem sowohl vom Natriumdioxyd aus das neutrale wie auch das saure Percarbonat dargestellt wurde und ebenso vom Natriumtrioxyd die Existenz der beiden entsprechenden Verbindungen nachgewiesen werden konnte. Die Darstellung dieser Verbindungen geschah hierbei so, daß Kohlensäure auf das Natriumdioxyd bzw. Natriumtrioxyd im molekularen Verhältnis bis zur entsprechenden Gewichtszunahme unter sorgfältiger Kühlung und vorsichtigem Rühren einwirken gelassen wurde. Hierbei

¹⁾ Diese Berichte 41, 280 [1908].

wurden nun unter anderem erhalten: Natriumdioxycarbonat und Natriumtrioxycarbonat.

Von diesen beiden Salzen speziell erklärt nun Hr. Riesenfeld, daß diese Verbindungen »vorläufig aus der Literatur zu streichen seien«, da kein Beweis dafür vorliege, daß es sich hierbei um einheitliche Stoffe handele. Selbst wenn nun diese Percarbonate nicht chemisch rein erhalten worden wären, so würden sie selbstverständlich darum noch nicht aus der Literatur zu streichen sein, sondern es würde höchstens der einheitliche Charakter der analysierten Verbindungen beanstandet werden können. Tatsächlich ist aber die Bildungsweise, nach der sämtliche Percarbonate von uns erhalten wurden, so eindeutig und so einwandsfrei, so ganz entsprechend der Darstellung vom Natrium-carbonat bzw. Natriumdicarbonat — an deren Konstitution doch niemand zweifelt —, daß auch nicht der Schatten eines Beweises dafür vorliegt, daß es sich hier nicht um scharf charakterisierte Verbindungen handeln sollte.

Es ist unverständlich, wie Hr. Riesenfeld eine derartige Erklärung abgeben konnte, da er sich nicht einmal die Mühe genommen hat, die betreffenden Verbindungen nach unseren genauen Literaturangaben darzustellen und zu untersuchen.

Organ. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg.

99. Charles Marschalk: Metallisches Calcium und absoluter Alkohol als Reduktionsmittel.

(Eingegangen am 23. Februar 1910.)

Bei Gelegenheit der Darstellung von absolut wasserfreiem Äthylalkohol nach Winkler¹⁾ mittels metallischen Calciums wurde ich auf die Idee geführt, den aus dem wasserfreien Alkohol freigemachten naszierenden Wasserstoff zu Reduktionszwecken zu verwenden. Meines Wissens ist dies bis jetzt nicht geschehen; wohl hat Beckmann die reduzierende Kraft des Calciums in alkalischer und saurer Lösung geprüft, andererseits studierten Perkin und Pratt²⁾ die Reaktion zwischen metallischem Calcium und verschiedenen Alkoholen, jedoch haben letztere Autoren ihr Interesse nur auf die gebildeten Alkoholate und deren Verwendung gerichtet.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3612 [1905].

²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1610; 1909, I, 1312.