

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1869 . Juli-Dez..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1869

A. VIALI

CPm 9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

2
1869
II



ZWEITER JAHRGANG
1869
Juli bis Dezember

(Nachdruck 1957)

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN

CPm9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



ZWEITER JAHRGANG
1869
Juli bis Dezember

(Nachdruck 1967)

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

PRINTED IN
WEST GERMANY

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5633

Sitzung vom 12. Juli.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der vorigen Sitzung werden gewählt:

- 1) als einheimisches Mitglied
Hr. A. Walter, Dr. phil., Berlin.
- 2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren:

- F. Abel, Professor, F. R. S. Woolwich,
E. Atkinson, Professor, Sandhurst Farnborough,
W. Odling, Professor, F. R. S. London.
J. von der Tann, Schweinfurt a/M.
J. Welter, Apotheker, Stolberg bei Aachen.



Vorträge.

G. Rose: Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege

wird in der nächsten Nummer erscheinen.

122. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution des Turmalins.

Als ich im Jahre 1850 eine Arbeit über die chemische Zusammensetzung des Turmalins bekannt machte*), hatte ich den Wunsch, ein Problem der Mineralconstitution zu lösen, welches offenbar zu den schwierigsten gehört und für welches nur wenige unvollkommene oder unrichtige Vorarbeiten von Anderen gemacht waren. Eine ganz ungewöhnlich große Zahl von Versuchsreihen — die Analyse von 30 verschiedenen Turmalinen — sollte ersetzen, was den einzelnen Versuchen an Schärfe abging; im Gesamtergebnis, so liefs sich hoffen, würden die unvermeidlichen Fehler sich ausgleichen, und das Ziel, ein gemeinsamer Ausdruck für die Constitution aller Turmaline, würde sich von selbst ergeben.

Dafs diese Hoffnung sich nicht erfüllte, trotz allen Aufwandes an Zeit und Mühe bei den Analysen, ist bekannt. Weder bei Zusammenfassung der Borsäure und der Kieselsäure zu einem Borosilikat, noch unter der Annahme, die Borsäure sei ein Analogon der Thonerde, liefs sich eine für alle Turmaline gültige allgemeine Formel auffinden,

*) Pogg. Ann. Bd. 80 und 81.

so oft auch von Andern eine Interpretation meiner Arbeit versucht wurde.

Kein Chemiker hat, so scheint es, in dem langen Zeitraum, der inzwischen verflossen ist, die Analyse auch nur eines Turmalins versucht. Ich selber hatte mir jedoch schon längst die Aufgabe gestellt, die Mängel der ersten Arbeit wo möglich zu entdecken und zu beseitigen. Es schien mir gleichsam eine Pflicht, alles aufzubieten, um das erstrebte Ziel zu erreichen, denn ich habe von jeher die Ueberzeugung gehabt, daß ein einfaches Gesetz die Turmalinconstitution beherrsche. Ich darf sagen, daß das Ziel jetzt erreicht sei und daß die Constitution der Turmalingruppe jetzt ebenso feststeht, wie die der übrigen großen Silikatgruppen: Granat, Augit, Feldspath und Glimmer.

Es ist dies Resultat hervorgegangen aus der genaueren Erforschung von drei verschiedenen Punkten:

1) Des Verhaltens der Turmaline in der Glühhitze. Ich hatte gezeigt, daß alle Turmaline im Mittel 3 pCt. am Gewicht verlieren und daß Fluorkiesel beim Glühen entweicht. Ich nahm den Gesamtverlust für Si Fl^4 . Jetzt liegen 19 directe Fluorbestimmungen vor, deren Mittel nur 0,54 pCt. beträgt; jetzt ist es gelungen, den Nachweis zu führen, daß alle Turmaline beim Glühen etwa 2 pCt. Wasser geben, welches zu ihrer Constitution gehört, wie beim Glimmer, Euklas u. s. w.

2) Der Oxydationsstufen des Eisens. Nicht alle Turmaline sind eisenhaltig, manche aber sehr reich daran. Wohl hatte ich stets die Bestimmung von Fe O und Fe O^3 versucht, doch waren die Methoden damals unvollkommen und die Resultate gaben Anlaß zu Zweifeln. A. Mitscherlich gebührt das Verdienst, an 6 eisenhaltigen Turmalinen die Abwesenheit von Fe O^3 nachgewiesen zu haben und ich brauche kaum zu sagen, daß sich dies bei meinen eigenen Versuchen bestätigt hat. Das Eisen ist in den Turmalinen nur als Fe, nicht als Fe enthalten.

3) Des wahren Borgehalts der Turmaline. Das Bor ist das charakteristische Element dieser Verbindungen, welche die Hauptquelle für die Bildung aller sekundären Borate, so wie für das Auftreten der freien Borsäure in den heißen Fumarolen der toskanischen Maremmen, der Liparen etc. sind. Die genaue Kenntniß seiner Menge im Turmalin ist unerlässlich, aber erst jetzt, nachdem der Vorschlag Berzelius's, es als K B Fl^4 zu bestimmen, durch A. Stromeyer und durch H. Rose praktisch brauchbar geworden, kann man sich überzeugen, daß die Turmaline etwa 10 pCt. $\text{B}^2 \text{O}^3$ geben. Ich habe diese Bestimmung an 7 verschiedenen Abänderungen ausgeführt und lege darauf großen Werth, weil hier zum ersten Mal jeder Bestandtheil direkt bestimmt, keiner aus dem Verlust berechnet ist. Denn

ich erblicke darin eine werthvolle Controle für die Gesamtanalyse, um so mehr, als es nun erst gestattet ist, die Borsäure aus dem Verlust zu berechnen. *)

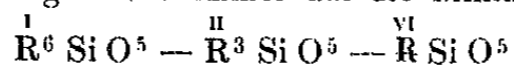
Die neue Arbeit, deren Endresultate ich der Gesellschaft heute vorlege, seit Jahren eingeleitet, in der letzten Zeit aber erst im Zusammenhang durchgeführt, enthält vielfache Revisionen älterer Analysen, wo solche nöthig schienen, sowie mehrere europäische und amerikanische Vorkommen, die hier zum ersten Mal erscheinen.

Turmalin ist der Name für eine krystallographisch und physikalisch gleich hervorragende Gruppe, deren Glieder bei aller inneren und äußeren Verschiedenheit doch im strengsten Sinne des Wortes isomorph sind. Sie enthalten

- a) einwerthige Elemente: H, K, Na, Li — Fl.
- b) zweiwerthige: Mg, Ca, Mn, Fe — O.
- c) das vierwerthige Si.
- d) drei- und sechswerthige: B und Al.

Jeder einzelne Turmalin ist eine molekular-isomorphe Mischung analog constituirter Grundverbindungen. Es giebt Turmaline ohne Li oder Fe, Mn, Ca. Der farblose oder blafsrothe von Elba enthält 0,2 pCt., der braune von Windischkappel 11,8 pCt. Mg O. — Im schwarzen Turmalin von Andreasberg finden wir 17,4 pCt. Fe O. Diese qualitative und quantitative Verschiedenheit spricht sich schon in der Farbe des Minerals aus: die Magnesia-Turmaline sind gelb oder braun, die Magnesia-Eisen-Turmaline dunkler braun bis schwarz, die Eisen-Turmaline schwarz, die eisenfreien Mangan-Turmaline roth, röthlich oder farblos u. s. w.

Im Gegensatz zu der ungemein entwickelten Mannichfaltigkeit im Einzelnen beherrscht doch ein einfaches Gesetz die Turmalinconstitution im Ganzen. Dieses aus der Untersuchung von 32 Gliedern sich ergebende Gesetz heißt: Die Turmaline sind Drittelsilikate. Ihre Grundverbindungen sind immer auf die Silikate



zurückzuführen.

Sie repräsentiren also die basischsten Silikate, welche wir mit Sicherheit kennen.

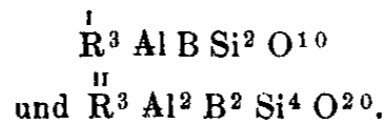
Dieses Resultat ist ein faktisches, von keiner Hypothese getragenes, es folgt mit Nothwendigkeit aus der empirischen Untersuchung eines so umfangreichen Materials, wie dies anderweitig nicht zur Verfügung steht.

*) Dieser Weg hat Yröder aus leicht begreiflichen Gründen oft nur 7 pCt. B² O³ geliefert.

Jede Verschiedenheit nun, welche die Einzelglieder darbieten, beruht 1) auf dem wechselnden Atomverhältniß der $\overset{I}{R}$, $\overset{II}{R}$ und $\overset{VI}{R}$, und 2) auf dem sogenannten isomorphen Austausch der einzelnen gleichwerthigen Elemente unter einander. Jenes bestimmt die Abtheilungen innerhalb der Gruppe, letzteres die einzelnen Glieder selbst, aber nur auf diese Abtheilungen will ich hier die Aufmerksamkeit lenken.

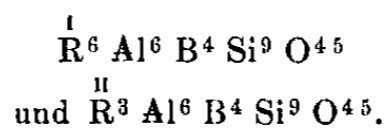
Die Turmalingruppe zerfällt in zwei große Abtheilungen. In der ersten Abtheilung ist das Atomverhältniß $Al:Si = 1:2$, in der zweiten ist es $= 2:3$.

Ein Turmalin der ersten Abtheilung besteht aus den Drittel-Silikat-Mol.



Sie ist die am meisten vertretene und ihr gehören 25 der untersuchten Turmaline an. Sie geben 30—32 pCt. Thonerde. Ihre Gliederung ist durch das Verhältniß beider Silikat-Mol. gegeben, und da überwiegt das einfachste, das von 1:1, wobei $\overset{II}{R}:Al = 1:1$ ist, mit 21 Repräsentanten, und ich habe neben ihm, bei 4 anderen (Saar, Elba, Sarapulsk, Goshen) nur das Verhältniß 5:2 gefunden, d. h. $\overset{II}{R}:Al = 2:3$.

Ein Turmalin der zweiten Abtheilung besteht aus den Drittel-Silikat-Mol.



Dies sind die auch in ganzen Krystallen durchsichtigen, farblosen oder schwach grünlich oder röthlich gefärbten oder rothen Turmaline (edler Turmalin). Sie geben 42—44 pCt. Thonerde und sind fast oder ganz eisenfrei, und da sie auch nur wenig Mg und Mn enthalten, so überwiegt hier das Silikat der $\overset{I}{R}$ gleichwie bei den vorigen das der $\overset{II}{R}$.

Das Atomverhältniß $\overset{II}{R}:Al =$

1:6 (Elba, blaßgrün; Schaitansk, roth)

1:12 (Rozena; Paris, roth)

1:24 (Elba, blaßroth und farblos)

bezeichnet bei diesen 5 Gliedern das wechselnde Verhältniß zwischen beiden Silikat-Mol. (2:1, 5:1, 11:1).

Zwischen beiden großen Abtheilungen, d. h. mit einem intermediären Verhältniß von $Al:Si$ liegt der dunkelgrüne Turmalin aus Brasilien und der ihm gleiche von Chesterfield. Im Uebrigen ge-

horchen auch diese etwa 6 pCt. FeO enthaltenden Glieder dem allgemeinen Gesetz, und man kann aus ihnen eine dritte mittlere Abtheilung bilden, oder, wofür ich mich entscheide, in ihnen nur eine isomorphe Mischung jener beiden sehen. Denn nicht selten sagen uns die Farben eines Turmalinkrystals, daß er oben und unten oder außen und innen aus chemisch ungleichen, wenn auch analogen und isomorphen Theilen besteht.

**123. C. A. Martius und P. Mendelssohn-Bartholdy:
Ueber Chloral.**

Vor Kurzem*) theilte Hr. O. Liebreich der chemischen Gesellschaft seine interessanten Beobachtungen über die Wirkung des Chlorals im thierischen Organismus mit.

Das hohe Interesse, mit welchem diese Beobachtungen von Seiten des medicinischen Publicums aufgenommen wurden, veranlafte uns, eine Reihe größerer Versuche anzustellen, welche entscheiden sollten, ob eine fabrikmäßige Darstellung des Chlorals, dieser den meisten Chemikern nur dem Namen nach bekannten und kaum hinreichend untersuchten Verbindung, überhaupt möglich sei.

Nach langwierigen, mühevollen Versuchen und unterstützt durch die Erfahrungen, welche Hr. Liebreich im Laufe seiner Untersuchungen gesammelt hat, gelang es uns in der That, eine Methode auszuarbeiten, welche uns in Stand setzt, das Chloral in jeder beliebigen Quantität zu bereiten und haben wir schon jetzt hinreichende Mengen vorrätbig zur Anstellung ausgedehnter therapeutischer Versuche.

Sollten die wichtigen Beobachtungen des Hrn. Liebreich zu einer allgemeinen medicinischen Anwendung des Chlorals führen, so zweifeln wir nicht, daß es möglich sein wird, dieses Präparat zu einem regelmässigen Fabrikationsartikel zu machen.

Die Leichtigkeit, mit der das reine Chloral in die unlösliche polymere Verbindung übergeht, wird wohl kaum gestatten, dasselbe als solches in Anwendung zu bringen und scheint es daher am zweckmässigsten, für den medicinischen Gebrauch des Chloralhydrat, welches sich leicht unzersetzt aufbewahren läßt, zu verwenden. — Zum Dispensiren in den Pharmacieen wird sich sogar noch vortheilhafter eine Lösung des Chloralhydrats in Wasser eignen.

Das für pharmaceutische Zwecke zu verwendende Chloralhydrat muß eine weißse harte krystallinische Masse bilden, sich vollständig farblos in Wasser lösen und darf nicht nach Chlorkohlenstoff oder Salzsäure riechen, sondern muß den ihm eigenthümlichen ätherisch

*) Diese Berichte II. 269.

stechenden Geruch besitzen. — Es dürfte wohl mit großen Gefahren verbunden sein, wollte man für pharmaceutische Zwecke Chloralhydrat anwenden, welches verunreinigt ist mit den gechlorten Acetalen, Chlorkohlenstoff etc., Verbindungen, welche fast immer bei der Bildung des Chlorals als Neben- oder Zwischenprodukte auftreten. — Das aus dem Hydrat mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Chloral soll zwischen 95—100° C. sieden.

Wir wollen heute nur noch der Gesellschaft unter Vorzeigung einiger Pfunde Chloralhydrat das merkwürdige Verhalten des Chlorals gegen Wasser, die mit bedeutender Wärmeentwicklung begleitete Bildung des Hydrats, sowie das so empfindliche Verhalten des Chlorals gegen Alkalien, die Bildung des Chloroforms experimentell vorführen und hoffen schliesslich der Gesellschaft in kürzester Frist auch eine grössere Menge Trichloressigsäure, nach einer von Hrn. O. Liebreich ausgearbeiteten Methode dargestellt, vorzeigen zu können.

124. Adolf Baeyer: Ueber das Euxanthon.

Das Euxanthon, welches Erdmann aus der im jaune indien enthaltenen Euxanthinsäure erhalten hat, soll nach Gerhardt die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ besitzen. Als Euxanthon in Dampf- form über erhitzten Zinkstaub geleitet wurde, entstand eine geringe Menge eines halbfesten Kohlenwasserstoffs, der an Diphenyl erinnerte. Dieser Körper kann also nicht als ein Derivat des Naphtalins angesehen werden, da Graebe gefunden hat, dass die Naphtochinone beim Erhitzen mit Zinkstaub sehr leicht Naphtalin geben, sondern muss entweder von einem Benzol abgeleitet werden, welches 4 Atome Kohlenstoff in Form von Seitenketten enthält, oder von einem kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoff.

Ich versuchte zuerst das Euxanthon mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu oxydiren, erhielt aber keine Resultate, weil die Oxydation zu weit ging. Als dagegen die Substanz mit Kalihydrat geschmolzen wurde, verwandelte sie sich zuerst unter Wasseraufnahme in einen neuen Körper, den ich Euxanthonsäure nennen will, und bei stärkerem Erhitzen in Hydrochinon. Da die Zersetzung der Euxanthonsäure erst in sehr hoher Temperatur erfolgt und nur wenig Nebenprodukte auftreten, so war es mir unwahrscheinlich, dass sie 10 Kohlenstoffatome enthalten sollte und ich wiederholte deshalb die Analysen des Euxanthon. Hierbei ergaben sich Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung von $C_{13}H_8O_4$ übereinstimmen. Mit dieser Formel stehen die von Erdmann untersuchten Substitutionsprodukte in viel besserem Einklange wie mit der älteren, und ausserdem wird durch

sie das Verhalten des Euxanthon gegen schmelzendes Kali leichter verständlich. Die Formel $C_{13}H_8O_4$ weist nämlich auf einen Kohlenwasserstoff hin, der zwei Benzole enthält, entweder wie im Diphenyl untereinander oder wie im Benzophenon durch das dreizehnte Kohlenstoffatom verbunden.

Wie in das hiernach zu Grunde liegende Methyldiphenyl oder Benzylphenyl die Sauerstoffatome eingelagert sind, kann nach dem vorhandenen Material noch nicht beantwortet werden, wahrscheinlich ist aber die Chinongruppe in dem Euxanthon enthalten. Natriumamalgam reducirt es nur schwierig, erhitzt man es damit unter Zufügung von wenig Wasser, so erhält man eine farblose Lösung, die auf Säurezusatz einen weissen amorphen Körper fallen läßt, der sich schnell violett färbt.

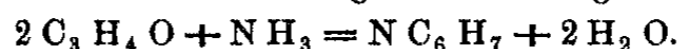
Die Euxanthonensäure besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_5$, sie hat nur schwach saure Eigenschaften und giebt mit basisch essigsaurem Blei einen röthlichgelben Niederschlag. In Kali gelöst oxydirt sie sich schnell, überhaupt ist sie viel leichter oxydirbar wie das Euxanthon, mit Eisenchlorid färbt sie sich roth, während Euxanthon damit grün wird. Beim Erhitzen entweicht das Wasser und es sublimirt Euxanthon. Merkwürdiger Weise findet diese Spaltung auch statt, wenn man eine wässrige mit Ammoniak versetzte Lösung kocht. Das Euxanthon scheidet sich dabei in gelben voluminösen Nadeln ab. Die Euxanthonensäure ist in Wasser viel leichter löslich als das Euxanthon, sie krystallisirt daraus beim Abkühlen einer heissen Lösung in Warzen, beim Eindampfen in langen gelben Nadeln von der Farbe des Euxanthon. Die beiden Substanzen stehen offenbar in derselben Beziehung zu einander wie Isatin und Isatinsäure, nur dafs letztere weit unbeständiger ist als Euxanthonensäure.

125. Adolf Baeyer: Synthese des Picolins.

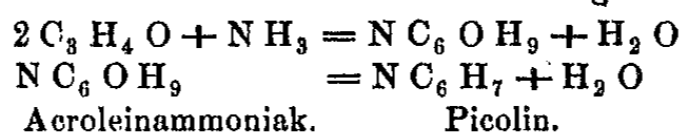
Das Picolin ist bisher unter den Produkten der trocknen Destillation thierischer Materien, der Steinkohlen, des Torfes und ähnlicher Substanzen und endlich auch einiger Alkaloide gefunden worden. Man wufste aber nichts von der Abstammung und der Constitution dieser Base.

Destillirt man Acroleinammoniak, so erhält man ein wässriges ammoniakalisches Destillat und ein basisches Oel. Claus, der sich vor einiger Zeit mit den Produkten der trocknen Destillation des Acroleinammoniaks beschäftigt hat, fand, dafs das Platindoppelsalz dieser Basis die Zusammensetzung des entsprechenden Picolinsalzes $NC_6H_8Cl.PtCl_2$ besitzt, aber Eigenschaften zeigt, welche nicht im geringsten an das Picolin erinnern. In dem wässrigen Theil des De-

stillates, welchen Claus nicht untersucht hat, ist dagegen eine beträchtliche Menge Picolin enthalten. Man braucht denselben nur mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu behandeln und dann mit Kalilauge zu versetzen, um eine ölige Schicht von Picolin sich auf die Oberfläche erheben zu sehen. Dies Picolin hat ganz dieselben Eigenschaften wie das aus Thieröl und Steinkohlentheeröl gewonnene, es wird nicht von Chromsäure oder rauchender Salpetersäure angegriffen, löst sich in Wasser und besitzt denselben eigenthümlichen Geruch. Das Platindoppelsalz zeigte die Zusammensetzung $\text{NC}_6\text{H}_7 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2$ und verwandelte sich beim Kochen mit Wasser in die von Anderson beschriebenen Salze von Platinbasen. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, daß das von Claus untersuchte gleich zusammengesetzte Oel ein isomeres Condensationsprodukt des Picolins ähnlich wie das Parapicolin ist. Die Entstehung des Picolins bei der Destillation thierischer Materien ist nun leicht verständlich. Die Fette liefern Acrolein und daraus bildet sich unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und hoher Temperatur das Picolin. Wahrscheinlich sind Ueberreste von pflanzlichen oder thierischen Materien in den Steinkohlen und ähnlichen Fossilien in derselben Weise Veranlassung zur Bildung dieser Base. Die Entstehung des Picolins aus Acrolein und Ammoniak läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Das Acroleinammoniak ist ein intermediäres Produkt, da dasselbe nach den Analysen von Hübner und Geuther und von Claus durch Austritt von einem Wasser aus 2 Acrolein und 1 Ammoniak entsteht. Danach sind die beiden aufeinander folgenden Reactionen:



Da die ölige Base von Claus ein Isomeres des Picolins ist, drückt die letzte Gleichung zu gleicher Zeit auch die Bildung dieses Körpers aus.

Ich bin mit der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes beschäftigt.

126. L. Darmstädter und H. Wichelhaus: Ueber Abkömmlinge des Naphtalins.

Am Schlusse unserer letzten Mittheilung über Abkömmlinge des Naphtalins*) besprachen wir das Bioxyl dieses Kohlenwasserstoffs. Bicyannaphtalin, Bicarbonsäure und der zweiwerthige Alkohol

*) Diese Berichte II. 113.

$C_{10}H_6 \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$ sind noch unbekannt und schienen uns um so mehr Interesse zu bieten, als sie die wichtigsten Repräsentanten der Klasse von Derivaten sind, welche zwei Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffs in gleicher Weise verändert enthalten.

Wir haben daher zunächst nach einer breiteren Basis für die Darstellung dieser Verbindungen gesucht und die Bromsulfosäuren gewählt, weil dieselben einerseits leicht und nach verschiedenen Methoden darstellbar sind, andererseits das beste Mittel zur Gewinnung der oben angedeuteten Verbindungen zu bieten schienen.

Es wurde daher sowohl die schon früher von Laurent*) und nach ihm von Otto und Möries**) beschriebene Säure, als auch die gebromten Säuren aus α und β Naphtalinsulfosäure dargestellt und gefunden, daß dieselben bestimmt von einander verschieden sind.

Obwohl die Verschiedenheiten nicht so ausgeprägt sind, daß es in einem gegebenen Falle leicht sein würde zu entscheiden, mit welcher der gebromten Sulfosäuren man es zu thun hat, so sind sie doch unverkennbar und werden namentlich dadurch bestätigt, daß die drei auf verschiedenem Wege dargestellten Bromsulfosäuren ebensoviel isomere Bicyannaphtaline lieferten.

Was zunächst die aus Monobromnaphtalin erhaltene Säure betrifft, so ist uns die von Otto empfohlene Reinigung derselben mittelst des Bleisalzes unzweckmäßig erschienen, da dieses Salz sehr schwer löslich ist. Man neutralisirt besser, wie es schon Laurent vorgeschlagen, mit kohlensaurem Kalium und reinigt das Kaliumsalz durch Umkrystallisiren. Die freie Säure wird in schönen Nadeln krystallisirt erhalten und schmilzt bei 139° .

Die aus α und β Naphtalinsulfosäure dargestellten Produkte sind sowohl unter einander als von der ersteren Säure verschieden; die gebromte α Naphtalinsulfosäure ist ein Syrup, der nur sehr allmählich unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt und dann den Schmelzpunkt 104° zeigt. Die gebromte β Säure endlich schmilzt bei 62° und ist viel leichter in Aether löslich als die beiden ersten Säuren.

Bei der Darstellung der gebromten α Naphtalinsulfosäure erhält man stets Bromverbindungen des Naphtalins, indem die Sulfogruppe eliminirt wird.

In der β Säure zeigt diese Gruppe mehr Beständigkeit. Man erhält keine Bibromnaphtaline, sondern nur gebromte Säuren.

Die aus α Naphtalinsulfosäure entstehenden Bibromide sind, wie wir an einem anderen Orte ausführen werden, nicht identisch mit den beiden schon bekannten.

*) Compt. rend. 1849. 390, Ann. Chem. u. Pharm. 72. 298.

**) Ann. Chem. u. Pharm. 147. 184.

Zur Darstellung der Bicyannaphtaline wurden die Kaliumsalze der verschiedenen Säuren der Destillation mit Cyankalium unterworfen. Der Verlauf des Prozesses entspricht den Erwartungen; die Ausbeute jedoch keineswegs. Wir haben dieselbe durch Zusatz von Sand oder Magneteisensand etwas erhöht, bisher aber durchaus nicht zu einer befriedigenden machen können. Den drei so erhaltenen isomeren Cyanüren reiht sich, wie weitere Versuche gezeigt haben, ein viertes an, welches aus der Bisulfosäure erhalten werden kann.

Diese Verbindungen sind sämtlich schön krystallisierende und in Lösungen eigenthümlich fluorescirende Körper. Die letztere Eigenschaft, sowie die gelbgrüne Farbe, welche die Krystalle nach mehrfacher Reinigung noch beibehalten, scheint jedoch nur von einer anhaftenden Verunreinigung herzuführen.

Selbst wenn die Analyse bereits vollkommen befriedigende Zahlen liefert, kann man das Produkt durch weiteres Umkrystallisiren noch mehr entfärben.

Die Fluorescenzerscheinungen hoben wir bereits früher bei dem Bioxyle hervor; sie treten auch bei der weiter unten zu beschreibenden Bicarbonsäure auf.

Zur Charakterisirung der Cyanverbindungen möge Folgendes dienen.

Bicyannaphtalin $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CN \\ CN \end{smallmatrix}$ aus Monobromnaphtalinsulfosäure: dünne lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, schwerlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, Schmelzpunkt 204° . Die Analyse bestätigte die obige Formel.

Bicyannaphtalin aus gebromter α Naphtalinsulfosäure: kleine gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 236° .

Bicyannaphtalin aus gebromter β Naphtalinsulfosäure: kleine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 170° .

Bicyannaphtalin aus Bisulfosäure, gelbliche Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 262° .

Wir haben die erste dieser Cyanverbindungen gewählt, um daraus die Phtalsäure des Naphtalins $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CO.OH \\ CO.OH \end{smallmatrix}$, die wir Bicarbonaphtalinsäure nennen wollen, darzustellen. Man erhält dieselbe leicht durch Kochen des Cyanürs mit concentrirter Kalilauge und Fällen des gebildeten Kaliumsalzes mit Salzsäure. Sie ist in heißem Wasser außerordentlich schwer löslich; aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, stellt sie mikroskopische Nadeln dar, die bei 240° noch nicht schmelzen und kaum gefärbt erscheinen.

Die Analyse der freien Säure bestätigte obige Formel und Analysen des Bariumsalzes die erwartete Bibasicität. Das Salz krystallisirt mit 2 Moleculen Wasser, ist sehr leicht löslich und erzeugt mit andern Salzen mehrere charakteristische Fällungen; so ein hellgelbes,

in heißem Wasser kaum lösliches Eisensalz bei Zusatz von Eisenchlorid, ein in Aggregaten von grünen Nadeln sich ausscheidendes Kupfersalz, sowie ein schwerlösliches Blei- und Silbersalz. Die Fluorescenz der Säure tritt am deutlichsten hervor, wenn man eine alkoholische Lösung in Wasser gießt; sie ist der der Chininlösungen täuschend ähnlich.

Beim Erhitzen liefert die Säure geringe Mengen eines Sublimates von sehr abweichenden Eigenschaften. Unsere erste Vermuthung, daß dieses Sublimat das Anhydrid sei, hat sich nicht bestätigt, da es nicht gelingt, das Produkt wieder in die ursprüngliche Säure zu verwandeln. Die Reactionen desselben und der Schmelzpunkt nähern sich auffallend denen der Menaphtoxylsäure, so daß vielleicht nur eine Abspaltung von Kohlensäure vorliegt.

Unser Streben ist nun zunächst darauf gerichtet, die Ausbeute an Bicyannaphtalin bei der Destillation zu vergrößern, um dann die Verwandlungen desselben weiter zu studiren und, wenn möglich, bis zu dem zweierthigen Alkohol auszudehnen.

127. S. Marasse: Ueber die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Stearolsäure.

Es ist bekannt, daß die Säuren aus der Acrylsäurereihe beim Schmelzen mit Kalihydrat in Essigsäure*) und in eine andere fette Säure zerfallen. Wenn nach dieser Beobachtung kein Zweifel darüber sein kann, daß das Vorkommen doppelt gebundener Kohlenstoffatome im Säuremolecül die Spaltbarkeit des Molecüls bedingt, so hat die Beobachtung, daß die Spaltung immer durch die doppelte Bindung hindurch geht, nichts Ueberraschendes mehr. — Wir verdanken den Bemühungen von Frankland und Duppa**) die Kenntniß von synthetisch dargestellten homologen Acrylsäuren, welche nach ihrer Entstehungsweise genau den Ort im Molecül zu bestimmen gestatten, an welchem sich die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome befinden. Die eben genannten Chemiker haben die Produkte der Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf ihre synthetisch dargestellten Säuren untersucht, und aus ihren Beobachtungen geht die Regel hervor, welche ich soeben aufgestellt habe, daß nämlich die Spaltung durch

*) In einem Falle hat Frankland die Abspaltung von Kohlensäure wahrgenommen; es hat dies, wie sich aus dem Folgenden ergibt, seinen Grund in der Lage der durch doppelte Bindung vereinigten Kohlenstoffatome.

**) Ann. Ch. Ph. CXXXVI. 1.

schmelzendes Kalihydrat stets zwischen den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen hindurch geht.*)

Die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Palmitinsäure. Overbeck**) hat gezeigt, daß es gelingt, aus dem Monobromsubstitutionsproduct der Oelsäure durch alkoholische Kalilösung Bromwasserstoff abzuspalten und so zu einer noch wasserstoffärmeren Säure, der Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ zu gelangen, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften auf das Bestimmteste von der Oelsäure unterscheidet. Zur Erklärung der Constitution der Stearolsäure liegt wohl die Annahme am nächsten, daß das Molecül der Stearolsäure zwei Kohlenstoffatome enthalte, welche durch je drei Affinitäten mit einander verbunden sind, oder wenn man will, daß in der Stearolsäure zwei zweiatomige Kohlenstoffe vorkommen, kurz, daß die Stearolsäure als ein substituirtes Acetylen zu betrachten sei. In der That hat Erlenmeyer***) diese Constitution der Stearolsäure für die wahrscheinliche erklärt.

Wäre diese Annahme begründet, so müßte das Product der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Stearolsäure gleich dem der Einwirkung von Kali auf Oelsäure sein: es müßte ebenfalls Palmitinsäure entstehen. Meine Untersuchungen über dieses Thema haben mich jedoch zu völlig von dieser Voraussetzung abweichenden Resultaten geführt.

Wird Stearolsäure mit einem Ueberschuß von Kalihydrat ge-

*) Ich führe als Beispiele einige von F. und D. dargestellte Säuren und ihre Spaltungsproducte an.

Methacrylsäure.		
F's Formel:	aufgelöste Formel:	
$C_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ \hline O \\ OH \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ C - CH \\ \\ COO H \end{array}$	Spaltung durch KHO Propionsäure Kohlensäure
Methylcrotons.		
$C_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2 H_4 \\ \hline O \\ OH \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH \\ \\ C - CH_3 \\ \\ COO H \end{array}$	Propionsäure Essigsäure
Aethylcrotons.		
$C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 H_5 \\ C_2 H_4 \\ \hline O \\ OH \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH \\ \\ C - C_2 H_5 \\ \\ COO H \end{array}$	Buttersäure Essigsäure

**) Ann. Ch. Ph. CXL. 89.

***) Ann. Ch. Ph. CXXXVII. 645, Ann.

schmolzen und die Temperatur so hoch gesteigert, wie dies ohne Zerstörung der Substanz möglich ist, und läßt man die Einwirkung der Hitze möglichst lange andauern, so resultirt nach dem Abscheiden mit Salzsäure eine feste Säure, welche sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren läßt, nach dem Trocknen bei 100 den Schmelzpunkt $53^{\circ},5$ bis 54° zeigt und bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, welche mit den für Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ berechneten übereinstimmen (den Schmelzpunkt der Myristinsäure fand Plaifair*) bei $53^{\circ},8$).

Es ist durch dieses Ergebnifs bewiesen, dafs die Stearolsäure kein substituirtes Acetylen ist, sondern dafs vielmehr im Molecül der Stearolsäure sich zweimal die Gruppe $C=C$ befindet.

Es lag nach dieser Anschauung nahe, zu versuchen, ob es nicht gelingt, die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf das eine Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome zu beschränken und so zu einem Homologen der Acrylsäure zu gelangen, dem die Formel $C_{16}H_{30}O_2$ zukommen würde. In der That erhält man, wenn man die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen läßt und bei der ersten Gasentwicklung die Flamme unter dem Apparat entfernt, eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure von ölicher Consistenz und brauner Farbe. Es gelingt leicht, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf die Säure zu reinigen. Sie stellt im reinen Zustande ein farbloses Oel dar, welches sich an der Luft leicht oxydirt. Die Säure schmilzt bei 21° und erstarrt bei 17° . Alle diese Eigenschaften sind wesentlich von denjenigen unterschieden, welche der Stearolsäure (Schmelzpunkt 48°) und der Myristinsäure zukommen.

Die neue Säure giebt bei der Elementaranalyse dieselben Zahlen, wie sie sich für Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ berechnen. Ob die von mir untersuchte Substanz wirklich Hypogäsäure oder eine mit dieser isomere Substanz ist, vermag ich gegenwärtig noch nicht zu entscheiden (ganz reine Hypogäsäure soll erst bei 28° schmelzen).

Es ist das Ergebnifs, dafs es gelingt, die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Säuren, welche zwei Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome enthalten, auf das eine Paar dieser Atome zu beschränken, insofern nicht ohne Interesse, als man auf diesem Wege dazu kommen wird, einen systematischen Abbau gröfserer Atomcomplexe aus der Acrylsäurereihe vorzunehmen und uns auf diese Weise über die Constitution der höheren Homologen der Acrylsäure, über welche wir bisher völlig im Unklaren sind, aufzuklären.

Man kann nämlich aus der Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$, wie Schroeder**) gezeigt hat, eine Säure $C_{16}H_{28}O_2$ darstellen und diese, wie-

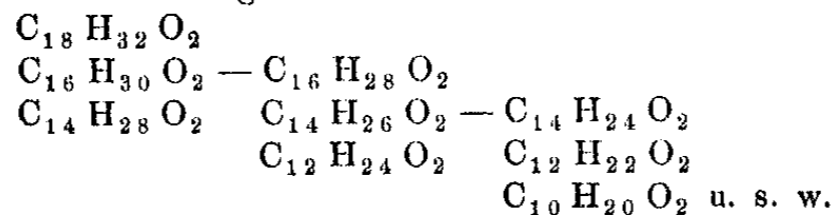
*) Ann. Ch. Ph. XXXVII. 152.

**) Ann. Ch. Ph. CXLIII. 28.

derum mit Kali vorsichtig geschmolzen, würde eine neue Oelsäure $C_{14}H_{26}O_2$ ergeben u. s. w.

Nicht nur die Constitution der Oelsäuren, sondern auch die der Säuren aus der Essigsäurereihe wird man auf diese Weise aufklären können, da man es in der Hand hat, durch längere und stärkere Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats die fetten Säuren darzustellen.

Die Arbeit, deren Anfänge ich soeben mitgeteilt habe, wird nach folgendem Schema fortgeführt werden.



Gelingt es auf diese Weise bis zu Säuren zu gelangen, deren Constitution uns genau bekannt ist, so wird damit die Constitution der höheren Homologen vollständig aufgeklärt sein.

Berlin, Organisches Laboratorium der Kgl. Gewerbe-Academie.

128. A. Kekulé: Ueber die Constitution des Benzols.

(Mittheilung VI. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Die Constitution des Benzols ist in der letzten Zeit mehrfach Gegenstand der Besprechung gewesen. Dewar, Claus, Städeler, Carius, Kolbe, Ladenburg, Wichelhaus u. A. haben ihre Ansichten über diesen Gegenstand mitgeteilt. Ich hatte meinerseits nicht die Absicht, mich an der Diskussion zu betheiligen, und wenn ich es jetzt doch thue, so geschieht dies, weil ich von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht werde, daß meinem Schweigen andere Gründe untergelegt werden könnten, als diejenigen, die es hatte.

Die Ansichten, die ich 1865 über die aromatischen Substanzen veröffentlichte, enthielten, wenn sie auch damals nicht so detaillirt und bestimmt gefaßt waren, wesentlich folgende Sätze:

1°. In allen sogenannten aromatischen Substanzen kann eine gemeinschaftliche Gruppe, ein Kern, angenommen werden, der aus 6 Kohlenstoffatomen besteht.

2°. Diese 6 Kohlenstoffatome sind so gebunden, daß noch 6 Verwandtschaftseinheiten ungesättigt bleiben.

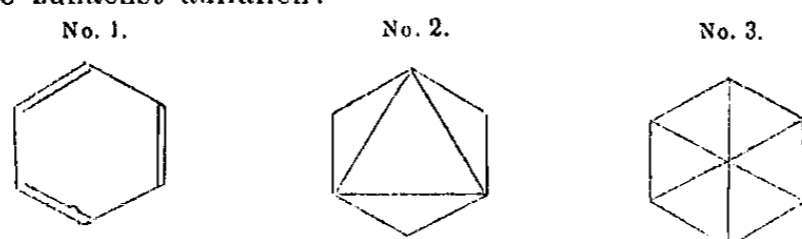
3°. Durch Bindung dieser 6 noch verwendbaren Verwandtschaften mit anderen Elementen, die wieder weitere Elemente in die Verbindung einführen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.

4°. Die Verschiedenheit gewisser Klassen isomerer Benzolderivate erklärt sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren Affinitäten des Kohlenstoffkerns bindenden Atome.

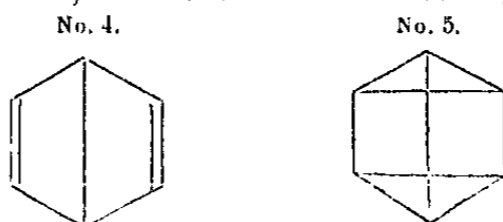
5° Die Art der Bindung der 6 Kohlenstoffatome in dem sechswertigen Kern, also die Struktur dieses Kerns, kann man sich so vorstellen, daß man annimmt, die 6 Kohlenstoffatome seien abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaften zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt.

Die vier ersteren Sätze sind schon seit lange von fast allen Chemikern angenommen; sie schlossen sich zur Zeit ihrer Aufstellung den damals bekannten Thatsachen direct an und fanden in allen seitdem gemachten Beobachtungen weitere Stützen. Der fünfte Satz ist hypothetischerer Natur als die andern; er scheint einer directen Prüfung durch das Experiment kaum fähig; während längerer Zeit stillschweigend angenommen ist er seit einigen Monaten Gegenstand der Diskussion geworden. Ich habe wohl kaum nöthig zu versichern, daß ich selbst die Hypothese niemals für bewiesen gehalten habe, und daß ich mir namentlich seit lange darüber klar bin, daß in einer aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden sechswertigen Gruppe die Atome auch in andrer Weise gebunden angenommen werden können.

Daß der Kern sechs und nicht weniger als sechs Kohlenstoffatome enthalte, ist wohl jetzt (seit die Benzensäure aus der Wissenschaft verschwunden ist) nicht mehr zu bezweifeln. Die große Beständigkeit des aromatischen Kerns spricht dann weiter für möglichste Gleichgewichtslage der Atome, also für möglichst enggeschlossene und möglichst symmetrische Bindung. Wenn man, an diesen Principien festhaltend, von den in fast unbegrenzter Anzahl möglichen Hypothesen über die Art der Bindung der Atome in der Gruppe $C_6 A_6$ zunächst nur diejenigen berücksichtigt, in welchen alle sechs Atome einen geschlossenen Ring bilden, und wenn man dabei weiter von Vereinigung durch je drei Verwandtschaften absieht, so bleiben immer noch einige vierzig Hypothesen übrig. Drei derselben müssen durch ihre Symmetrie zunächst auffallen:



Durch veränderte Stellung derselben Bindungsarten, oder durch Combination mehrerer dieser drei Bindungsprincipien entstehen dann die übrigen Hypothesen, von welchen die zwei folgenden:



die nächst symmetrischsten sind. Der Hypothese 1 hatte ich den Vorzug gegeben; Claus hatte No. 3 und 5 discutirt, entschied sich aber für No. 3; No. 5 wurde dann von Ladenburg nochmals vorgeschlagen; Wichelhaus dagegen empfahl No. 4, wie es Städeler vor ihm gethan hatte. Die von Carius für das Benzol mitgetheilte Formel nähert sich dem Schema No. 5; während die Formel von Kolbe zu No. 3 wird, wenn man ihr eine Vorstellung über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome unterschiebt, die sie sicher nicht enthalten soll.

Ich bekenne nun zunächst, dafs auch mir längere Zeit Nr. 3 besonders eingeleuchtet hat, und dafs ich später, wenn auch von anderem Gesichtspunkt aus als Ladenburg, in No. 5 viel Schönes fand. Dabei mufs ich aber gleich weiter erklären, dafs mir vorläufig die Hypothese 1 immer noch die wahrscheinlichste scheint. Sie erklärt ebenso einfach wie eine der anderen und, wie mir scheint, eleganter und symmetrischer die Bildung des Benzols aus Acetylen und die Synthese des Mesitylens aus Aceton; sie zeigt mindestens ebenso schön, wenn nicht schöner wie andre, die Beziehungen zwischen Benzol, Naphtalin und Anthracen; und sie scheint mir namentlich die Bildung der aus dem Benzol entstehenden Additionsproducte in befriedigenderer Weise zu deuten, als eine der anderen. Da nämlich das Aethylen in derselben Weise wie das Benzol sich zu Chlor oder Brom addirt, und da in dem Aethylen doch wohl doppelt gebundene Kohlenstoffatome angenommen werden müssen, so wird man bis auf Weiteres den Vorgang solcher Additionen sich wohl so vorstellen, dafs man annimmt, doppelt gebundene Kohlenstoffatome lösen sich theilweise von einander los und an die so verwendbar werdenden Kohlenstoffverwandtschaften trete das sich addirende Haloid. Alle andern Benzolformeln müssen zu der Annahme führen, dafs einfach gebundene Kohlenstoffatome sich durch derartige Reactionen zu lösen im Stande seien, wofür bis jetzt kein Beispiel bekannt ist. Bei der Formel 4 müfste sogar die Annahme gemacht werden, dafs doppelt gebundene und einfach gebundene Kohlenstoffatome sich in gleicher Weise und mit derselben Leichtigkeit zu lösen vermögen, was gewifs nicht wahrscheinlich ist.

Die Gründe aber, die gegen die Hypothese 1 vorgebracht worden sind, scheinen mir vorläufig nicht allzu gewichtig. Zunächst will es mir scheinen, als sei die Existenz einer zweiten Modification des Pentachlorbenzols noch nicht völlig festgestellt. Dann glaube ich, dafs Ladenburg auf die mögliche oder wahrscheinliche Verschiedenheit der Modificationen 1,2 und 1,6 zu viel Werth legt; es würde indessen zu weit führen, auf diesen Gegenstand hier näher einzugehen. Endlich bin ich der Ansicht, dafs man auf die schönen Untersuchungen von Carius Betrachtungen baat, die dermalen noch nicht auf

sie begründet werden können. Die merkwürdigen Resultate, zu welchen Carius gelangt ist lassen mancherlei Deutung zu, und wenn ich nicht fürchten müßte, allzu ausführlich zu werden, so würde ich leicht zeigen können, daß die Phenakonsäure durch eine Formel gedeutet werden kann, die meiner Benzolformel sehr nahe steht, und aus welcher sich das ganze Verhalten der Phenakonsäure und auch ihre Umwandlung in Bernsteinsäure erklären läßt.

Ich breche hier ab; aber ich kann die Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne eine Art von Glaubensbekenntnis abzulegen, um die Haltung zu bezeichnen, die ich seit längerer Zeit in der Entwicklung der chemischen Theorie und speciell der Atomigkeitstheorie eingenommen habe. Für so wichtig und fruchtbringend ich die Aufstellung neuer Hypothesen halte, so wenig fördernd scheinen mir lange Diskussionen theoretischer Ansichten. Einmal aufgestellte Hypothesen entwickeln sich durch die Fortschritte der Wissenschaft von selbst; neu entdeckte Thatsachen dienen ihnen als Stützen, oder nöthigen zu Modificationen. In experimentellen Wissenschaften entscheidet in letzter Instanz der Versuch; und der Versuch wird auch nachweisen müssen, welche der verschiedenen Benzolformeln die richtige ist.

129. A. Kekulé: Condensationsproducte des Aldehyds; — Crotonaldehyd.

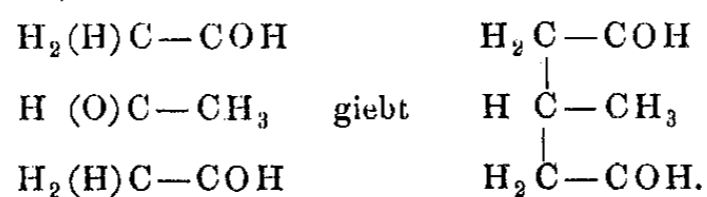
(Mittheilung VII. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Die Versuche, deren erste Resultate im Nachfolgenden mitgeteilt werden sollen, sind unternommen worden, um durch das Experiment die Art der Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol festzustellen. Ob es gelingen wird auf dem betretenen Weg die Frage zu lösen, kann mit Sicherheit noch nicht angegeben werden; die unbestreitbare Wichtigkeit des Problems läßt es zweckmäßig erscheinen zunächst den Gedankengang anzudeuten, der bei den Versuchen leitend gewesen ist.

Die Structur des Benzols ist definitiv festgestellt wenn es gelingt das Benzol synthetisch so darzustellen, daß die Art der Synthese über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome keinen Zweifel läßt. Wenn also z. B. drei Moleküle Aldehyd sich unter Verlust von nur einem Molekül Wasser condensiren können, und wenn die so erzeugte Verbindung: $C_6H_{10}O_2$, deren Bildung Baeyer beobachtet zu haben glaubt, dann schließlichs Benzol zu erzeugen im Stande ist, so ist jedenfalls die von mir bevorzugte Hypothese (No. 1 der vorigen Mittheilung) unzulässig und die Hypothese 3 wird am wahrscheinlichsten. Wenn nämlich 3 Mol. Aldehyd sich zu dem Körper $C_6H_{10}O_2$ con-

densirer. so kann dies nur so geschehen, daß der Sauerstoff des einen Aldehydmoleküls mit 2 Wasserstoffatomen, die zwei verschiedenen Aldehydmolekülen angehört haben, als Wasser austritt. Dadurch bindet sich dann derjenige Kohlenstoff, welcher den Sauerstoff verloren hat, durch je eine Verwandtschaft mit den zwei Kohlenstoffatomen von welchen sich der Wasserstoff löste; denn die Bindung der Kohlenstoffatome muß stets durch diejenigen Verwandtschaftseinheiten erfolgen, welche durch die austretenden Elemente disponibel werden.

Wenn man also in den Formeln die austretenden Atome in Klammern einschaltet, so hätte man:

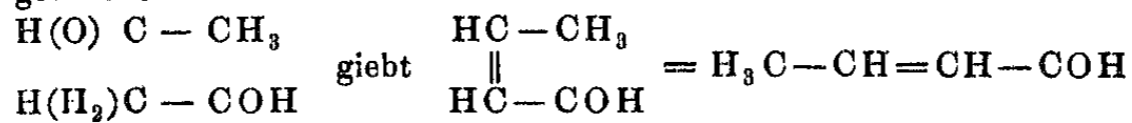


Erfolgt die Condensation des Aldehyds in anderer Weise und wird doch schließlich Benzol gebildet, so muß, vorausgesetzt, daß sich die Reactionen schrittweise verfolgen lassen, die Structur des Benzols aus der Art der Bildung erschlossen werden können.

Ich habe mich also zunächst bemüht, durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ darzustellen. Bei wiederholten Versuchen wurde stets eine gewisse Menge eines Körpers erhalten, der den Geruch und annähernd den Siedepunkt des sogenannten Acraldehyds besaß; gleichzeitig wurde ein krystallisirbares Product beobachtet, welches auf 4 Kohlenstoffatome nur 1 Atom Chlor enthielt. Danach konnte angenommen werden, daß sich zunächst nur 2 Aldehydmoleküle condensiren, und es erschien daher zweckmäßig den sogenannten Acraldehyd und den von Lieben durch Einwirkung „schwacher Affinitäten“ auf Aldehyd erhaltenen Aldehydäther: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ näher zu untersuchen. Da bei Einwirkung größerer Mengen von Chlorzink auf Aldehyd wohl der Geruch des Acraldehyds auftrat, aber die Masse fast vollständig verharzte, wurde die Menge des Chlorzinks vermindert, und es ergab sich, daß bei längerem Erhitzen von Aldehyd mit wenig Chlorzink und etwas Wasser auf 100° reichliche Mengen eines Productes entstehen, welches alle Eigenschaften besitzt, die Bauer dem Acraldehyd zuschreibt. Eine Wiederholung der von Lieben beschriebenen Versuche führte im Wesentlichen zu einer Bestätigung von Lieben's Angaben; nur zeigten die durch Destillation gereinigten flüchtigeren Theile des Productes durchaus nicht die Unbeständigkeit und Verharzbarkeit, von der Lieben spricht. Beide Operationen liefern übrigens genau dasselbe Product und derselbe Körper entsteht auch bei gemäßiger Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd. In reinem Zustand ist die Verbindung eine farblose, höchst stechend riechende Flüssigkeit, die bei 103° bis 105° siedet. Sie be-

sitzt die von Lieben angegebene Zusammensetzung, aber sie ist kein Aether des Aldehyds, sondern vielmehr der Aldehyd der Crotonsäure. Schon durch freiwillige Oxydation an der Luft geht sie in feste, bei 73° schmelzende Crotonsäure über; Silberoxyd erzeugt crotonsäures Silber, aus welchem ebenfalls bei 73° schmelzende Crotonsäure abgeschieden werden kann.

Die Bildung des Crotonaldehyds erklärt sich leicht durch folgendes Schema:

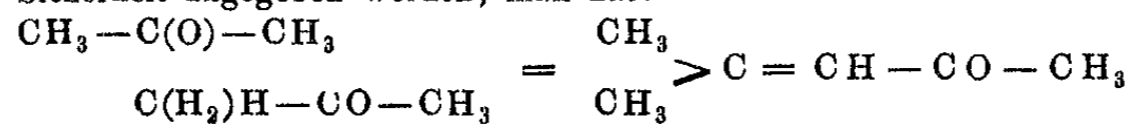


Sie läßt über die Structur der festen Crotonsäure keinen Zweifel, während die vor Kurzem von Stacewicz ausgeführte Synthese die Constitution der flüssigen Crotonsäure feststellt:

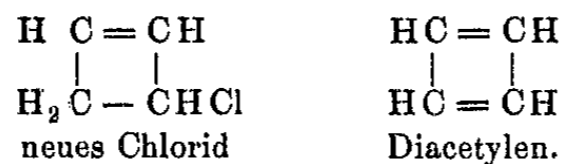


Dafs auch Bertagnini's Synthese des Zimmtaldehyds nach demselben Schema erfolgt, bedarf kaum der Erwähnung; bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bittermandelöl und Acetylchlorid wird offenbar zunächst Zimmtsäurechlorid gebildet, welches sich dann durch das bei der Condensation austretende Wasser in Säure umwandelt.

Auch die Constitution des Mesitäthers kann jetzt mit ziemlicher Sicherheit angegeben werden; man hat:



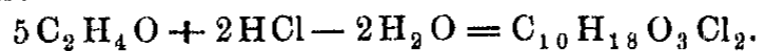
Wird Crotonaldehyd mit Phosphorsuperchlorid behandelt, so entsteht ein flüssiges, ätherartig riechendes Bichlorid: $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2$. Es siedet bei 125° bis 127°, und besitzt das spec. Gew. 1,131. Alkoholische Kalilösung eliminirt einen Theil des Chlors und erzeugt eine Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und den Geruch der gechlorten Kohlenwasserstoffe besitzt. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht beendigt; er hat offenbar die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$. Bei seiner Bildung tritt jedenfalls nochmals Kohlenstoffbindung ein und ich gebe mich der Hoffnung hin, aus diesem Chlorid durch nochmaligen Austritt von Chlorwasserstoff das vielgesuchte Diacetylen zu gewinnen:



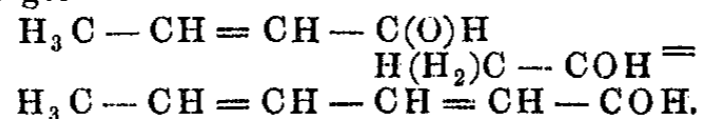
Wenn Crotonaldehyd mit Salzsäuregas gesättigt wird, so scheiden sich bald weisse Krystalle aus, die durch directe Addition der Salzsäure entstehen. Bei ihrer Bildung lösen sich die doppelt gebundenen Kohlenstoffe und es entsteht durch Eintritt von Chlor und Wasserstoff

Chlorbuttersäurealdehyd: C_4H_7ClO ; eine in weissen Nadeln krystallisierende Verbindung, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Sie schmilzt bei 96° bis 97° und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Bei geeigneter Oxydation wird der Aldehyd voraussichtlich β -Chlorbuttersäure liefern; Versuche mit Chromsäure gaben neben einer chlorhaltigen Säure viel Essigsäure; es scheint also, als sei das Molecül, veranlaßt durch das Chlor, so wie die Acetone durch den Sauerstoff, an einer Stelle ich möchte sagen „brüchig“.

Derselbe Chlorbuttersäurealdehyd wird auch, wie oben schon angedeutet, bei Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd gebildet. Dabei entsteht indess, oder entstand wenigstens bei manchen Operationen, eine andre chlorhaltige Verbindung, die mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und grofse wohlausgebildete Krystalle darstellt. Von der Constitution dieser Verbindung kann ich mir vorläufig keine Rechen-schaft geben; die Analysen zeigen, dafs sie nach folgender Gleichung gebildet wird:

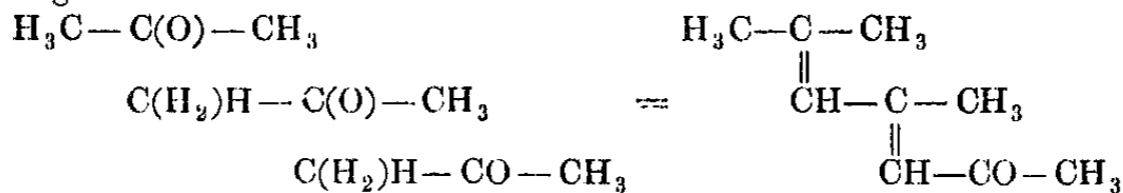


Ich bin im Begriff mit andern Substanzen ähnliche Condensationen zu versuchen; und ich werde, sobald es die Jahreszeit erlaubt, die Arbeit mit Aldehyd wieder aufnehmen. Wenn nämlich der Crotonaldehyd sich mit gewöhnlichem Aldehyd in derselben Weise condensirt, wie es zwei Aldehydmolecüle thun, so mufs dies nach folgendem Schema geschehen:

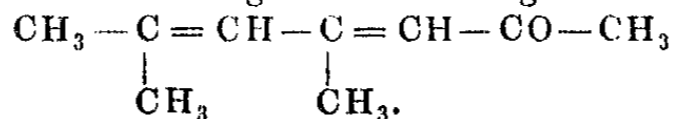


Gelingt es dann, dem so erzeugten Aldehyd gradezu Wasser zu entziehen, oder können aus dem entsprechenden Chlorid zwei Chlorwasserstoff weggenommen werden, so wird wohl Benzol entstehen, und das Benzol ist dann nothwendig so constituirt wie es die von mir vorgeschlagene Hypothese annimmt.

Was mich in der Hoffnung bestärkt, diese Reactionen sich verwirklichen zu sehen, ist der Umstand, dafs durch Condensation von 3 Mol. Aceton, also wahrscheinlich durch Condensation von Mesit-äther mit Aceton, Phoron gebildet wird. Eine Reaction, die wohl nach folgendem Schema verläuft:



so dafs das Phoron durch folgende Formel ausgedrückt werden könnte:



130. Fr. Kessler: Vorlesungsversuche.

Die von Prof. Hofmann zum Schlusse seiner Vorlesung am Vereinsabend der Gesellschaft gemachte Aufforderung veranlaßt mich zur Mittheilung einiger Kleinigkeiten, welche vielleicht noch nicht allgemein in die Praxis eingeführt sind.

1) Die Entzündung des Gemisches aus H und Cl durch die Flamme des in NO verbrennenden CS_2 ist einigermaßen unbequem, wenn man keine Assistenten hat. Ich bediene mich dazu immer des Magnesiumlichtes. Eine gewöhnliche Standflasche wird, mit H und Cl gefüllt, in einen Retortenhalter eingeklemmt. Man faßt dann ein Stückchen Magnesiumband mit der Zange, entzündet es und fährt mit der Flamme vor der Flasche ein paarmal auf und ab. Ein kleiner Ruck signalisirt die eingetretene Reaction, nach welcher man, wie bekannt, den Stöpsel unter Wasser lüftet (was bisweilen einige Anstrengung kostet).

2) Mit brennendem Magnesiumdraht kann man ebenfalls schnell den Cgehalt des CO_2 Gases zeigen, wenn man ihn in einen damit gefüllten Cylinder einsenkt. Zusatz von etwas HNO_3 nach erfolgter Reaction zur Auflösung der gleichzeitig abgeschiedenen Magnesia ist zweckmäßig, um die Flocken von C deutlich sichtbar zu machen.

Meines Erachtens macht dieser Versuch viel weniger Umstände, als das Erhitzen von K in CO_2 Gas in einer Kugelröhre.

3) Magnesium scheint auch weiter zu brennen in H_2O Gas, wenn man in einem weithalsigen Kolben Wasser so heftig als möglich ins Kochen bringt und dann den Magnesiumdraht brennend eintaucht.

4) Die Verbrennung von Magnesium in N_2O und NO geht, wie vorauszusetzen, ebenso leicht und mit verstärkter Lichtentwicklung, wie von Phosphor. In CO aber verlöscht brennendes Magnesium. In H_2S und SO_2 brennt es auch weiter.

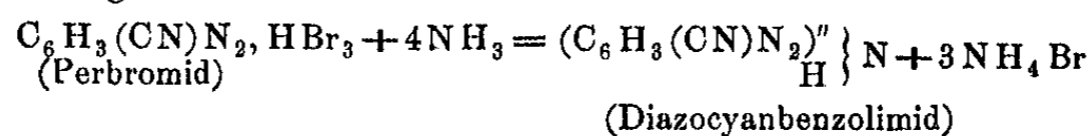
5) Das Schwimmen von Seifenblasen auf CO_2 Gas geht mit dem geringsten Aufwande von CO_2 Gas, so daß man dazu einen kleinen permanenten CO_2 Entwickler gebrauchen kann, wenn man die CO_2 in den Hals eines großen Trichters einleitet. Daß die Seifenblasen von außerordentlicher Größe erhalten werden aus einer mit viel Glycerin und etwas Ammoniak versetzten Lösung von Schmierseife, ist wohl auch bekannt.

131. Peter Griefs: Ueber Diazocyanbenzol.

Das von Hofmann durch Reduction des Nitrobenzonnitrils und von mir bei der trockenen Destillation des Additionsproductes $C_7H_5(NH_2)O_2, 2CN$ erhaltene Cyananilin (Amidobenzonitril)*), ver-

*) Diese Berichte I. 192 und 195.

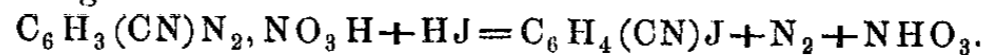
hält sich gegen salpetrige Säure ganz ebenso wie Bromamin, Nitranilin etc. Lässt man die salpetrige Säure in Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure auf Cyananilin einwirken, so bildet sich Salpetersäure-Diazocyanbenzol ($C_6H_3(CN)N_2, NHO_3$), welches in explosiven Nadeln oder Prismen krystallisirt, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Durch Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung dieser Verbindung bildet sich ein aus rothgelben Nadeln bestehender Niederschlag, welchem wahrscheinlich die Formel $2(C_6H_3(CN)N_2), 2HCl, PtCl_4$ zukommt. Das entsprechende Goldsalz fällt zunächst ölig aus, verwandelt sich aber bald in zarte schmale Blättchen. Mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure versetzt, liefert die wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazocyanbenzol ein in gelbrothen undeutlichen Prismen krystallisirendes Perbromid, welches sich bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak nach folgender Gleichung zersetzt:



Das so entstehende Diazocyanbenzolimid ist fast unlöslich in Wasser. In warmen Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in prachtvollen, zolllangen, hellschwefelgelben Nadeln, die bei $57^\circ C$. schmelzen und sich beim stärkeren Erhitzen unter Verpuffung zersetzen.

Wird das oben erwähnte Platinsalz, mit trockener Soda gemengt, in einer Retorte erhitzt, so destillirt Chlorcyanbenzol (Chlorbenzonitril), $C_6H_4(CN)Cl$, welches in weissen, bei 39° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Chlorbenzonitril wurde schon früher von Limpricht und Uslar*) bei der Destillation des Sulphobenzamids mit Phosphorchlorid erhalten. Diese Chemiker fanden den Schmelzpunkt des so dargestellten Chlorbenzonitrils „unter 40° “ und den Erstarrungspunkt bei 36° .

Vermischt man die wässrige Lösung des Salpetersäure-Diazocyanbenzols mit Jodwasserstoffsäure, so entsteht Jodbenzonitril nach der Gleichung:



Das Jodbenzonitril (Jodcyanbenzol) ist leicht löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser. Es krystallisirt in fast weissen Nadeln, die bei $41^\circ C$. schmelzen. Es besitzt, wie das Benzonitril, einen bittermandelölartigen Geruch.

Ueber weitere Zersetzungen des Diazocyanbenzols werde ich später berichten.

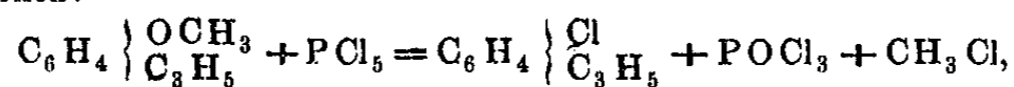
*) Ann. Chem. Pharm. 106, 85.

132. A. Ladenburg: Ueber einige Derivate des Anethols.

Vor 3 Jahren habe ich gemeinschaftlich mit Leverkus und gestützt auf die Bildung von Jodmethyl bei der Einwirkung von HJ auf Anethol, diesem die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{OCH}_3$ beigelegt. *) Ich habe jetzt die Untersuchung dieses Körpers wieder aufgenommen und bringe neue Beweise für die früher ausgesprochene Ansicht.

Es ist mir gelungen, das dem Anethol zugehörige Phenol, das Anol, zu isoliren, und zwar durch längeres Erhitzen von gereinigtem Anisöl mit frisch geschmolzenem Kali. Nach dem Zusatz von Wasser scheidet sich eine kleine Menge Oel ab, welche unverändertes Anethol ist, während ein Kalisalz in Lösung bleibt, aus dem das Anol durch eine Säure abgeschieden werden kann. Bei dieser Zersetzung muß jede Erhitzung vermieden werden, weil man sonst ein schwarzes Oel erhält, das bald verharzt. Bei vorsichtigem Arbeiten fällt das Anol als gelbe Flocken aus, die aus heißem Wasser in weissen glänzenden Blättchen krystallisiren. Die Analyse gab für die Verbindung Zahlen, welche den von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ verlangten sehr nahe sind. Das Anol schmilzt bei $92^{\circ},5$, löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform, krystallisirt aber daraus nicht immer, sondern geht namentlich beim Stehen an der Luft in eine braune Flüssigkeit über, die in heißem Wasser unlöslich ist. Der Siedepunkt des Anols liegt gegen 250° . Durch sein Verhalten gegen Kalihydrat ist das Anol als in die Gruppe der Phenole gehörend charakterisirt. Größere Mengen dieses Körpers zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen; sollte es in der Folge möglich werden, so würde ich namentlich die Ueberführung desselben in den entsprechenden Kohlenwasserstoff versuchen.

Ehe ich die Reaction mit Kali kannte, hatte ich gehofft, durch Einwirkung von PCl_5 eine Spaltung im folgenden Sinne zu bewirken:



allein die Zersetzung verläuft in ganz anderer Weise. Der Chlorphosphor verhält sich wie freies Chlor und es entsteht neben PCl_3 und HCl eine Verbindung von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}$. Kraut und Aelsmann geben an, bei dieser Reaction eine Verbindung von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ erhalten zu haben (Journ. f. pract. Chemie LXXVII, 490).

Das Chloranethol ist eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur erstarrt und bei -6° schmilzt, bei 257°

*) Comptes Rendus 22. Juli 1866; Ann. Chem. Pharm. CXLI 260. Städeler hat 2 Jahre später, ohne mich zu citiren, dieselbe Constitutionsformel aufgestellt, (Journ. f. pract. Chemie CIII) und sein Schüler Rossel führt diese als von Städeler herrührend an (Ann. Chem. Pharm. CLI, 27).

siedet, dabei aber etwas HCl ausstößt; das spec. Gew. ist 1,1154 bei 0°. Die Verbindung ist gegen manche Reagentien sehr beständig, so wird sie z. B. durch essigsäures Kali selbst bei hoher Temperatur nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Kali verliert sie übrigens HCl und geht in einen Körper von der Formel $C_{10}H_{10}O$ über. Dieser ist schwer von den letzten Mengen Chlor zu befreien: selbst nach wiederholter Destillation über Na waren noch Spuren des Halogens nachweisbar, was die kleine Differenz erklärt, welche meine Analysen mit den berechneten Zahlen zeigen. Diese Verbindung ist eine zwischen 240 und 242° siedende Flüssigkeit, die keinen Niederschlag mit ammoniakalischem Kupfer und Silber giebt, die in Wasser unlöslich ist und einen eigenthümlichen aber angenehmen Geruch besitzt.

Vergeblich habe ich versucht, ein dem Chloranethol entsprechendes Acetat darzustellen: der Körper zersetzt sich erst gegen 250° mit essigsäurem Silber; wird das Product der Destillation unterworfen, so geht es größtentheils bei der Temperatur des Chloranethols über, welches auch die Hauptmenge des Destillats bildet, während ein Theil desselben krystallinisch erstarrt. Dieser Körper ist sublimirbar, löst sich in kohlen-säuren Alkalien, wird durch HCl wieder gefällt, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und schmilzt bei 175°, welche Eigenschaften denselben als Anissäure charakterisiren. Da die Substanz kein Chlor mehr enthält, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugete, so glaube ich dem Chloranethol die Formel $C_6H_4 \begin{cases} C_3H_4Cl \\ OCH_3 \end{cases}$ beilegen zu dürfen, was durch die Bildung des Körpers $C_{10}H_{10}O$ bestätigt wird.

Zum Schluß erwähne ich noch einiger Versuche, die Ueberführung der Gruppe C_3H_5 in C_3H_7 betreffend. Zu diesem Zweck wurde sowohl Anisöl selbst, als das Aditionsproduct, welches dasselbe mit HCl bildet (Cahours, Ann. Chim. Phys. [3] II, 274) der Einwirkung des Natriumamalgams unterworfen. Aus dem Product konnte durch Fraktioniren eine zwischen 220 und 224° siedende Flüssigkeit erhalten werden, welche bei der Analyse Zahlen gab, die zwischen denen des Anethols und eines Körpers liegen, der 2H mehr enthält. Bis jetzt ist es mir nicht möglich gewesen, den letzteren aus dem Gemenge abzuscheiden. — Weiter wurde zu Anethol, das mit Aether verdünnt war, Brom gesetzt; die Farbe des letzteren verschwindet ohne merkliche HBr-Entwicklung. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine krystallisirte Masse zurück, die HBr ausstößt und sehr zerfließlich ist. Nach dem Umkrystallisiren wurde sie in hübschen Nadeln erhalten, die gegen 75° schmelzen und eine der Formel $C_{10}H_{12}Br_2O$ nahe entsprechenden Bromgehalt besitzen. Ein Versuch, aus diesen ein Acetat darzustellen, mißlang. Vielleicht lassen sich die Bromatome durch H ersetzen.

133. Fr. Rochleder: Ueber die Chrysophansäure.

Graebe und Liebermann haben in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin (am 11. Mai 1868) einen Vortrag über Farbstoffe gehalten, welche der Anthracengruppe angehören. Die Chrysophansäure giebt mit Zinkstaub destillirt Anthracen und gehört somit zu dieser Gruppe. Ich habe die Formel $C_{10}H_8O_3$ einstens für die Chrysophansäure berechnet; Gerhardt hat später die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ als wahrscheinlicher aufgestellt.

Alle Analysen von mir und Heldt, die Analysen von Schlofsberger und Doepping, so wie von Pitz, haben Zahlen gegeben, die mit der Formel von Gerhardt nicht in Einklang zu bringen sind.

Graebe und Liebermann stellen als wahrscheinlich die Formel $C_{14}H_8O_4$ auf, die natürlich von den Resultaten jener Analysen noch mehr abweicht.

Ich habe nun gesucht, den Grund auszumitteln, warum die sämtlichen Analysen nicht mit der Formel von Gerhardt stimmen und ihn darin gefunden, daß die Chrysophansäure bei $100^{\circ}C.$ getrocknet (alle Analysen waren mit bei 100° getrockneter Säure gemacht) noch Wasser zurückhält, welches erst bei 110 bis $115^{\circ}C.$ in einem Strom von Kohlensäure auszutreiben war. Meine Chrysophansäure, welche bei $100^{\circ}C.$ getrocknet dieselben Zahlen gab, welche bei den früheren Analysen erhalten wurden, gab bei $115^{\circ}C.$ getrocknet die Zahlen, welche der Gerhardt'schen Formel entsprechen. Die Menge dieses Wassers, welche nach dem Trocknen bei $100^{\circ}C.$ noch zurückbleibt, ist nicht bedeutend, so daß die Formel der bei $100^{\circ}C.$ getrockneten Säuren $4(C_{14}H_{10}O_4) + OH_2$ zu schreiben wäre.

Ein weiterer Versuch lehrte mich, daß die Chrysophansäure, welche aus Rhabarber dargestellt wird, immer ziemlich bedeutende Mengen von jenem Körper enthält, den Warren de la Rue und Hugo Müller in einem Absatz aus Rhabarbertinctur fanden und Emodin nannten. Ich habe bei den Analysen des Emodin dieselben Zahlen erhalten, wie die Entdecker desselben. Eine leichte Methode der Reindarstellung des Emodin ist folgende:

Man kocht die Emodin haltende Chrysophansäure mit Sodalösung und filtrirt siedend heiß ab. Die Chrysophansäure bleibt beinahe ganz ungelöst, alles Emodin geht mit blutrother Farbe in Lösung und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt in amorphen gelben Flocken, die durch Umkrystallisiren aus circa 80% Alkohol haltendem siedendem Weingeist rein erhalten werden. Die Farbe des Emodin ist nicht so hellgelb, wie die Farbe der Chrysophansäure, sondern hat einen Stich ins orangefarbige.

Mittelst Umkrystallisiren aus 90% Alkohol haltendem siedendem Weingeist reinigt man die durch kohlen-saures Natron von Emodin befreite, mit Wasser gewaschene Chrysophansäure leicht.

Die so gereinigte Säure giebt Zahlen bei der Analyse, welche der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ entsprechen.

Prag, den 3. Juli 1869.

Nachschrift: In einer Abhandlung im Jahre 1868 von mir über die Benzolderivate findet sich genau die Vorstellung über die Anordnung der Atome im Benzol angegeben, welche unlängst Hr. Wichelhaus ausgesprochen hat.*)

134. A. W. Hofmann: Zur Kenntnifs des Naphtalinroths.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Von den zahlreichen Anläufen, welche gemacht worden sind, um die amidirten Abkömmlinge des Naphtalins für die Zwecke der tinctorialen Industrien zu verwerthen, haben nur wenige zu einem befriedigenden Ziele geführt. Die einzige Naphtalinfarbe, welche als industrielles Product auf der letzten Pariser Ausstellung figurirte, war das schöne von Hrn. Dr. Martius entdeckte Naphtalingelb, das Dinatronaphtol, dessen Anwendungen seit jener Zeit noch wesentlich zugenommen haben. Im Laufe des verflossenen Jahres ist indessen ein neuer, von dem Naphtalin abstammender Farbstoff, das Naphtalinroth, aufgetaucht, welcher bereits die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat.

Ich verdanke meinem Freunde Hrn. Scheurer-Kestner in Thann eine schöne Probe dieses merkwürdigen Körpers, welcher, als er in meinen Besitz gelangte, bereits als eine nahezu chemisch reine Verbindung angesehen werden konnte. Wenn daher dem im Folgenden beschriebenen Versuche die Zusammensetzung des Naphtalinroths festzustellen irgend ein Verdienst beiwohnt, so gehört dies eigentlich meinem Freunde an, der den Farbstoff dargestellt und gereinigt hat und in dessen Händen die weitere Erforschung desselben zu einem schnellen und sicheren Abschlufs gekommen sein würde, wenn nicht wich-

*) Die von mir empfohlene Benzolformel ist zuerst von Städeler aufgestellt worden (Journ. f. pract. Chemie CIII, 105, März 1868); eine Andeutung derselben findet sich schon im Lehrbuche von Erlenmeyer (I, 68) 1867. Später erst folgt die Abhandlung von Rochleder, welche am 17. Decbr. 1868 der Akademie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt wurde (Sitzungsber. Bd. LVIII, II. Abthlg., Decbr.-Heft 1868). Offenbar sind wir sämmtlich unabhängig von einander, durch die Arbeiten von Berthelot veranlaßt, zu dieser Anschauung gekommen.

H. Wichelhaus.

tigere Untersuchungen ihn verhindert hätten, dem Gegenstande im Augenblicke ungetheilte Aufmerksamkeit zu widmen. Da die Analyse des neuen Farbstoffes gleichwohl auch für die Fabrikation willkommene Aufschlüsse zu liefern versprach, so hat mir Hr. Scheurer-Kestner mit dankenswerther Liberalität das werthvolle Material für die Ausführung dieser Arbeit zur Verfügung stellen wollen.

Das bei der Darstellung des Naphtalinroths eingehaltene Verfahren ist, wie mir Hr. Scheurer-Kestner mittheilt, von Hrn. Schiendl in Wien angegeben worden. Die ersten Versuche, den Farbstoff im Großen zu erzeugen, wurden von Hrn. Durand in den Ateliers des Hrn. Clavel in Basel ausgeführt. Von diesen Versuchen datirt die industrielle Gewinnung. Ueber die Bereitung des Naphtalinroths, die noch Vieles zu wünschen übrig lassen soll, sind mir ausführlichere Angaben bis jetzt nicht bekannt geworden. Es sei hier nur bemerkt, daß die Darstellung im Wesentlichen darin zu bestehen scheint, daß man das Naphtylamin in einen schon früher von Hrn. Scheurer-Kestner*) allerdings nicht im reinen Zustande erhaltenen Farbstoff verwandelt und alsdann auf diesen Farbstoff Naphtylamin einwirken läßt. Dieser, den Ausgangspunkt der Naphtalinroth-Fabrikation bildende Farbstoff nimmt, mit Säuren behandelt, eine blaue Farbe an; in Gegenwart von Alkalien färbt er sich orangegeleb.

Das Naphtalinroth wird bereits von verschiedener Seite in den Handel gebracht. In Frankreich ist es zumal das berühmte Haus Charles Kestner in Thann, welches diese neue Industrie aufgenommen hat, und zwar nicht nur die Gewinnung des Farbstoffs selbst, sondern auch die Darstellung des für das Naphtalinroth als Rohmaterial dienenden Naphtylamins. In den Ateliers dieser Fabrik sind bereits viele Tausende von Kilogrammen Naphtalin in Naphtylamin verwandelt worden. In der Schweiz beschäftigt sich das Haus Clavel in Basel mit der Fabrikation des Naphtalinroths; in England endlich, wo man den Naphtalin-Farbstoff zu Ehren des abyssinischen Feldzugs mit dem Namen Magdalaroth bezeichnet hat, sind es die Herren Brooke, Simpson und Spiller, Nachfolger der Firma Nicholson und Maule in London, welche der neuen Fabrikation ihre Aufmerksamkeit geschenkt haben.

Ueber die industrielle Zukunft des Naphtalinroths läßt sich im Augenblick noch nicht viel sagen; an Färbekraft steht er den Anilinfarben nicht nach, übertrifft dieselben aber durch seine bemerkenswerthe Beständigkeit. Leider verliert das Naphtalinroth in den dunkeln Tönen allen Glanz, es wird daher auch ausschließlich für helle Tinten verwendet, und deshalb ist der Verbrauch bis jetzt ein sehr mäßiger gewesen.

*) Scheurer-Kestner, Compt. Rend. LII, 1182.

Das mir von Hrn. Scheurer-Kestner übersendete Präparat stellt ein schwarzbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver dar. Wenige Versuche waren hinreichend, um in der Behandlung desselben mit Alkohol den Weg zu erkennen, auf welchem eine für die Analyse geeignete Substanz zu erhalten war.

Löst man das schwarzbraune Pulver in siedendem Alkohol, so erhält man eine tiefrothe Lösung, aus der sich beim Erkalten nur wenig absetzt. Beim Abdampfen aber erscheinen hübsche nadelförmige Krystalle von grüner Farbe und metallischem Glanze. Diese Krystalle sind das Chlorid einer Base; beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoffsäure. Nach zwei bis dreimaligem Umkrystallisiren des Körpers aus Alkohol zeigte sich der Chlorgehalt constant; derselbe konnte deshalb als eine chemisch reine Substanz betrachtet werden. Die Krystalle lösen sich wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser; allein diese Lösungen krystallisiren nicht; sie sind unlöslich in Aether; die alkoholische Lösung wird durch Aether als ein braunes kaum krystallinisches Pulver gefällt.

Die alkoholische Lösung des Chlorids zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten, durch welche das Naphtalinroth alsbald von allen Anilinfarben zu unterscheiden ist. Gießt man einige Tropfen einer concentrirten Lösung des Farbstoffs in einen mit Alkohol gefüllten Cylinder, so glaubt man, wenn die Flüssigkeit im reflectirten Lichte betrachtet wird, die Bildung eines Niederschlags zu beobachten, welcher sich in feuerrothen Wolken durch die Flüssigkeit verbreitet. Betrachtet man aber die Erscheinung im durchfallenden Lichte, so ergiebt es sich, daß man es mit einer vollkommen durchsichtigen, licht-rosenroth gefärbten Flüssigkeit zu thun hat, und daß der vermeintliche Niederschlag auf einer Fluorescenz beruht, welche verdünnte Naphtalinrothlösungen in ganz bemerkenswerther Weise zeigen, und welche zumal im directen Sonnenlichte einen überraschenden Anblick gewährt. Hält man eine verdünnte Lösung von Naphtalinroth in Alkohol gegen einen dunklen Hintergrund, so glaubt man eine frische Fällung von Schwefelantimon oder Quecksilberjodid vor sich zu haben.

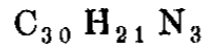
Die auf dem angedeuteten Wege dargestellte Chlorverbindung besitzt einen hohen Grad von Beständigkeit; man kann sie mit Ammoniak und selbst mit Natronhydrat zum Sieden erhitzen, ohne daß ihr das Chlor entzogen würde; es bedarf in der That einer längeren Digestion mit Silberoxyd um die Base in Freiheit zu setzen. Vielleicht beruht die Aechtheit der Farbe gerade auf dieser Beständigkeit der Salze.

Da ich später in einer ausführlicheren Abhandlung auf das Naphtalinroth zurückzukommen denke, so will ich der Gesellschaft heute

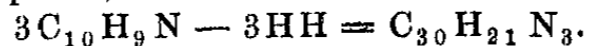
nur das Ergebniss der Analysen mittheilen, welche ich mit dem neuen Farbstoff angestellt habe.

Diese Analysen, bei deren Ausführung ich von Hrn. Dr. J. H. Buff und von Hrn. Karl Sarnow mit grossem Geschick unterstützt worden bin, betreffen zunächst das Chlorid, dann ein aus dem Chloride dargestelltes Platinsalz, endlich ein von dem Chloride abgeleitetes Picrat.

Die Untersuchung dieser Verbindungen zeigt, dass die Zusammensetzung der in dem Naphtalinroth enthaltenen Base durch die Formel



dargestellt wird. Ihre Bildung ist also derjenigen des Rosanilins in gewissem Sinne ähnlich. Indem sich von 3 Mol. Naphtylamin 3 Wasserstoffmoleculen abspalten, entsteht der rothe Farbstoff.



Es verdient indessen bemerkt zu werden, dass der Naphtalinfarbstoff zu den schwer verbrennlichsten Körpern gehört, welche mir durch die Hände gegangen sind, und dass somit die Analysen untereinander kaum mit der Schärfe übereinstimmen, welche bei andern Substanzen mit Leichtigkeit erreicht wird. Namentlich zeigen sich Abweichungen in den Wasserstoffbestimmungen, welche es wünschenswerth machen, einige der ausgeführten Analysen zu wiederholen.

Schliesslich will ich noch anführen, dass das Naphtalinroth mit Jodmethyl und Jodäthyl prachtvoll krystallisirte Farbderivate liefert, deren Analyse ich für eine spätere Untersuchung aufspare.

135. A. W. Hofmann: Ueber das Xylidinroth.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche über das Naphtalinroth haben mich lebhaft an die ersten Untersuchungen erinnert, aus denen ich die Zusammensetzung des Rosanilins ableitete. Das Naphtalinroth wie das Anilinroth entstammt 3 Mol. Monamin, welche eine gewisse Anzahl von Wasserstoffmoleculen verloren haben, nur gehören diese 3 Mol. nicht verschiedenen Reihen, wie bei dem Rosanilin, sondern derselben Reihe an. Die Bildung solcher höher gegliederten Farbammoniake durch Verschmelzen dreier Monaminmoleculen scheint demnach wirklich eine allgemeine zu sein, wie dies auch schon aus den Versuchen der Hrn. Girard, de Laire und Chapoteaud hervorgeht. Leider sind die von den letztgenannten Chemikern erhaltenen Farbenbasen noch nicht genauer untersucht worden; sie weichen jedoch, namentlich was Färbekraft und Farbeton anlangt, von dem Rosanilin so wesentlich ab, dass es wünschenswerth erschien, ein dem Rosanilin möglichst analog construirtes Farbammoniak darzustellen und zu untersuchen.

Eine erwünschte Gelegenheit zu dieser Untersuchung bot sich mir in dem Besitze einer größeren Menge von Xylidin, welche ich der Güte meines Freundes, des Hrn. Dr. Martius verdanke. Von der chemischen Reinheit des Präparates, welches constant bei 112° siedete, hatte ich mich mehrfach durch die Analyse überzeugt. Für sich mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert das Xylidin keinen rothen Farbstoff, ebenso wenig, wenn dasselbe in Gegenwart von Toluidin der Einwirkung der gewöhnlichen, bei der Darstellung des Rosanilins verwendeten Agentien unterworfen wird.

Ganz anders gestaltet sich der Versuch, wenn man eine Mischung von reinem Xylidin und reinem Anilin (welches für sich keinen rothen Farbstoff erzeugt) mit einem der bei der Darstellung des Rosanilins angewendeten Agentien zum Sieden erhitzt. Augenblicklich nimmt die Mischung eine prachtvolle gesättigt karmoisinrothe Färbung an, welche einem dem Rosanilin homologen Farbstoff angehört. Das neue aus Anilin und Xylidin gebildete Farbammoniak, welches Wolle und Seide kaum weniger lebhaft roth färbt, als Rosanilin selbst, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung:



Eine eingehende Untersuchung dieses Farbstoffs, dem man ein gewisses theoretisches Interesse nicht wird absprechen wollen, hoffe ich der Gesellschaft in einer späteren Sitzung mittheilen zu können.

Hier werde nur noch erwähnt, daß sich bei der Behandlung einer Mischung von Anilin mit dem dem Toluidin isomeren Benzylamin kein Farbstoff erhalten läßt.

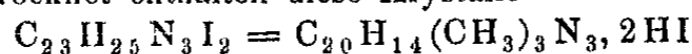
136. A. W. Hofmann: Zur Kenntnifs des Chrysanilins.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Angesichts der wunderbaren Veränderungen, welche das Rosanilin als Farbstoff erleidet, wenn sich seinem Wasserstoff die Alkoholgruppen substituiren, lag der Gedanke nahe, auch andere Farbammoniake in der angedeuteten Richtung zu erforschen. Ich habe mich zunächst in diesem Sinne mit dem Chrysanilin beschäftigt, und es schien diese Wahl um so mehr geboten, als eine Untersuchung der Metamorphosen des Chrysanilins weitere Aufschlüsse über die Natur dieses immer noch wenig gekannten Körpers versprach.

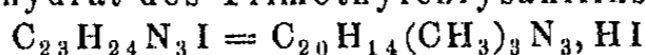
Wird eine Auflösung von reinem Chrysanilin (1 Mol.) in Methylalkohol mit Jodmethyl (4 Mol.) 5 bis 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so zeigt sich in den Digestionsröhren eine reichliche Krystallisation von glänzenden Nadeln. Ihre Reinigung bietet keine Schwierigkeit. Der Methylalkohol mit etwa noch unverändertem Jodmethyl wird abgegossen, und der krystallinische Rückstand ein oder zweimal mit siedendem Alkohol behandelt, in dem er nahezu unlöslich ist. Löst

man die so gereinigten Krystalle in siedendem Wasser, so schiefsen beim Erkalten prachtvolle Nadeln von einer zwischen Orangegeleb und Carmoisinroth liegenden Farbe an, welche vollkommen rein sind. Bei 100° getrocknet enthalten diese Krystalle

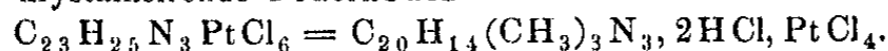


stellen also das Dijodhydrat des Trimethylchrysanilins dar. Die Lösung dieses Salzes färbt Seide und Wolle tief orangegeleb mit einem Stich ins Scharlachrothe.

Wird die heifsgesättigte wässrige Lösung des Dijodhydrates mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, so nimmt sie eine lichtgelbe Färbung an und beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich verfilzte gelbe Nadeln aus. Es war kaum zu bezweifeln, dafs hier ein Monojodhydrat vorlag; denn als die Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde, färbte sie sich unter fortwährender Ammoniakentwicklung wieder tief orangeroth und lieferte beim Erkalten von neuem das ursprüngliche zweifach jodwasserstoffsäure Salz. Als die gelben Nadeln analysirt wurden, zeigte es sich in der That, dafs sie das Monojodhydrat des Trimethylchrysanilins



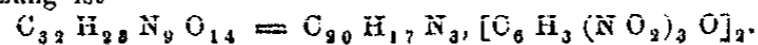
darstellen. Die bei der Jodbestimmung der beiden Salze erhaltenen Mutterlaugen wurden, eine jede für sich, zur Entfernung des Silbernitrats mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Platinchlorid niedergeschlagen. In beiden Fällen entstand dasselbe in schönen verfilzten Nadeln krystallisirende Platinsalz



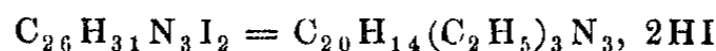
Erwärmt man die Lösung eines dieser Salze mit Silberoxyd, so wird die Base in Freiheit gesetzt. Sie stellt ein braungelbes Pulver dar, welches wie das normale Chrysanilin in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in Alkohol auflöst; in Krystallen habe ich die Base eben so wenig wie das Chrysanilin selbst erhalten können.

Das so gewonnene Trimethylchrysanilin bildet mit den Säuren wohlkrystallisirte Salze, die aber meist sehr löslich sind, so das chlorwasserstoffsäure und bromwasserstoffsäure. Das Nitrat dagegen ebenso wie das Picrat sind schwer löslich, wie die entsprechenden Chrysanilinverbindungen. Beide sind durch ihre Schönheit ausgezeichnet.*)

*) Ich will hier erwähnen, dafs gelegentlich der Darstellung der oben angeführten picrinsäuren Verbindung auch die Picrate des Chrysanilins selber näher untersucht worden sind. Es giebt deren zwei, von denen das Dipicrat das schwerer lösliche und am schönsten krystallisirende ist. Man erhält es, wenn man ein Chrysanilinsalz mit einer Lösung von Picrinsäure in Wasser füllt, den Niederschlag auswäscht und in Alkohol löst. Vermischt man die kaltgesättigte Lösung des Salzes mit einer kaltgesättigten Lösung von Picrinsäure in Alkohol, so schiefsen nach längerem Stehen prächtige rubinrothe Nadeln des Dipicrats an. Bei 100° hält das Salz 1 Mol. Wasser zurück. Bei 110° getrocknet wird es wasserfrei. Seine Zusammensetzung ist

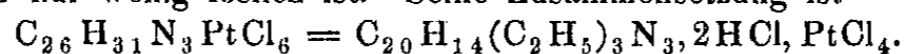


Gegen Jodäthyl verhält sich das Chrysanilin wie gegen Jodmethyl. Die Krystalle, welche sich nach einer mehrstündigen Digestion einer alkoholischen Lösung von Chrysanilin (1 Mol.) und Jodäthyl (4 Mol.) abgesetzt hatten, wurden auf einem Filter gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Diese Krystalle sind das Dijodhydrat des Triäthylchrysanilins, welche dem methylylirten Jodhydrat in jeder Beziehung gleichen. Bei 100° getrocknet enthalten sie



Unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet, hält das Salz Wasser zurück, und zwar 3 Mol. Wasser auf 2 Mol. Salz.

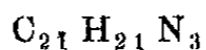
Das dem Dijodhydrate entsprechende Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag, welcher in Wasser nur wenig löslich ist. Seine Zusammensetzung ist



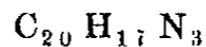
Ich habe auch das jodwasserstoffsäure Salz der triamylirten Verbindung krystallisirt erhalten, bis jetzt ist dieses Salz aber noch nicht analysirt worden.

Schließlich will ich noch bemerken, daß auch die phenylirten Abkömmlinge des Chrysanilins existiren. Mit einem Ueberschuß von Anilin und Essigsäure, bis zum Siedepunkt des ersteren erhitzt, entwickelt das Chrysanilin Ströme von Ammoniak. Es entsteht eine tief braune Lösung, aus welcher man nach Zusatz von Alkali das Anilin mittelst Wasserdampf entfernt. Aus dem braunen Rückstande läßt sich ein tiefbraunes Chlorhydrat darstellen, welches in vierseitigen Tafeln krystallisirt. Dasselbe ist bis jetzt nicht analysirt worden.

Ueber die Herkunft und Bildungsweise des Chrysanilins ist noch immer ein unerquickliches Dunkel verbreitet. Alle Versuche, diesen Körper in einer einfachen glatten Reaction zu erhalten, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Seit meiner ersten Arbeit über das Chrysanilin haben die Hrn. Girard, de Laire und Chapoteaud Versuche über die bei der Rosanilinfabrikation als Nebenproducte auftretenden Farbstoffe veröffentlicht und neben andern unter dem Namen Chrysotoluidin einen Körper beschrieben, welcher in seinen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chrysanilin zeigt. Wie das Rosanilin aus 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin entsteht, soll das Chrysotoluidin aus 3 Mol. Toluidin gebildet, mithin durch die Formel



dargestellt werden, während die für das Chrysanilin geltende Formel



ist. Der Gedanke lag nahe, Chrysanilin und Chrysotoluidin für identisch zu halten. In der That weichen beide Substanzen in ihrer Zusammensetzung kaum um ein viertel Procent Kohlenstoff, wohl

aber um ein ganzes Procent Wasserstoff von einander ab, so dafs sich meine für das Chrysanilin gefundenen Versuchszahlen nicht wohl mit den von der Chrysotoluidinformel verlangten Werthen in Einklang bringen lassen.

Die Frage wird sich aber kaum durch die Analyse allein zur Entscheidung bringen lassen, vielmehr durch eine genaue Vergleichung der beiden Substanzen zu lösen sein. Von der Pariser Ausstellung her stand mir noch eine kleine Menge Chrysotoluidin zur Verfügung; aus diesem Präparate habe ich mich indessen vergeblich bemüht, das schöne so charakteristische Nitrat darzustellen, durch welches das Chrysanilin ausgezeichnet ist. Dieser Mangel an Erfolg kann aber von der unvollkommenen Reinheit des angewendeten Chrysotoluidins herrühren, und die Frage, ob beide Substanzen, das Chrysanilin und das Chrysotoluidin, identisch sind, dürfte vor der Hand noch eine offene bleiben müssen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Hrn. Dr. Sell und Hrn. Julius Jármay für die mir bei Anstellung dieser Versuche geleistete Hülfe meinen Dank auszusprechen.

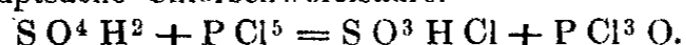
Correspondenzen.

137. E. Meusel, aus London 10. Juli.

Mit der Sitzung vom 1. Juli vertagte sich die Chemical society bis Ende October.

In dieser letzten Zusammenkunft machte Rev. Williams eine vorläufige Mittheilung über Resultate, die bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure erhalten wurden.

Schwefelsäure mit nur wenig Phosphorpentachlorid giebt Schwefelsäureanhydrid und Salzsäuregas; wendet man wie Williamson ein der nachstehenden Gleichung entsprechendes Verhältnifs an, so entsteht zur Hauptsache Chlorschwefelsäure.



Chlorschwefelsäure spaltet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Zusatz von Schwefelsäure in Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid; das directe Auftreten der beiden letzten Körper, wenn Phosphorchlorid auf überschüssige Schwefelsäure reagirt, wird daher leicht verständlich.

Destillirt man grössere Mengen Schwefelsäure über eine kleinere Quantität Phosphorchlorid, so wird dasselbe vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt. Bei derartigen Versuchen wurden Krystalle als Destillat beobachtet. Sie scheinen übereinzustimmen mit denen, welche Gmelin bei längerem Erhitzen gewöhnlicher Schwefel-

säure bekam. Ihre Form ist ein Hexaeder oder ein demselben sehr nahe stehendes Rhomboeder. Weitere Versuche werden entscheiden, ob eine isomere wasserfreie Schwefelsäure oder eine Verbindung von Anhydrid mit gewöhnlicher Schwefelsäure vorliegt. Eine Bestimmung der Chlorschwefelsäure in Dampfform ergab nahezu vier Volumina.

In derselben Sitzung besprach Russel die Atomgewichtsbestimmungen von Cobalt und Nickel. Er kam auf seine früheren Arbeiten zurück, bei denen die Reduction der Oxyde durch Wasserstoff für beide Elemente zu dem Atomgewicht 29.37 führte. Seitdem fand Sommaruga für Cobalt das Atomgewicht 29.99, für Nickel 29.01 und Winkler für Cobalt 29.49, für Nickel 29.53. Russel verwandelte damals bereitete Oxyde in Metall und bestimmte die Quantität Wasserstoff, die eine gewogene Menge Cobalt oder Nickel beim Behandeln mit Salzsäure in Freiheit setzt. Diese Versuche bestätigten auf's Schärfste Russel's frühere Angaben; für beide Elemente war das Mittel von vier Bestimmungen 29.38.

Es wurde ferner eine Arbeit von Phipson verlesen. Sie enthielt die Beschreibung verschiedener Spectra; hervorhebenswerth dürfte die Beobachtung sein, daß Cyanin ein ähnliches Absorptionsspectrum wie Mauve besitzt. Anschließend möchte ich hier Spectraaufnahmen erwähnen, welche aus dem Nachlaß Herapaths stammen und in der letzten Sitzung der Gesellschaft für Mikroskopie vorgezeigt wurden. Sie beweisen klar, daß dem Chlorophyll verschiedener Pflanzen verschiedene Absorptionserscheinungen angehören und daher verschiedene Körper bisher mit demselben Namen belegt wurden.

Hr. Smith stellte Schwefelaethyl durch Einwirkung von Chloräethyl auf Schwefelkalium mit Alkohol dar, er beobachtete den constanten Siedepunkt des gereinigten Oels als 81° C. Dies diente ihm als Ausgangspunkt für die Bereitung der aethylunterschwefligen Säure, von der er das Barium, Kupfer, Silber und Natrium-Salz darstellte.

Für die Bariumverbindung giebt er die Formel
 $(C^2 H^5)^2 Ba S^4 O^6, 2 H^2 O.$

Mc. Leod zeigte und besprach einen Apparat für quantitative Bestimmung der im Wasser gelösten Gase und beschrieb noch eine Modification des von Frankland und Ward vorgeschlagenen Apparates für Gasmessungen.

Für die Schlußsitzung der Royal society hatten sich mehr Abhandlungen angehäuft, als die beschränkte Zeit zu verlesen gestattete. Von vielen Arbeiten wurde blos der Titel bekannt und so kann ich vorläufig nur über die Fortsetzung der Graham'schen Versuche schreiben.

Graham berechnete in seiner ersten Schrift über die Occlusion von Wasserstoff durch Palladium die Dichtigkeit des Hydrogeniums auf nahezu 2; er leitete diese Zahl aus der Volumenzunahme des

Palladiumdrahts ab, ohne die nach dem Entziehen des Wasserstoffs beobachtete Verkürzung zu berücksichtigen. Das Zusammenziehen des Metalls scheint aber gleichzeitig mit der Absorption des Wasserstoffs vor sich zu gehen: wenigstens sprechen Versuche mit Palladiumlegierungen für diese Ansicht. Graham bestimmt daher jetzt das specifische Gewicht des occludirten Wasserstoffs im Palladium auf 0.87, in Metalllegierungen auf 0.74—0.711. Die Ausdehnung von Palladiumlegierungen durch Wasserstoff ist fast zweimal so beträchtlich als die des reinen Palladiums, und nach dem Entfernen des Hydrogeniums zieht sich der Draht nur auf sein ursprüngliches Volumen zusammen, ohne eine weitere Verkürzung zu erfahren. 4.722 Gr. einer Legierung von Palladium mit 24 pCt. Platin absorbirten 264.5 C. C. Wasserstoff. Der Draht hatte die ursprüngliche Länge von 601.84^{mm}; zu Ende der Absorption maß er 618.28^{mm}, was einer linearen Ausdehnung von 2.73 auf 100 oder einer cubischen von 8.423 gleichkommt.

Weitere Versuche wurden mit Legierungen von Gold angestellt; da Gold keinen Wasserstoff aufnimmt, muß in denselben der Wasserstoff nur an Palladium gebunden sein. Bei Zusatz von weniger als 10 pCt. Gold beobachtete man nach der Entfernung des Wasserstoffs ein schwaches Zusammenziehen, nicht so, wenn der Goldgehalt ein höherer war.

Palladiumsilberlegierungen mit 70—80 pCt. Silber konnten nicht mit Wasserstoff beladen werden, dagegen absorbirte eine 50 pCt. Silber haltende Legierung fast ihr vierzigfaches Volumen Wasserstoff.

Palladium und Nickel nahm nur wenig Wasserstoff auf, noch weniger Kupfer mit Palladium und gar nicht Wismuth mit Palladium.

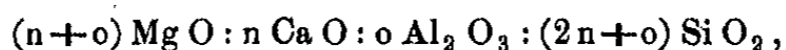
Es liegt gegenwärtig eine vollkommene Zusammenstellung der Arbeiten über Jargonium vor. Die verschiedenen Spectra sind sorgfältig verzeichnet und das auffallende Verhalten einzelner Jargone beim Erhitzen ist genauer beschrieben.

Jargone, die kein oder nur ein schwaches Spectrum besaßen, wurden erhitzt; ihr specifisches Gewicht stieg von 4.2 auf 4.6; das Mineral wurde härter und zugleich wurde durch das Erhitzen ein sehr scharfes aus dreizehn Absorptionsbändern bestehendes Spectrum hervorgerufen.

Ein anderes Stück Jargon, das theilweise dunkel gefärbt war, zeigte nach dem Erhitzen zwei verschiedene Spectra; das eine, das gewöhnliche, das andere gleich dem einer Boraxperle, die bei mittlerer Temperatur mit Jargonium gesättigt wurde.

138. E. Ludwig, aus Wien, 10. Juli.

G. Tschermak hat in dessen jüngst erschienener Schrift „Die Porphyrgesteine Oesterreichs“ eine kurze Mittheilung gemacht, welche sich auf die chemische Constitution der Augite und Amphibole bezieht. Die in freien Krystallen auftretenden Mineralien der Gattung Augit sind eine Mischung der Verbindung $Mg Ca Si_2 O_4$ und der damit isomorphen $Fe Ca Si_2 O_4$. Die in den Felsarten eingeschlossen vorkommenden Augite sind thonerdehaltig und haben aufer den vorigen Verbindungen noch ein Silicat von der Formel $Mg Al_2 Si O_4$ isomorph beigemischt. Die letztere Verbindung ist bis jetzt noch nicht selbstständig gefunden worden. Die Analysen der thonerdehaltigen Augite führen (wofern für $Fe_2 O_3$ das isomorphe Oxyd $Al_2 O_3$ und für $Fe O$ das isomorphe $Mg O$ berechnet werden) auf den Ausdruck



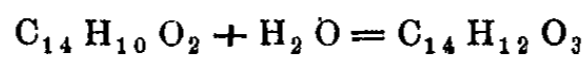
worin n und o variable Zahlen. Aus diesem ergibt sich das zuvor Gesagte. Die Zusammensetzung der Amphibole ist eine mehr complicirte, weil auch ein Natronsilicat darin auftritt.

Mittheilungen.

139. A. Jena: Ueber die Benzilsäure.

(Aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.)

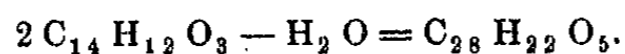
Die Darstellung dieser Säure aus dem Benzil ist keineswegs so sicher, wie man nach den darüber vorliegenden Angaben vermuthen sollte. Obgleich man zuweilen die nach der Gleichung



berechnete Menge beim Erhitzen des Benzils mit weingeistigem Kali gewinnt, tritt doch oft bei dieser Operation Benzoësäure oder ein Gemenge von Benzoësäure und Benzilsäure auf. Neben der Benzoësäure bildet sich dann auch ein gut crystallisirter, bei 200° schmelzender Körper, dessen Untersuchung noch nicht vollendet ist. — Benzilsäure entsteht ebenfalls beim Erhitzen des Benzils mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren.

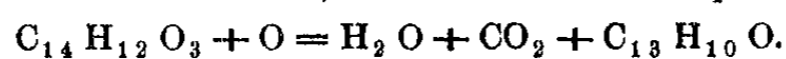
Der Schmelzpunkt der reinen Benzilsäure liegt bei 150° . Die Angabe der Lehrbücher, daß sie bei 120° schmelzen soll, ist unrichtig; wahrscheinlich hat mit wenig Benzilsäure verunreinigte Benzoësäure vorgelegen, denn diese zeigt noch die charakteristischen Reactionen der Benzilsäure, sich beim Erhitzen oder beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure roth zu färben.

Wird die Benzilsäure anhaltend auf 180° erhitzt, so entsteht neben einem rothen Harze eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_5$ nach der Gleichung



Sie besteht aus kleinen bei 196° schmelzenden Nadeln und verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wieder in Benzilsäure.

Mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erwärmt wird die Benzilsäure in Wasser, Kohlensäure und Benzophenon zerlegt:



Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180° bildet sich aus der Benzilsäure eine in schönen Nadeln crystallisirende, bei 146° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_2$.

140. L. Marquardt: Bildung der Adipinsäure aus Schleimsäure.

(Aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.)

Schon Crum-Brown*) hat die Adipinsäure aus der Schleimsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Später erhielt Bode**) aus der Säure $C_6H_4Cl_2O_4$, welche sich bei Behandlung der Schleimsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid bildet, durch Einwirkung von Zink oder Natriumamalgam die Säure $C_6H_6O_4$, die er Muconsäure nannte. Diese enthält nur 2 H weniger als die Adipinsäure, jedoch versuchte Bode vergeblich durch Behandlung mit Natriumamalgam sie in Adipinsäure überzuführen. Mir ist es nach dieser Methode leicht gelungen, aus der Muconsäure die reinste Adipinsäure darzustellen: Mit wenig Wasser übergossene Muconsäure bringt man mit Natriumamalgam zusammen, läßt einige Stunden unter häufigem Umschütteln in der Wärme stehen, gießt nach beendigter Reaction die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus, der beim Abdestilliren die Adipinsäure hinterläßt.

*) Ann. d. Ch. 125, 119.

**) Ann. d. Ch. 182, 95.

Für die nächste Sitzung (26. Juli) ist folgender Vortrag angekündigt:

G. Krämer und A. Pinner: Ueber Destillations-Producte des Rohspiritus.

Berichtigung

in No. 11 Seite 311:
Zeile 22 und 82 lies: $C^2H^4O^2$... statt: C^2H^4 ...

Sitzung vom 26. Juli.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der vorigen Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied
Hr. Max Liebig, Köpnick.

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren:

A. Böckmann, Dr. phil., Basel,
W. Dittmar, Bonn,
Klofs, Dr. phil., Iserlohn,
Adalb. Mylius, Basel,
V. von Richter, Docent, Petersburg.
Fr. Rochleder, Professor, Prag.
A. Welkov, stud. phil., Pesth.

Der Präsident macht die Mittheilung, daß die „Société hollandaise des sciences de Harlem“ gelegentlich der Anregung des gegenseitigen Austausches der Gesellschafts-Schriften auch ein Programm ihrer Preisausschreibungen an den Vorstand eingesandt habe.

Der Vorstand habe in Folge dessen beschlossen, regelmäßig eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Gesellschaften und Academieen gestellten chemischen Preis-Aufgaben in den „Berichten“ erscheinen zu lassen (s. Ende dieser Nummer).

Der Antrag des Hrn. Oppenheim und Genossen auf Abänderung der Statuten ist inzwischen an den Vorstand eingegangen und wird hierdurch zur Kenntniß der Mitglieder gebracht.

Der Antrag lautet, wie folgt:

Die Unterzeichneten beantragen die Aufnahme folgender Zusätze zu den Statuten der Deutschen Chemischen Gesellschaft:

Zu § 3 (die Ehrenmitglieder betreffend).

1) Es können für die Wahl derselben nur Vorschläge in Betracht kommen, welche, von mindestens 10 Mitgliedern unterstützt, bis 4 Wochen vor dem Wahltermine dem Präsidenten schriftlich eingereicht worden sind.

2) Aufser den einheimischen haben auch die auswärtigen Mitglieder das Recht, an dieser Wahl Theil zu nehmen, welche für diesen Zweck versiegelte Stimmzettel, in mit ihrer Unterschrift versehenen

Couverts an einen der Secretäre vor dem Wahltermine einschicken. Der Wahltermin und die Liste der Vorgeschlagenen muß ihnen zu diesem Behufe spätestens 14 Tage zuvor mitgeteilt werden.

Zu § 12.

An der Wahl der auswärtigen Ausschufsmitglieder können sich auch die auswärtigen Vereinsmitglieder in der in § 3, Zusatz 2 bestimmten Weise betheiligen.

A. Oppenheim. C. Graebe. V. Meyer. S. Marasse.
C. Liebermann. E. Borgmann. G. Rosenthal. H. L. Buff.
A. Lasard. H. Buff.

Der Präsident berichtet ferner, daß von Seiten der geographischen Gesellschaft eine Aufforderung zur Betheiligung an der am 14. Septbr. stattfindenden Gedächtnis-Feier Alex. v. Humboldt's eingegangen sei.

Hr. A. Baeyer, der Erkundigungen über die beabsichtigte Art der Feier eingezogen hat, theilt mit, daß das vorläufige Programm einen Vortrag, darauf eine gemeinsame Fahrt nach Tegel, wiederum Vorträge und ein Abendessen in sich schliesse. Nähere Mittheilungen werden am 1. u. 10. Sept. in der Vossischen-, National- und der Kreuz-Zeitung gemacht werden.

Auf Vorschlag des Präsidenten wird Hr. C. Scheibler als Delegirter der Gesellschaft für diese Feier erwählt und eine Liste aufgelegt, in welcher sich diejenigen Mitglieder einzeichnen mögen, die sich schon jetzt zur Betheiligung melden wollen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Statistik des Wassers und der Gewässer, v. Dr. H. Trommsdorff.

Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren, v. Dr. A. Ladenburg.

Vorträge.

141. G. Rose: Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege.

Man hat in der neuern Zeit Kieselsäure mehrfach in krystallisirter Form, wenn auch stets nur in sehr kleinen mikroskopischen Krystallen dargestellt, doch gelang dies stets nur auf nassem, nie auf trockenem Wege. So stellte Senarmont*) sie dadurch dar, daß er eine Auflösung von Kieselsäure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einer verschlossenen Glasröhre einer Hitze von 200—300° aussetzte, worauf

*) Ann. de chim. et de phys. 1851, Bd. 32, S. 142.

sich die Kieselsäure als sandiges Pulver abschied, das unter dem Mikroskop betrachtet, aus lauter durchsichtigen, deutlich erkennbaren Krystallen in der Form des Quarzes bestand. Daubrée, nachdem er früher schon Quarz in undeutlich krystallinischem Zustande durch Zersetzung von Chlor- oder Fluorkieselglas durch Wasserdämpfe in einer glühenden Porzellanröhre dargestellt hatte, erhielt später noch etwas gröfsere, bis 2 Millimeter lange Krystalle auch in der Form des Quarzes, als er gewöhnliches Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte.*) Wenn man den Quarz für sich allein bei hoher Hitze schmelzt, so bildet er beim Erhitzen ein Glas. Da aber krystallisirte Kieselsäure wie Quarz als Gemengtheil von Gebirgsarten vorkommt, die wie Trachyt, Granit, Quarzporphyr in Lavaströmen, oder, in Spalten anderer Gesteine eingedrungen, als Gesteingänge vorkommen, also früher flüssig gewesen sein müssen, so sollte man voraussetzen können, dafs der Quarz sich auch durch Schmelzung oder auf trockenem Wege bilden könne. Ich hatte deshalb in dieser Hinsicht schon früher Versuche angestellt und beschrieben**), die es wahrscheinlich machten, dafs sich Quarz oder wenigstens eine krystallisirte Kieselsäure auf trockenem Wege bilden könne. Ich zeigte, dafs die Kieselsäure, die sich beim Schmelzen der Silicate mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr ausscheidet, krystallinisch und keine gewöhnliche amorphe Kieselsäure sei, da sie sich in Kalilauge nicht auflöst; aber sie scheidet sich hierbei in so kleinen, zusammengehäuften Krystallen aus, dafs ich über ihre Form auch bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop nichts ausmachen konnte. Auch selbst bei Schmelzungen gröfserer Mengen im Platintiegel über der Gasflamme waren die Resultate nicht anders, und als ich ein Gemenge von geschmolzenem Phosphorsalz mit Adular, beide gepulvert und wohl gemengt, im Platintiegel dem Feuer des Porzellanofens aussetzte, zersetzte bei der grofsen Hitze des Porzellanofens das Platin des Tiegels das Phosphorsalz, der ganze Tiegel flofs zu einem ganz krystallinischen Phosphorplatinregulus im Innern der übrigen verschlackten Masse zusammen; der Versuch gelang nicht.

Ich mußte diese Versuche unterbrechen, und habe sie später wieder aufgenommen, ohne im Stande zu sein, sie jetzt ganz zu Ende zu führen, was ich mir für eine spätere Zeit vorbehalte. Sie haben indessen jetzt schon zu einem Resultate geführt, das ich nicht unterlassen wollte, der Gesellschaft vorzulegen. Ich habe die Schmelzversuche im Feuer des Porzellanofens der hiesigen Königl. Porzellanmanufactur fortgesetzt, was mir wie früher durch die grofse Bereitwilligkeit sowohl des Directors der Manufactur, des Hrn. Geh. Rathes

*) Comptes rendus von 1857, Bd. 45, S. 792.

**) Monatsberichte der Berliner Akademie von 1867, S. 140.

Möller, als auch der Arkanisten, der Hrn. Dr. Elsner und Herzog möglich war. Zuerst wurde wieder Phosphorsalz mit Adular geschmolzt, wie früher drei Raumtheile des geschmolzenen und zerriebenen Salzes mit einem Raumtheile des zerriebenen Adulars, doch geschah diesmal die Schmelzung in einem Tiegel von Biscuit. Die Masse war gut geschmolzen. Sie wurde in dem Tiegel mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure begossen und warm gestellt, wodurch sie sich nach einiger Zeit unter Hinterlassung eines schneeweissen erdigen Rückstandes auflöste, welcher filtrirt und ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, kann man sehen, daß er aus lauter einzelnen oder mit andern verbundenen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln besteht, die regelmässig sind, da sie im polarisirten Licht sich wie einaxige Krystalle verhalten; bei der Düntheit der Krystalle sieht man bei denen, die mit der Hauptfläche der Tafel horizontal liegen, kein Ringsystem und im Innern desselben keine Farben, aber sie erhellen nicht, oder nur, wenn sie in schiefer Lage liegen, das durch gekreuzte Nickols hervorgerufene Dunkel des Gesichtsfeldes. Ihr spezifisches Gewicht wurde in einem Versuche 2,311, bei einer Wiederholung mit demselben Material 2,317 gefunden. Zu dem erstern Versuche wurden 3,1004 Grammen, zu dem letztern zufällig eine fast gleiche Menge 3,1028 Gr. genommen. Ich halte das letztere Resultat für das genauere.

Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure hat also alle Eigenschaften des Tridymits oder der Kieselsäure in der vom Quarz verschiedenen Form, wie sie inzwischen von vom Rath in den Drusen des Trachyts von Pachuca in Mexico entdeckt*) und auch später von Sandberger in den Trachyten vom Mont Dore und vom Siebengebirge aufgefunden ist. Vom Rath giebt das spezifische Gewicht des natürlichen Tridymits nach 3 Versuchen mit verschiedenen Mengen zu 2,316, 2,312 und 2,295 an; die beiden ersten Zahlen sind mit denen, die ich gefunden, fast übereinstimmend.

Der von mir dargestellte Tridymit ist in Auflösungen von Kalihydrat und kohlensaurem Natron nicht völlig unlöslich, wie dies ja auch selbst der Quarz nach den Versuchen meines Bruders nicht ist,**) aber er ist doch nur sehr schwer auflöslich. Ich habe den künstlich dargestellten, selbst schon als feines Pulver erscheinenden Tridymit noch weiter im Achatmörser zerrieben, und eine Stunde mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, ohne daß ich sah, daß sich die angewandte Menge merklich verminderte. Das filtrirte kohlensaure Natron gab mit Chlorwasserstoffsäure gar keinen Niederschlag, das entstandene Chlornatrium aber zur Trock-

*) Vergl. die Monatsberichte der Berliner Akademie von 1868, S. 201 und Poggendorff's Ann. von 1868, Bd. 135, S. 437.

***) Vergl. Poggendorff's Ann. 1859, Bd. 108, S. 17.

nifs abgedampft, liefs bei der Wiederauflösung in Wasser einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Wenn daher vom Rath angeht, dafs der natürliche Tridymit in kohlen-saurem Natron vollkommen auflöslich ist, so hat er offenbar nur kleine Mengen feingeriebenen Tridymits mit vielem kohlen-sauren Natron gekocht, was um so wahrscheinlicher ist, da der natürliche Tridymit bis jetzt nur in sehr geringer Menge vorgekommen ist; diese geringe Menge kann recht gut von dem kohlen-sauren Natron aufgelöst sein, und der Tridymit auf diese Weise auflöslicher erscheinen, als er in der That ist.

Ich habe nun statt des Adulars pulverförmige amorphe Kieselsäure genommen, die aus kieselsaurem Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, und die ich der Güte des Hrn. Rammelsberg verdanke. Es wurden wieder 3 Raumtheile geschmolzenen und zerriebenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil Kieselsäure im Biscuittiegel dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt; die Masse war wiederum gut geschmolzen, und in ihr hatten sich wieder die Krystalle ausgeschieden, die durch Auflösung in heifsem Wasser getrennt wurden. Das erhaltene Pulver, unter dem Mikroskop betrachtet, bestand aus noch gröfseren sechsseitigen Tafeln, wie früher, die auch häufig regelmäfsig baumförmig oder auf eine Weise gruppiert waren, die vielleicht der, die bei den natürlichen Krystallen vorkommt, und worauf sich der dieser Kieselsäure von vom Rath gegebene Name bezieht, entspricht, was noch weiter zu untersuchen ist.

Ich habe nun noch andere Auflösungsmittel für die Kieselsäure versucht; zuerst kohlen-saures Natron. Da gleiche und doppelte Gewichtsmengen von Kieselsäure mit geglühtem kohlen-saurem Natron im Platintiegel im Porzellanofen geschmolzen, wie ich fand, immer nur ein ganz klares Glas gaben, so wurde nun ungefähr die dreifache Menge Kieselsäure 8,4580 Grammen auf 2,9164 kohlen-sauren Natrons genommen. Ich erhielt wieder ein klares Glas, in welchem nun aber kleine etwas graulichweifse, schwach durchscheinende Kugeln porphyrartig eingemengt waren; sie hingen größtentheils an der Oberfläche des Glases, ragten hier aber nicht aus demselben hervor, sondern waren an der ganz ebenen Oberfläche wie abgeschnitten. Andere im Innern waren ganz rund, wenn sie sich nicht berührt und dadurch in der Ausbildung gestört hatten. Im Bruch sind sie dicht; kleine Bruchstücke unter dem Mikroskop erscheinen feinkörnig. Das Glas, worin die Kugeln lagen, ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; mechanisch war es von ihnen nicht völlig zu trennen; ich habe daher die Kugeln nur möglichst vom Glase befreit, und sie mit dem nun noch anhängenden Glase, sowie auch dieses selbst gewogen. Ich fand so das specifische Gewicht der Kugeln 2,373, das Gewicht des Glases 2,391, Man kann hiernach wohl annehmen, dafs die Kugeln Tridymit sind.

und daß das hohe specifische Gewicht nur durch das anhängende Glas, welches schwerer als der Tridymit, hervorgebracht ist.

Da ich schon früher gesehen hatte, daß Wollastonit geschmolzen, ein Glas giebt, so habe ich auch diesen als Schmelzmittel versucht. 4 Raumtheile des zerriebenen Wollastonits von Perhenniemi in Finnland wurden mit 1 Raumtheil amorpher Kieselsäure gut gemengt, und im Biscuittiegel im Porzellanofen geschmolzt. Es bildete sich ein grünliches Glas, ganz erfüllt mit großen, mit bloßen Augen deutlich erkennbaren tafelförmigen Krystallen, die sich gruppweise radial verbunden hatten, wie es schien, ganz nach Art des natürlichen Tridymits. Die sechsseitigen Tafeln stehen meistens senkrecht zur Oberfläche des Glases, doch liegen einzelne horizontal auf der Oberfläche zerstreut. Sie erscheinen noch deutlicher in dünn geschliffenen Platten unter dem Mikroskop, sind aber auch hier ungeachtet ihrer Größe ihrer Form nach nicht genauer zu bestimmen, da sie von dem umgebenden Glase, das von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, nicht getrennt werden können.*) Dessenungeachtet kann man wegen der Aehnlichkeit der Form nicht zweifeln, daß die Krystalle Tridymit sind, der sich also auch auf diese Weise gebildet hat.

Da die Titansäure sich bei der Schmelzung mit Borax ganz anders verhält, wie bei der Schmelzung mit Phosphorsalz, und sich im erstern Falle beim Erkalten der geschmolzenen Masse Krystalle von Titansäure in der Form des Rutil, im letztern Falle in der Form des Anatases ausscheiden,**) so schien es mir nöthig, auch die Kieselsäure noch mit Borax dem Feuer des Porzellanofens auszusetzen. Ich schmelzte daher Boraxglas zuerst mit der doppelten Menge Kieselsäure, nämlich 4,4310 Grammen mit 8,2867 Gr. Kieselsäure, erhielt aber auf diese Weise nur ein ganz klares wasserhelles Glas.***) Dasselbe wurde daher wieder fein zerrieben, und mit 5,0200 Grammen neuer Kieselsäure gemengt, so daß also, wenn sich bei der ersten Schmelzung von dem Borax nichts verflüchtigt hatte, 4,4310 Borax mit 13,3067 Kieselsäure geschmolzt wurden. Es entstand nun ein Glas, das voller kleiner Blasen ist, und deshalb etwas opalisirt; auf ihm

*) Das Glas, worin die Krystalle liegen, ist daher wahrscheinlich kein neutrales Silicat mehr, wie der Wollastonit, doch ist zu bemerken, daß der im Porzellanofen zu Glas geschmolzene reine Wollastonit, wenn auch fein zerrieben, von heißer Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig angegriffen wird, während doch der krystallisirte mit Leichtigkeit damit gelatinirt.

**) Vergl. die Monatsberichte der Akademie von 1867, S. 130 und S. 450.

***) Die Kieselsäure verhält sich also gegen Borax ganz anders wie die Thonerde. Um Krystalle von dieser zu erhalten, schmelzte Ebelmen 4 Theile zerriebenen Boraxglases und 1 Theil Thonerde,¹⁾ worauf sich beim Erkalten sehr deutliche Krystalle in der Form des Corundes ausschieden. Bei früheren Versuchen hatte er weniger Borax genommen, doch war dabei die Masse nicht zum völligen Fluß gekommen.

¹⁾ Vgl. Annales de chimie et de physique 1851, Bd. 33, S. 63.

hatte sich zum Theil eine dünne schneeweisse Decke gebildet, die aus schmalen Streifen besteht, welche wiederum aus fasrigen, horizontal liegenden Theilen zusammengesetzt ist, die auf den Rändern der Streifen senkrecht stehen. Der äussere Streifen ist dem Rande der Decke parallel, die innern liegen unregelmässig. Das Glas ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich, doch konnte durch Kochen damit ein Theil der Decke getrennt werden, wobei dieser in kleine Theile zerfiel. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen sich nun die Formen des Tridymits. Krystalle sind hier nicht einzeln zu sehen, das, was dem bloßen Auge als Fasern erscheint, besteht aus einer Gruppierung von Krystallen; aber diese Gruppierung und das, was von der Form der einzelnen Krystalle zu sehen ist, ist ganz dem ähnlich, was sich bei der Schmelzung der Kieselsäure mit Phosphorsalz bildet, so dass auch hier nur Tridymit entstanden war.

Tridymit bildet sich aber nicht bloß durch Ausscheidung aus einem Flusmittel, sondern auch durch einfaches starkes Glühen, sowohl der amorphen, wie auch der rhomboëdrischen Kieselsäure. Dies geht schon aus den Versuchen meines Bruders bestimmt hervor. Mein Bruder hatte 1859 die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass der Quarz durch bloßes starkes Glühen, ohne an absolutem Gewicht abzunehmen, sein spec. Gew. bedeutend vermindere, während sich das des Opals etwas vergrößere.*) Fein gepulverter Bergkrystall mit einem spec. Gew. 2,651 dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt, sinterte zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liefs; sein spec. Gew. war dadurch auf 2,394 und nach einem nochmaligen Erhitzen auf 2,329 gesunken.**)

Amorphe Kieselsäure, wie sie bei den Analysen der Silicate gewonnen wird, mit dem spec. Gew. 2,2, erhielt durch das Brennen im Porzellanofen das höhere spec. Gew. 2,311. Dieselbe durch Zersetzung von Fluorkieselglas mittelst Wasser dargestellt, mit dem spec. Gew. 2,2, erhielt durch anhaltendes Weifsglühen ein spec. Gew. 2,301, und dann weiter dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt, das spec. Gew. 2,291.***)

Infusorienerde aus der Lüneburger Haide mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser gereinigt, von dem spec. Gew. 2,2, im Feuer des Porzellanofens das spec. Gew. 2,303. †)

Da damals das Tridymit noch nicht bekannt war, und man nur von den beiden Zuständen der Kieselsäure, dem amorphen des Opals, und dem krystallinischen des Quarzes, Kenntnifs hatte, so schlofs mein Bruder aus seinen Versuchen, dass durch bloßes starkes

*) Vergl. H. Rose über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure in Poggen-dorff's Ann. von 1859, Bd. 108, S. 1.

***) A. a. O. S. 7.

***) A. a. O. S. 16.

†) A. a. O. S. 14.

Glühen im Porzellanofen der gepulverte Bergkrystall sich in amorphe Kieselsäure umändere, und das spec. Gew. der amorphen Kieselsäure bis zu 2,3 hinaufgehen könnte. Indessen ist die im Porzellanofen geglühte amorphe Kieselsäure nicht mehr amorph, und der geglühte Quarz noch krystallinisch, da beide eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen und bei gekreuzten Nicols heller erscheinen, als der verdunkelte Gnuid, auch nach Beseitigung des Lichts durch reflectirende Flächen. Beide sind ferner in kohlenurem Natron nur sehr wenig auflöslich, und da auch das spec. Gew. ganz übereinstimmend mit dem des Tridymits ist, so ist auch anzunehmen, daß alle diese Substanzen in der Hitze des Porzellanofens in diesen Zustand übergegangen sind. *)

Mein Bruder hatte auch die Veränderungen untersucht, die der Quarz des Granits im Feuer des Porzellanofens erleidet**. Ich hatte schon vor langer Zeit den Granitit von Warmbrunn im Porzellanofen schmelzen lassen, und hatte dazu denselben in kleine Stücke zerschlagen und diese theils in einen Platin-, theils Kohlen- oder Biscuittiegel gethan. Es waren aber auf diese Weise nur die Silicate des Granitites zu einem graulichschwarzen blasigen Glase geschmolzen; der Quarz war, in seiner Form erhalten und nur in seiner Beschaffenheit verändert, schneeweiß und feinkörnig geworden, und von dem Glase wie früher von den übrigen Gemengtheilen umschlossen geblieben. Mein Bruder hatte den so veränderten Quarz aus dem Glase ausgesucht und sein spec. Gew. bestimmt; er fand es in Stücken gewogen 2,337, und zu feinem Pulver zerrieben 2,352. Auch diesen so veränderten Quarz hielt mein Bruder für amorphe Kieselsäure; das hohe spec. Gew. zeigt, daß es Tridymit sei. Ich habe von dem im Porzellanofen geschmolzenen Granitit von Warmbrunn ein dünnes Plättchen zur Untersuchung unter dem Mikroskop schleifen lassen, und ebenso von einem im Porzellanofen geschmolzenen eigentlichen Granit von Annaberg in Sachsen, ***) der im Feuer des Porzellanofens dieselben

*) Feuerstein und Hyalith machen scheinbar eine Ausnahme, indem ihr spec. Gew. nach dem Brennen nicht ganz das des Tridymits ist. Feuerstein, der Hitze des Porzellanofens ausgesetzt, wurde weiß und mürbe, so daß er sich leicht im Mörser zerreiben ließ, und sein spec. Gew. war dadurch bis auf 2,237 gesunken¹⁾ und beim Hyalith von Walsch in Böhmen mit einem spec. Gew. von 2,16—2,15 nach Graf Schaffgotsch (er enthält 3 Theile Wasser), stieg das spec. Gew. nur auf 2,20.²⁾ Indessen ist der Feuerstein wohl keine ganz reine Kieselsäure, auch betrug sein spec. Gew. im ungeglühten Zustande nur 2,591, und der Hyalith, der sich beim Glühen sehr aufbläht, bildete eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen, war also nicht vollständig verändert, und sein spec. Gew. deshalb und auch wohl wegen seiner Porosität, ungeachtet er als Pulver gewogen wurde, zu gering ausgefallen.

¹⁾ A. a. O. S. 8. ²⁾ A. a. O. S. 21.

**) Er ist durch die Abwesenheit des weißen Glimmers ausgezeichnet und enthält nur schwarzen Glimmer.

***) Der vorzugsweise weißen Glimmer enthielt, und den ich der freundlichen Theilnahme des Hrn. Dr. Elsner verdanke.

Veränderungen erlitten hatte, nur war das Glas, wegen der fast völligen Abwesenheit des schwarzen Glimmers im Granit, nur lichte graulichweifs geworden. Die Quarzstücke des geschmolzenen Granitits und Granits erschienen unter dem Mikroskop nun eckig körnig und zeigten eine deutliche Einwirkung auf das polarisirte Licht. In dem Glase des geschmolzenen Granits von Annaberg liegen aber noch andere kleine nadelförmige wasserhelle Krystalle, theils einzeln zerstreut, theils sich um die Blasen des Glases radial, zum Theil auch tangential verbreitend, ohne aber in dieselben hineinzuragen. Sie gleichen ganz den nadelförmigen Krystallen, die in der Lava von Aphroessa bei Santorin in grosser Menge eingewachsen sind und sich in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop zeigen,*) und von Zirkel auch noch in vielen andern eruptiven Gesteinen beobachtet sind. Man kann selten die Endigung der durchsichtigen Krystalle deutlich erkennen, doch sieht man zuweilen hier eine Zuschärfung, und die Krystalle erscheinen so als langgezogene Sechsecke. Da die sechsseitigen Tafeln von bestimmt hexagonalen Krystallen, wie z. B. von Eisenglanz und einaxigem Glimmer, wenn sie eingewachsen vorkommen, sich oft zu langgezogenen Krystallen ausdehnen,**) so konnte es wohl sein, dafs dies auch hier der Fall wäre, und die Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg, wie in der Obsidian- oder Pechsteinlava von Aphroessa Tridymit sind. Es wären diese dann der Theil des Quarzes, der von dem Glase der Silicate aufgelöst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wäre, während der übrige unaufgelöst gebliebene Quarz nur mit Beibehaltung der Form in Tridymit umgeändert ist.

Um zu bewirken, dafs der sämmtliche Quarz sich auflöse, habe ich den Granitit von Warmbrunn zu einem ganz feinen Pulver zerrieben, und ihn so im Biscuitiegel dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt. Ich erhielt nun ein schwarzes, an den Kanten mit grünem Lichte durchscheinendes Glas, das, wenn auch noch voller Blasen, doch vollständig geschmolzen war und die grösste Aehnlichkeit mit Obsidian hatte, der ja auch nichts anderes als geschmolzener Trachyt, der Granit der neuern Zeit ist. Der Quarz hatte sich vollständig aufgelöst, aber die nadelförmigen Krystalle des geschmolzenen Granits von Annaberg, wie auch andere Ausscheidungen waren auch in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop nicht sichtbar. Sie hatten sich auch bei der ersten Schmelzung des Granitits von Warmbrunn nicht gezeigt, und mit dem Granit von Annaberg habe ich die Versuche nicht wiederholt. Wenn nun auch die ausgeschiedenen Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg Tridymitkrystalle sein

*) Vergl. die Beschreibung und Zeichnung dieser Krystalle von Zirkel in Leonhard's und Geinitz' Jahrbuch von 1866, S. 769.

***) Vergl. die Monatsberichte der Akademie von 1869, S. 345 und 353.

sollten, so wäre es doch nicht unmöglich, daß sich auf diese Weise unter Umständen auch Quarzkrystalle bilden; denn sie finden sich, wenn auch nur sparsam, in dem Pechstein von Meissen, dem Perlstein von Tockey und zuweilen auch in dem Obsidian. In dem Berliner mineralogischen Museum befindet sich ein solcher, von Humboldt gesammelter Obsidian von Zimapan in Mexico, in welchem Krystalle von glasigem Feldspath, Oligoklas und Quarz, und letzterer in deutlichen Hexagondodecaëdern und in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen sind, und ein anderer Obsidian, angeblich aus Telkobanya in Ungarn, mit fast zollgroßen, deutlich fasrigen Sphärolithkugeln ganz erfüllt, der kleine Drusen von deutlichen durchsichtigen Quarzkrystallen enthält.

Die Umänderung in Tridymit erleidet der Quarz doch nur, wenn er gepulvert, oder wie beim Schmelzen des Granits in kleinen Stücken angewandt wird. Große durchsichtige Quarzkrystalle erleiden diese Veränderung unter denselben Umständen nicht. Mein Bruder hatte einen wasserhellen Bergkrystall dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt; *) Form, Durchsichtigkeit und spec. Gew., das vor dem Brennen 2,651 und nach demselben 2,650 gefunden wurde, waren gleich geblieben, die ganze Veränderung, die wahrgenommen werden konnte, bestand nur in einigen Sprüngen, die er erhalten hatte. Kleinere Krystalle von derselben Druse, die nach unten zu, wo sie aufgesessen hatten, nur durchscheinend waren, hatten auch am obern Ende nur einzelne Sprünge erhalten, am untern Ende waren sie durchsichtiger, weiß und sprüngiger geworden, so daß sie sich mit dem Finger leicht zerbröckeln ließen; sie waren hier auch schon etwas in ihrer Beschaffenheit verändert worden, was das spec. Gew. anzeigte, welches, nachdem die zerbröckelten Stücke fein zerrieben waren, nur zu 2,613 gefunden wurde. Mein Bruder erklärt dies Verhalten durch die vielen Sprünge, die bei den aufgewachsenen Krystallen am untern Ende vorkommen, und die Ursache ihrer Undurchsichtigkeit an diesen Theilen seien, indem sie die Einwirkung der Hitze erleichterten, welche durch das Pulvern des Krystalls noch vermehrt würde. Es ist indessen merkwürdig, wie verschieden die verschiedenen Abänderungen des Quarzes sich in der Hitze verhalten. Während kleine durchsichtige Quarzkrystalle von Marmorosch im Platintiegel über eine Gasflamme $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, sich gar nicht verändern, wird ein klarer durchsichtiger Quarzkrystall, wie er auf Chalcedon aufsitzend in den Höhlungen der Mandelsteine von Island vorkommt, und ein ebenso vorkommender Amethyst aus Brasilien ganz schneeweiß; der erstere durch und durch, der letztere nur auf der Oberfläche und im Innern milchweiß. Ein großer klarer Bergkrystall mit noch etwas ansitzender Quarzmasse der Unterlage von Jerischau in Schlesien, erlitt im Porzellanofen nur

*) A. a. O. S. 6.

die Veränderungen, wie sie mein Bruder beschrieben hat; ein ganz klares Bruchstück von einem größern Krystall aus der Schweiz blieb ganz durchsichtig und erhielt nur unbedeutende Sprünge, während ein Bruchstück eines großen Krystalls von Amethyst aus Brasilien, oder von dem Amethyst, wie er auf stängligem Quarz aufgewachsen in Wiesenbad bei Annaberg in Sachsen vorkommt, oder durchsichtige Quarzkrystalle auf einer dicken Lage von Chalcedon aus Island durch und durch schneeweiß, rissig und in Tridymit umgewandelt wurden. Bei dem Bergkrystalle aus der Schweiz kann man aber deutlich sehen, wie die Umänderung in Tridymit vor sich geht. Auf manchen Sprüngen, die der durchsichtige Krystall erhalten hatte, kann man beobachten, daß sich schon deutliche Täfelchen von Tridymit gebildet haben, die schon mit bloßen Augen zu erkennen sind. Auch im Innern sind außer den größern, längere Strecken durchsetzenden Sprüngen ganz kleine entstanden, bei denen man zweifelhaft wird, ob es wirklich Sprünge oder nicht ganz dünne Täfelchen von entstandenem Tridymit sind; sie spielen Farben, was von Sprüngen, wie von dünnen Krystallen herrühren kann, zuweilen sieht man aber unter diesen feine weiße Ringe, die wie eine anfangende Bildung von Tridymit erscheinen. Wie dem auch sein mag, so entstehen immer erst vor der Bildung des Tridymits im Quarz Spalten, auf denen nun der specifisch leichtere Tridymit Raum erhält sich zu bilden. Die leichte Umwandlung des Amethystes und des Quarzes auf Chalcedon in den Blasenräumen des Mandelsteines erklärt sich nun auch dadurch, daß dies sämtlich Zwillingen-Krystalle sind, die aus Lagen von rechten und linken Krystallen bestehen, wodurch also wohl schneller Sprünge im Innern entstehen, und so auch schneller Tridymit gebildet werden kann. Dies Schneeweißwerden der durchsichtigen Quarzkrystalle aus dem Mandelstein beim Glühen erfolgt aber so sicher, daß man dadurch leicht diese Quarzkrystalle von den übrigen durchsichtigen Quarzkrystallen unterscheiden kann.

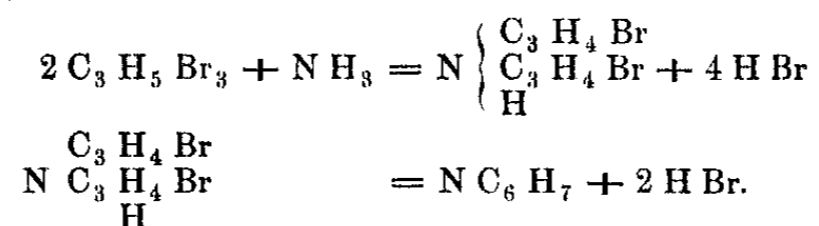
Aus dem Angeführten ergibt sich, daß die Darstellung der Kieselsäure in ihren drei heteromorphen Zuständen, als Quarz, Tridymit und Opal auf trockenem Wege bis jetzt nur bei den beiden letztern gelungen ist; bei dem Opal durch Schmelzung der Kieselsäure, bei dem Tridymit durch bloße Glühung derselben, oder durch Ausscheidung derselben aus einem Flusmittel bei seiner Erkaltung. Ob nun der Quarz, der specifisch schwerste, bei noch geringerer Temperatur oder durch viel langsamere Erkaltung eines Flusmittels sich darstellen läßt, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Aber anzunehmen, daß, weil er bisher auf trockenem Wege nicht dargestellt ist, er sich auf diese Weise nicht darstellen lasse, wäre doch ein übereilter Schluss.

Nachtrag: Ueber das Vorkommen des Tridymits in der Natur.

Der Tridymit scheint häufiger in der Natur verbreitet zu sein, als nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden kann. Er findet sich nicht bloß in vulkanischen Gebirgsarten, sondern auch in Mineralien, die auf nassem Wege gebildet sind. Der Opal verschiedener Gegenden ist mit mikroskopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt; so der Opal von Kosemütz in Schlesien, der in Gängen in verwittertem Serpentin vorkommt, der Opal (Kacholong), der in geraden Lagen mit Chalcedon wechselt, aus Island, Hüttenberg in Kärnten, Kaschau in Ungarn und ferner der Opal von Zimapan in Mexico. An den erstern Fundorten erscheint er in rundlichen tafelartigen Krystallen, an dem letztern in kleinen sechsseitigen Prismen mit geraden Endflächen, die sehr hübsch ausgebildet sind, aber hohl oder mit Opalmasse ausgefüllt zu sein scheinen. Der Opal verliert durch diese Einmischung mehr oder weniger von seiner Durchsichtigkeit, der von Mexico ist ganz schneeweiß und nur an den Kanten durchscheinend, enthält aber ganz durchsichtige wasserhelle Stellen, die frei von eingemengten Krystallen sind und merkwürdiger Weise an den schneeweissen scharf abschneiden. Bei der Auflösung des Opals in Kalihydrat bleiben die eingemengten Krystalle zurück. Einen solchen Rückstand von Kieselsäure bei der Behandlung des Opals mit Kalilauge haben schon Fuchs, Rammelsberg*) und Andere gefunden und man hat daraus geschlossen, daß dem Opale Quarz beigemischt sei; die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, daß dieser Rückstand Tridymit sei.

142. Adolf Baeyer: Ueber die Basen der Picolinreihe.

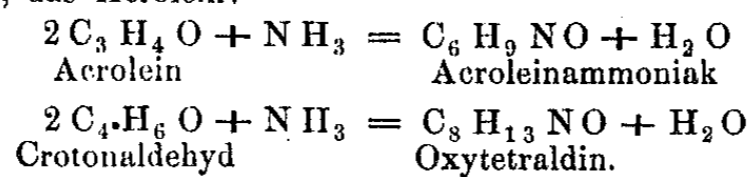
In der ersten Notiz über die Synthese des Picolins habe ich mitgeteilt, daß sich diese Base aus dem Acroleinammoniak bildet. Man erhält sie ebenfalls, wenn man Tribromallyl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit stark erhitzt. Die Reaktion erfolgt in zwei Absätzen, zuerst bildet sich das von Simpson entdeckte Dibromallylamin und dann Picolin:



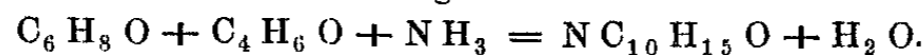
*) Vergl. Poggendorff's Ann. 1861, Bd. 112, S. 183 und 190.

Die Entstehung des Picolins auf diesem Wege ist leichter zu verfolgen, als die Bildung aus Acroleinammoniak. Da nämlich das Picolin eine tertiäre Base ist, so muß das eine Bromatom den noch am Stickstoff befindlichen Sauerstoff fortnehmen und eine doppelte Bindung des Stickstoffs mit der einen Kohlenwasserstoffgruppe veranlassen, während zu gleicher Zeit das zweite Bromatom die beiden Kohlenwasserstoffe unter einander vereinigt, was durch folgende Formel ausgedrückt wird: $N \begin{array}{l} \text{---} C_3 H_4 \\ \text{=} C_3 H_3 \end{array} >$. Dieser Vorgang findet gewiß auch bei andern, dem Tribromallyl entsprechenden Bromiden statt, und ich werde versuchen, auf diesem Wege auch andere Alkaloide darzustellen.

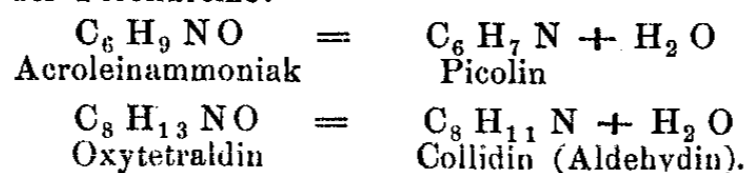
Die vor einiger Zeit von Ador und mir aus dem Aldehydammoniak erhaltene Basis, die ich Aldehydin genannt habe, ist ohne Zweifel ein Homologes des Picolins. Alle Chemiker, welche diesen Körper früher allerdings nur in geringer Menge beobachtet haben, bemerkten die Aehnlichkeit im Geruche mit den Basen des Dippel'schen Oeles. Das Auffallendste bei der Bildung des Aldehydins war bisher, daß die einfachste, aus dem Aldehyd entstehende sauerstofffreie Base 8 Atome Kohlenstoff enthält; dieser Umstand wird aber durch Kekulé's schöne Entdeckung, daß der Acraldehyd mit dem Crotonaldehyd identisch ist, nicht nur aufgeklärt, sondern er wirft auch auf die Natur des Aldehydins ein helles Licht. Bei der Bildung des Aldehydins treten offenbar zuerst zwei Aldehyde zusammen und geben Crotonaldehyd und dieser giebt mit Ammoniak eine basische Verbindung, die schon von mehreren Chemikern, zuletzt von Schiff untersucht und Oxytetraldin genannt worden ist. Der Crotonaldehyd verhält sich danach grade wie sein Homologes, das Acrolein:



Es sind diese sauerstoffhaltigen Basen, wie schon von andern Beobachtern bemerkt worden ist, ganz verschieden von dem Aldehydammoniak und bilden eine besondere Klasse, die man nach Schiff Oxaldine nennen kann. Die höheren Glieder der Oxaldine entstehen gewiß durch eine weitere Condensation, so daß wahrscheinlich das Oxyptaldin von Schiff auf folgende Weise entsteht:



Erhitzt man nun diese Oxaldine, so verlieren sie Wasser und geben eine Base der Picolinreihe:



Das Aldehydin ist nach dieser Entstehung als ein Homologes des Picolins zu betrachten, und seine Eigenschaften machen dies auch im höchsten Grade wahrscheinlich. Es riecht ähnlich, aber angenehmer wie das Picolin, ist ein Oel, das sich in Wasser nicht löst und mit Säuren schwierig krystallisirende Salze bildet. Es siedet bei 178 bis 180°, wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert, bräunt sich beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nur langsam, fällt salpetersaures Blei, aber nicht essigsaures. Das salzsaure Salz krystallisirt in zerfließlichen Nadeln, das Platindoppelsalz in großen Krystallen. Diese Eigenschaften stimmen genau mit denen des Collidins überein, das bei 179° siedet, nur im Verhalten gegen Quecksilberchlorid habe ich eine Verschiedenheit bemerkt. Salzsaures Collidin soll mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag geben, salzsaures Aldehydin giebt aber damit nur eine wieder verschwindende Trübung. Da mir kein Collidin zum Vergleich zu Gebote steht, so lasse ich es dahingestellt, ob beide Basen identisch sind, jedenfalls ist das Aldehydin aber ein Homologes des Picolins und vom Collidin vielleicht in ähnlicher Weise unterschieden, wie das Aethyl von dem Dimethylbenzol. Ich will es daher Aldehyd-Collidin nennen und mache darauf aufmerksam, daß die Chinoline aus Steinkohlentheer und aus Cinchonin auch nicht identisch sind. In Bezug auf die chemische Constitution zeigt das Picolin große Aehnlichkeit mit dem Chinolin. Nach Versuchen, die ich mit Picolin angestellt habe, das ich der Güte des Hrn. Prof. Hofmann und des Hrn. Dr. Caro verdanke, giebt Picolin unter ähnlichen Umständen einen fuchsinähnlichen Farbstoff wie das Chinolin, leider ist aber das Picolinroth im Lichte unbeständig wie das Chinolinblau. Die folgende Untersuchung von Hrn. Lubavin stellt diese Aehnlichkeit noch mehr ins Licht.

143. N. Lubavin: Ueber das Cinchonin-Chinolin.

Chinolinsulfosäure bildet sich, wenn man Chinolin mit einem Ueberschuß von rauchender Schwefelsäure mehrere Tage im Wasserbade erhitzt. Die aus dem in Warzen sich abscheidenden Barytsalz erhaltene Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heißem in schönen großen Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten. Die Säure hat die Zusammensetzung $\text{N C}_9 \text{H}_6 \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ und ist in Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Das in Wasser schwer lösliche Barytsalz scheidet sich beim Eindampfen in warzigen Krusten aus und zeigt die Zusammensetzung $(\text{N C}_9 \text{H}_6 \text{SO}_2 \cdot \text{O})_2 \text{Ba}$. Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Die Sulfochinolinsäure ist eine sehr beständige Substanz. Beim Schmel-

zen mit Kali bilden sich Chinolindämpfe und eine schwarze amorphe Substanz *).

Tribromchinolin entsteht, wenn man Chinolin Bromdämpfen aussetzt. Das Brom scheint sich zuerst hinzuzuaddiren und dann erst zu substituiren. Behandelt man die Masse nach einiger Zeit mit Alkohol, so erhält man das Tribromchinolin in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei 173—175° schmelzen und sich auf dem Platinblech erhitzt ohne Rückstand verflüchtigen. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem aber leicht löslich. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser als voluminöser weißer Niederschlag gefällt. Silberoxyd wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein, mit Kali geschmolzen, giebt es dieselben Färbungen wie Chinolin.

Erhitzt man Sulfochinolinsäure mit Wasser und Brom im Wasserbade, so spaltet sich Schwefelsäure ab und es entsteht ein gebromtes Chinolin, dessen Bromgehalt zwischen dem Tri- und Tetrabromchinolin liegt. Eine gebromte Sulfosäure bildet sich dabei gar nicht und es scheint, als ob das erste Product der Einwirkung des Broms gleich Tribromchinolin ist. Diese leichte Abspaltung der Schwefelsäure durch Brom findet sich auch bei den Sulfosäuren der Benzolgruppe.

Kalium und Natrium wirken in der Kälte nicht auf Chinolin, beim Erhitzen bildet sich ein leicht veränderlicher rother Körper, es tritt dabei aber keine Wasserstoffentwicklung auf. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht, beim Erhitzen entwickeln sich rothe Dämpfe und es bildet sich ein gelber amorpher Körper. Chromsaures Kali und Schwefelsäure scheinen bei mehrstündigem Erhitzen Chinolin nicht anzugreifen, nach dem Erkalten scheiden sich charakteristische goldgelbe Nadeln von chromsaurem Chinolin aus. Concentrirte Kalilauge zersetzt Chinolin nicht beim Erhitzen, schmelzendes Kali giebt damit eine grünblaue Färbung, welche beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung eines amorphen braunen Körpers verschwindet.

Diese Färbung erhält man immer, wenn man ein Derivat des Chinolins, wie das Tribromchinolin oder die Chinolinsulfosäure mit Kali schmilzt, auch beim Schmelzen des Cinchonins mit Kali habe ich sie beobachtet.

144. G. Krämer und A. Pinner: Ueber die Destillationsproducte des Rohspiritus.

(Vorläufige Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Das zufällige Bekanntwerden mit einer Flüssigkeit, welche bei der Rectification des Alkohols gewonnen wird, dem sogenannten

*) Picolin giebt auch eine Sulfosäure, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure auf 250° erhitzt. Baeyer.

Vorlauf, veranlafste uns bereits im vorigen Jahre, Untersuchungen darüber anzustellen, ob dieselbe aufser Aldehyd, dessen Gegenwart schon durch den penetranten Geruch angezeigt wurde, andere bestimmt charakterisirte Körper enthalte. Doch bald mußte die Arbeit unterbrochen werden, weil uns das Material nicht in geeigneter Qualität zur Verfügung stand. Erst in letzterer Zeit sind wir durch die Güte des Hrn. Kahlbaum und namentlich durch die liebenswürdige Bereitwilligkeit seines Fabrikdirigenten, Hrn. Schade, mit geeignetem Materiale in bedeutenderer Quantität versorgt worden, so daß wir unsere Untersuchung wieder haben aufnehmen und auf alle Nebenproducte der Destillation, auf Vorlauf und Nachlauf, ausdehnen können.

Durch die in neuester Zeit so sehr vervollkommeten Destillationsapparate gelingt es, bei der Rectification des Rohspiritus von dem Alkohol eine sehr geringe Menge Flüssigkeit (auf dreißigtausend Quart etwa zwei Quart) zu trennen, die gleich zu Anfang, sobald der Wasserdampf in die Blase dringt, übergeht, und sich durch ihren Geruch als hauptsächlich Aldehyd enthaltend, charakterisirt. Gegen Ende der Destillation geht wieder eine ölige Flüssigkeit über, deren Menge bei den verschiedenen Spiritussorten bedeutenden Schwankungen unterliegt und vielleicht durchschnittlich zu fünfzig Quart per fünfzehntausend Quart Rohspiritus angenommen werden kann. Dieser Nachlauf kommt, wenn größere Mengen davon angesammelt sind, von neuem auf die Blase. Durch vorsichtige Destillation wird aus ihm noch eine große Quantität hochgrädigen Alkohols gewonnen, dann eine constante bei 88—89° siedende Flüssigkeit, die eine ölige Consistenz besitzt und mit Wasser noch mischbar ist, endlich ein milchig-trübes Destillat, das sich bei ruhigem Stehen in zwei Schichten theilt, von denen die untere Wasser, die obere käufliches Fuselöl ist.

Die Fractionirung des Vorlaufs ergab zunächst Aldehyd in nicht unbedeutlicher Quantität, worauf inzwischen schon von verschiedenen Chemikern aufmerksam gemacht worden ist, Alkohol und schließlich eine Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruch, die sich in Wasser zwar löst, aber nicht damit mischbar ist. In der Blase bleibt ein brauner öliger Rückstand, der eine an Essigsäure gebundene Base enthält, welche durch Destillation mit Kalk erhalten werden kann. Leider tritt die stechend riechende Flüssigkeit, sowie die Base in äußerst geringer Menge auf. Die Base namentlich bietet der Untersuchung noch die Schwierigkeit, daß sie, wie es scheint, leicht Ammoniak abspaltet.

Die Bestandtheile des Vorlaufs variiren sehr je nach dem Rohspiritus und nach der Behandlungsweise des letzteren. Ein aus der Fabrik von D. Götte & Zimmermann in Halberstadt bezogener Vorlauf, der unseres Wissens seinen Ursprung Melassespiritus ver-

dankt, enthält neben Aldehyd zunächst eine bei 76 — 78° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die nach der vorläufigen Untersuchung eine lose Verbindung von Alkohol und einem aldehydartigen Körper ist; ferner ist in grosser Menge Acetal $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{matrix} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ darin enthalten, das durch seinen Siedepunkt (103 — 105°), durch seine mit der Theorie hinreichend stimmende Dampfdichte 57,8 (59, H = 1) und durch eine Analyse als solches identificirt worden ist. Ausserdem enthält jener Vorlauf ein noch höher siedendes Oel in sehr geringer Menge, dessen Natur noch nicht erkannt werden konnte.

Das Auftreten von Aldehyd und anderen aus dem Alkohol stammenden Oxydationsproducten kann nicht auffallen. Der Rohspiritus hat, ehe er auf die Blase kommt, eine Reihe von Kohlenfiltern zu passiren, wo er mit grossen Quantitäten Luft unter der Oxydation günstigen Umständen längere Zeit in Berührung bleibt. Ob die Base in dem Rohspiritus enthalten oder aus der Holzkohle ausgezogen wird, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Mit der von Oser (Wiener Akad.-Ber. 1867, 2, 489) erhaltenen Base, die von ihm als nicht flüchtig bezeichnet wird, kann sie nicht identisch sein. In jedem Falle geht sie als freie Base mit dem Vorlauf über und wird erst durch die beim Aufbewahren des Aldehyd sich bildende Essigsäure gebunden.

Auf die oben erwähnte, constant bei 88 — 89° siedende Flüssigkeit, die wir als den Vorlauf des Fuselöls bezeichnen wollen, lenkte sich schon um deswillen unsere Aufmerksamkeit ganz besonders, weil es uns wahrscheinlich schien, dass gerade hier sich die so lange vergeblich und erst in jüngster Zeit in grösseren Mengen aufgefundenen Alkohole der dritten und vierten Reihe finden würden. Noch im Maiheft der Annalen findet sich eine Arbeit von Schorlemmer zur endgültigen Feststellung der Existenzfähigkeit des Propylalkohols, und der Nachweis des Vorkommens desselben im Fuselöl von Fittig und von Chancel ist auch erst in neuester Zeit geführt worden. In den Nummern 6 und 8 dieser Berichte finden sich in der Londoner Correspondenz Referate über die Arbeiten der HH. Chapman und Smith, wonach sich allerdings grössere Mengen der beiden Alkohole in ihren Händen befanden.

Unsere Vermuthung, dass der Vorlauf des Fuselöls geeigneter sei als das letztere Material, wurde durchaus bestätigt. Nachdem aus ihm die grossen Mengen Wassers entfernt worden waren, wobei Behandlung mit Chlorcalcium und mit Kaliumcarbonat am schnellsten zum Ziele führte, blieb eine Flüssigkeit, die bei 82° zu sieden begann und bei 116° fast bis zum letzten Tropfen überdestillirt war. Es ist also klar, dass hier mit einem Male ein wahres Magazin für die intermediären Alkohole aufgefunden war und es nur darauf ankam, die-

selben zu trennen. In kleinem Mafsstabe angestellte Versuche liefen uns von dem gewöhnlichen Wege, die Alkohole zu jodiren und so zu trennen, abgehen. Die Analysen verschiedener Fractionen der Jodüre ergaben Zahlen, die Gemischen von Propyl- und Butyljodür entsprachen. Bei einer Quantität von dreifsig Quart, die wir zunächst in Angriff nahmen, schien directes Fractioniren einen günstigeren Erfolg zu versprechen. Wir bedienten uns dazu langer, mit mehreren Kugeln versehener Siederöhren, die als Depflegmatoren wirkten. Aber selbst ein langsames Destilliren führte nur unvollständig zum Ziele. Merkwürdig ist das Auftreten von constanten Siedepunkten bei Gemischen beider Alkohole. So wurde ein Siedepunkt beobachtet bei $102-104^{\circ}$, allein eine von dieser Flüssigkeit genommene Dampfdichte ergab die Zahl 34,1 ($H = 1$, Propylalkohol = 30, Butylalkohol = 37). Wir liefsen nun auf etwa 300 Gr. dieses Gemisches 35 Gr. Natrium einwirken und destillirten den unangegriffenen Theil des Alkohols aus dem Oelbade ab. Derselbe siedete jetzt bei $107-108^{\circ}$. Durch abermalige partielle Einwirkung von Natrium wurde der Siedepunkt nicht mehr geändert. Es wurden nun gröfsere Mengen der bei $107-108^{\circ}$ siedenden Fraction zur Darstellung der Säure und des Essigäthers verwendet. Die Siedepunkte der erhaltenen Flüssigkeiten stimmten mit den von Wurtz angegebenen überein. Die Analyse des aus dem Alkohol dargestellten buttersauren Silbers ergab die Zahl 55,63 (Theorie 55,38) eine in Rücksicht auf die leichte Reducirbarkeit der fettsauren Silbersalze genügende Uebereinstimmung. Wir behalten uns indessen vor, unsere Angaben durch die Darstellung einer gröfseren Anzahl von Derivaten, sowie die Ausführung weiterer Analysen zu bethätigen.

Weniger glücklich sind wir bis jetzt mit der Reindarstellung des Propylalkohols gewesen. Obwohl wasserfreie Alkohole von $84-100^{\circ}$ in allen Fractionen in unsern Händen sind, will es uns noch nicht gelingen, constante Siedepunkte zu erhalten. Da Pasteur im Fuselöl ausser dem normalen Amylalkohol einen bei 128° siedenden Isoamylalkohol nachgewiesen hat, und nach den Arbeiten von Erlenmeyer und von Butlerow das Auftreten eines Isobutylalkohols unter den Gährungsproducten zweifellos ist, so erklärt sich die grofse Schwierigkeit, Körper, deren Siedepunkte so wenig von einander abweichen, zu trennen, sehr leicht. Unser ergiebiges Material berechtigt uns indessen zu der Hoffnung, dafs unsere Arbeiten auch nach dieser Seite hin erfolgreich sein werden.

Das Auftreten und die Zusammensetzung des Fuselöls scheint, da die Menge desselben im Rohspiritus innerhalb so weiter Grenzen wechselt, von den Bedingungen, unter welchen die Gährung geleitet wird, abzuhängen, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs ausser den bisher nachgewiesenen Alkoholen auch Methyl- und Caprylalkohol u. s. w. sich werden auffinden lassen.

Nur die wahre Fluth von Untersuchungen, die in neuester Zeit über die Gährungsalkohole erschienen sind, hat uns veranlaßt, der Gesellschaft eine so unfertige Arbeit vorzulegen und wir werden uns daher erlauben, dieselbe sobald als möglich in ihren einzelnen Theilen abgeschlossen mitzutheilen.

Dafs es uns gelungen, ein so großes Material in verhältnismäfsig kurzer Zeit so weit zu sichten, verdanken wir der überaus freundlichen Unterstützung unseres hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. Hofmann. Wir sagen ihm dafür unsern besten Dank. Es ist uns ferner eine angenehme Pflicht, den HH. Kahlbaum und Schade, welche uns die untersuchten Producte zur Verfügung stellten, sowie dem Herrn Schering, der die ersten Fractionen des Vorlaufs in seiner Fabrik ausführen liefs, an dieser Stelle unsern Dank auszusprechen.

145. B. Genz: Zur Geschichte der Monobrombenzolsulfosäure.

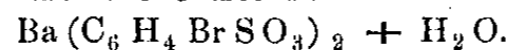
(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Ueber die Monobrombenzolsulfosäure liegen bis jetzt nur ganz wenige Angaben vor. Diese Säure ist von Couper*) dargestellt worden und zwar durch Behandlung von Monobrombenzol mit rauchender Schwefelsäure. Ich habe versucht, diesen oder einen der beiden damit isomeren Körper, welche die Theorie als möglich erscheinen läfst, auf dem umgekehrten Wege zu erhalten. Zu dem Zwecke schlofs ich Benzolsulfosäure, Brom und Wasser und zwar je ein Molecul Säure und Brom in Röhren ein, die 4—5 Stunden lang im Oelbade der Temperatur von 150° C. ausgesetzt wurden. In den erkalteten Röhren zeigte sich beim Oeffnen eine nicht unerhebliche Gasentwicklung; in der farblosen oder hellroth gefärbten Flüssigkeit war ein weifslich flockiger Körper, vermisch mit einem braunen, theerartig riechenden Producte, sichtbar. Der Inhalt der Röhren wurde filtrirt und das Filtrat in einer Retorte der Destillation unterworfen. Neben Wasser destillirten Brom, Brombenzol und Bromwasserstoffsäure über. In der Retorte blieb ein brauner, syrupartiger Rückstand, der neben Spuren von Bromwasserstoffsäure viel Schwefelsäure enthielt. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure durch Bleicarbonat entfernt und der Ueberschufs von Blei hierauf durch Schwefelwasserstoff beseitigt. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne setzten sich zerfliessliche Krystalle ab, die stark sauer und äufserst hygroskopisch waren. Sie wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Barium neutralisirt. Die neu-

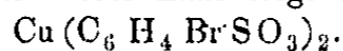
*) Couper, Ann. Chem. Pharm., CIV, S. 225.

trale Flüssigkeit enthielt noch Spuren von Brombarium. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung wurde die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, wodurch vorwiegend Brombarium in Lösung ging. Der Rückstand wurde alsdann in Wasser gelöst und durch wiederholtes Umkrystallisiren schliesslich ein reines Bariumsalz erhalten.

Bariumsalz. Dasselbe bildet kleine, weisse warzenförmige Krystallmassen, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich, in heissem Alkohol fast unlöslich sind. Während des Trocknens zuerst bei 100, später bei 150° C. verlor es 3,15 p. C. Wasser. Das trockne Salz gab bei der Analyse 22,35 p. C. Barium. Darnach berechnet sich die Formel des Salzes zu:



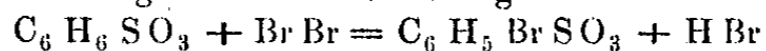
Kupfersalz. Das Bariumsalz wurde in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Kupfer zersetzt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bariums wurde die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht und durch mehrmaliges Umkrystallisiren das Kupfersalz rein erhalten. Es krystallisirt in Blättchen von grünlicher Farbe, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Alkohol. Das trockne Salz gab bei der Analyse 12,10 pCt. Kupfer. Aus dieser Zahl folgt für das trockne Salz die Formel:



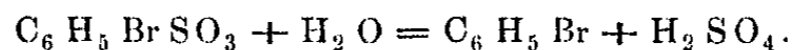
Ammoniumsalz. Dasselbe bildet Blättchen, die etwas schwer löslich in kaltem Wasser sind. Die bis jetzt bei der Analyse erhaltenen Zahlen erlauben noch nicht eine Formel für das Salz aufzustellen.

Säure. Die reine Säure wurde aus dem Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Sie bildet, wie oben erwähnt, zerfließliche Krystalle, die unter dem Mikroskop betrachtet, die Form von Blättchen zeigen.

Wie aus den eben angeführten Beobachtungen erhellt, wird allerdings die grössere Menge der Benzolsulfosäure unter normalen Substitutionserscheinungen nach der Gleichung:



umgewandelt; unter Abscheiden von Bromwasserstoffsäure entsteht Monobrombenzolsulfosäure, die sich aber unter Mitwirkung der Elemente des Wassers zum Theil in Monobrombenzol und Schwefelsäurehydrat verwandelt:



Ein Theil der Benzolsulfosäure erleidet aber noch eine anderweitige Metamorphose. Es wurde bereits der weisslich braunen Flocken gedacht, welche bei der Reaction als Nebenproduct auftreten. Aus diesen lassen sich zwei krystallinische Körper darstellen, von denen der eine in Alkohol schwerer löslich ist und bei 74,5° C. schmilzt.

Nach den wenigen Beobachtungen Couper's über die von ihm erhaltene Monobrombenzolsulfosäure und der Unvollständigkeit meiner

eigenen Untersuchung möchte ich die Frage, ob die beiden auf verschiedene Weise dargestellten Monobrombenzolsulfosäuren identisch oder isomer seien, noch nicht beantworten. Kurz erwähne ich noch, daß die von mir dargestellte Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat nach einem vorläufigen Versuch Resorcin zu geben scheint. Bekanntlich haben die Herren Oppenheim und Vogt*) beim Schmelzen von Monochlorbenzolsulfosäure mit Kalihydrat Resorcin erhalten. Da nun diese chlorhaltige Säure in analoger Weise erhalten wurde, wie Couper's Monobrombenzolsulfosäure, so läßt sich erwarten, daß auch diese durch Schmelzen mit Kalihydrat in Resorcin übergeführt wird und hiernach würde dieselbe identisch mit der von mir dargestellten sein, vorausgesetzt, daß mein vorläufiger Versuch, bei dem ich Resorcin erhalten zu haben glaube, durch die weitere Untersuchung bestätigt wird. Ich beabsichtige diese Arbeit nach den Ferien weiter zu führen und werde nicht ermangeln, der Gesellschaft zur Zeit Bericht über ihre Resultate zu erstatten.

146. A. Welkov: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Cyannaphtyls.

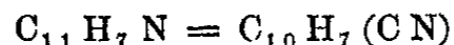
(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Im Anschluß an die der Gesellschaft früher mitgetheilten Untersuchungen von Hrn. Prof. Hofmann**) über das Amidobenzonitril und von Dr. Czumpelik***) über das Amidocumonitril, habe ich das entsprechende Amidderivat des Cyannaphtyls dargestellt.

Durch Destillation des naphthalinsulfosauren Bariums mit Cyankalium, erhielt ich zunächst Cyannaphtyl, und zwar die den beiden Naphthalinsulfosäuren entsprechenden isomeren Cyanüre, das α Cyannaphtyl und das β Cyannaphtyl, welche sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lassen, da ersteres bei 296,5 (Hofmann) letzteres bei 305° (Merz und Mühlhauser) siedet. Die Trennung läßt sich jedoch durch Alkohol bewerkstelligen, in welchem die minder leicht schmelzbare Modification schwerer löslich ist. Was die Eigenschaften beider Cyanüre anlangt, so habe ich den von den Entdeckern derselben beschriebenen Beobachtungen nichts Neues hinzuzufügen. Das α Cyanür habe ich analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

0,238 Gramm Substanz gaben 0,021 Grm. = 8,83 p. C. Stickstoff.

Die Formel



verlangt 9,15 p. C. Stickstoff.

*) Oppenheim u. Vogt, Ann. Chem. u. Pharm. VI. Supplementband, S. 376.

**) Hofmann, Berichte I., S. 195.

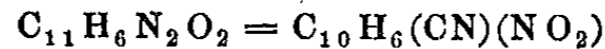
***) Czumpelik, Berichte II., S. 185.

Aus diesen Cyanüren stellte ich die entsprechenden Nitroverbindungen dar. Die Nitroverbindung des α Cyanürs krystallisirt leicht aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 81° schmelzen und bei 74° erstarren. Die Nitroverbindung des β Cyannaphtyls krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Blättchen. Beide Nitroverbindungen analysirte ich nach Dumas' volumetrischer Methode und erhielt folgende Zahlen:

I. 0,611 Grm. α Nitrocyannaphtyl gaben bei 14° und 0,76 Bar. 74 c. c. = 0,088 Grm. = 14,4 p. C. Stickstoff.

II. 0,531 Grm. β Nitrocyannaphtyl gaben bei 14° und 0,76 Bar. 65 c. c. = 0,077 Grm. = 14,5 p. C. Stickstoff.

Die Formel



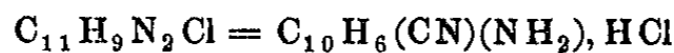
verlangt 14,14 p. C. Stickstoff. —

Aus der Nitroverbindung des α Cyannaphtyls erhielt ich durch Reduction die entsprechende Amidobase. Ich habe sie nur in flüssigem Zustande beobachtet, wahrscheinlich ist sie aber ein fester Körper. Ihre Darstellung bietet einige Schwierigkeiten, da die Verbindung leicht zersetzbar ist.

Bisher bin ich nur im Stande gewesen, das salzsaure Salz der neuen Base zu analysiren.

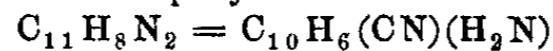
0,448 Grm Chlorhydrat gaben 0,077 Grm. = 17,19 p. C. Chlor.

Die Formel



verlangt 17,36 p. C.

Unvollendet wie die in dieser Notiz beschriebenen Versuche sind, so dürften sie doch hinreichen, um die oben beschriebene Verbindung als die von der Theorie angedeutete Amidobase des Cyannaphtyls oder als das amidirte Naphtylnitril



zu bezeichnen, um so mehr, da die Verbindung mit starken Säuren oder Alkaliën behandelt, genau dieselben Umänderungen erleidet, welche bei Körpern von analoger Constitution beobachtet worden sind.

147. W. Otto: Ueber einige Derivate des Bromanilin.

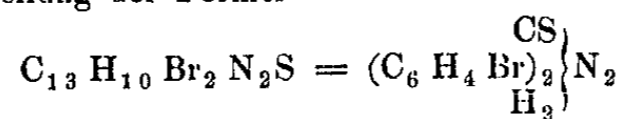
(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Aus einer umfassenderen Arbeit über die Derivate des Bromanilin, welche durch die Sommerferien auf längere Zeit unterbrochen wird, erlaube ich mir der Gesellschaft schon jetzt einige Ergebnisse mitzutheilen.

Zweifach gebromtes Diphenyl-sulfocarbamid.

Dieser Körper wurde erhalten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Bromanilin, dargestellt aus gebromtem Acetanilid mit Schwefelkohlenstoff. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Säulen, schmilzt bei 178°C. und erstarrt bei 154°. Ueber 200° erhitzt, beginnt er zu sublimiren. Er ist sowohl im kalten wie heißen Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol.

Zur Feststellung der Formel



wurde das Brom und der Schwefel bestimmt.

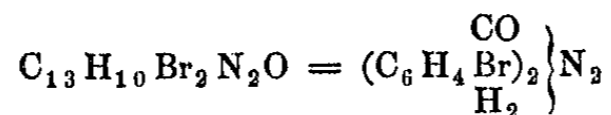
0,2455 Subst. gaben 0,2385 Bromsilber = 41,344 p. C. Brom,
0,429 - - - 0,249 Bariumsulfat = 7,792 - Schwefel.

Obige Formel verlangt beziehungsweise 41,45 p. C. Brom und 8,29 p. C. Schwefel.

Zweifach gebromtes Diphenyl-carbamid.

Wird eine alkoholische Lösung von Diphenyl-sulfocarbamid längere Zeit mit Quecksilberoxyd gekocht, so tauschen Schwefel und Sauerstoff die Stellen, und es bildet sich Diphenyl-carbamid. Im Sinne dieser Reaction behandelte ich das oben beschriebene zweifach gebromte Diphenyl-sulfocarbamid, um die gebromte Sauerstoffverbindung zu erhalten. Es ist mir jedoch bis jetzt nicht gelungen, den gesuchten Körper auf diesem Wege darzustellen, indem hierbei harzartige weiche Massen entstanden, welche nicht analysirt werden konnten. Dagegen bildete sich der Körper leicht durch längeres Erhitzen von Bromanilin und Harnstoff auf 150—170°. Das zweifach gebromte Diphenyl-carbamid krystallisirt in kleinen regelmäßigen Prismen, welche in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich sind und selbst von siedendem Alkohol nur schwer gelöst werden. Auf 220—225° erhitzt, beginnt dasselbe ohne vorheriges Schmelzen zu sublimiren.

Dafs dem auf diese Weise dargestellten Körper in der That die Formel:



zukommt, erhellt aus der Brombestimmung.

0,35 Subst. gaben 0,3545 Bromsilber = 43,143 p. C. Brom.

Die angeführte Formel beansprucht 43,343 p. C. Brom.

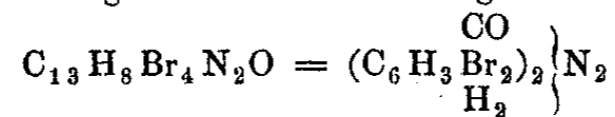
Einen eigenthümlichen Weg zur Darstellung eines zweifach gebromten Diphenyl-carbamid fand ich auf, als ich mich bemühte, grössere Mengen der zweifach gebromten Schwefelverbindung zu erhalten.

Man konnte erwarten, daß zweifach gebromtes Sulfocarbanilid schneller und einfacher durch Einwirkung von Brom auf das so leicht zu Löschaffende Sulfocarbanilid zu erhalten sei. Hierbei trat jedoch eine überraschende Reaction ein, welche zu einem ganz anderen als dem vorausgesetzten Ergebniss geführt hat. Auf Zusatz von Brom trübte sich nämlich die alkoholische Lösung von Diphenyl-sulfocarbamid sofort unter Ausscheiden kleiner gelber Flocken, welche sich nach dem Abfiltriren als reiner Schwefel erwiesen, während sich aus der Lösung nach einiger Zeit Krystalle abschieden. Der so erhaltene Körper ergab sich als vollkommen schwefelfrei, enthielt aber Brom in bedeutenden Mengen. Eine Bestimmung des Broms, welche 43,476 p. C. ergab, charakterisirte den Körper als zweifach gebromtes Diphenylcarbamid. Beim Kochen mit Kalilauge wurde die Verbindung zersetzt und daraus Bromanilin zurückgebildet, indem der substituirte Harnstoff die dieser Körperklasse eigenthümliche Umbildung erleidet.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, daß der so erhaltene Körper in kleinen Nadeln krystallisirt, welche schon bei 215° zu sublimiren beginnen; bezüglich seiner Löslichkeit jedoch verhielt er sich ganz so wie die oben erwähnte Verbindung. Ob nun dieses zweifach gebromte Diphenylcarbamid ein isomeres, oder das theilweise verschiedene Verhalten auf anhängende Spuren der Bibromverbindung zurückzuführen ist, worauf allerdings der bei der Brombestimmung erhaltene kleine Ueberschufs fast schliessen läßt, habe ich bis jetzt noch nicht feststellen können.

Vierfach gebromtes Diphenyl-carbamid.

Behandelt man eine alkoholische Lösung von Diphenyl-sulfocarbamid mit Brom im zugeschmolzenen Rohre bei 100°C., so erhält man das vierfach gebromte Diphenyl-carbamid, welches in weissen seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, sich ebenso schwer wie die zweifach gebromte Verbindung löst und auf 230—235° erhitzt, ohne zu schmelzen, sublimirt. Die Brombestimmung beweist, daß hier die vierfach gebromte sauerstoffhaltige Verbindung



vorliegt.

0,2805 Subst. gaben 0,399 Bromsilber = 60,535 p. C. Brom.

Obige Formel verlangt 60,60 p. C. Brom.

Um zu sehen, ob das Ausscheiden von Schwefel, während Sauerstoff an dessen Stelle tritt, als eine allgemeine Reaction angesehen werden kann, behandelte ich eine Lösung von Sulfocarbottoluidid mit Brom. Während, wie oben erwähnt, bei dem Sulfocarbanilid Schwefel als solcher herausfiel, wurde derselbe in der Toluylreihe zu Schwefelsäure oxydirt, welche in sehr bedeutenden Mengen in der Lösung ent-

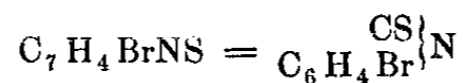
halten war. Diese Verschiedenheit muß aber offenbar durch die ungleichen Mengen zugesetzten Broms bedingt sein.

Gebromtes Phenylsenföf.

Man erhält diese Verbindung leicht durch Destillation von zweifach gebromtem Diphenyl-sulfocarbanid mit Phosphorsäureanhydrid. Sie krystallisirt in farblosen, sternförmig vereinten Nadeln von auffallend anisähnlichem Geruch, welche bei 60°C. schmelzen und bei 48° erstarren. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

0,326 Subst. gaben 0,2865 Bromsilber = 37,392 p. C. Brom.

Die Formel



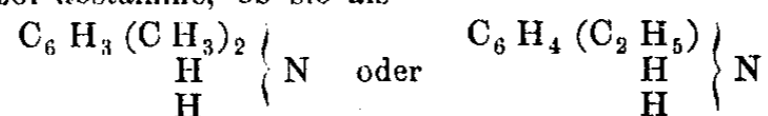
verlangt 37,383 p. C. Brom.

148. A. W. Hofmann und C. A. Martius: Ueber isomere Xylidine.

Aus einer eingehenderen Untersuchung über die Natur der farberzeugenden aromatischen Basen, welche wir gemeinschaftlich unternommen haben, theilen wir der Gesellschaft schon heute ein Ergebniss mit, welches uns nicht ohne Interesse scheint. Wir haben, indem wir die höher siedenden Anilinöle des Handels im grofsen Maafsstabe einer fractionirten Destillation und die einzelnen Fractionen in der Form von Salzen weiteren Scheidungsprocessen unterwarfen, eine Reihe von Producten erhalten, von denen sich einige bereits als chemisch reine Körper charakterisiren.

Unter diesen befindet sich zumal eine nicht unerhebliche Menge von völlig reinem, constant bei 212° siedendem Xylidin, welches, wie der Eine von uns in einer früheren Notiz *) bereits berichtet hat, weder für sich allein noch mit Toluidin gemischt bei der Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln rothen Farbstoff liefert, sich aber unter Mitwirkung von reinem Anilin alsbald in ein prachtvolles Carmoisin verwandelt.

Was ist die chemische Structur dieses farbegebenden Xylidins? Indem wir die weiter abliegende Frage nach Isomerien feinsten Zuspitzung zur Seite liegen lassen, scheint es vor allem interessant zu erfahren, ob die farbegebende Base von einem methylirten oder äthylirten Benzol abstamme, ob sie als

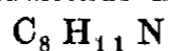


betrachtet werden müsse.

*) Hofmann, Berichte II. S. 378.

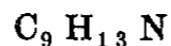
Wir haben diese Frage in der Art zu lösen gesucht, daß wir das Xylidin, statt es aus den höher siedenden Anilinen darzustellen, von dem Benzol ausgehend aufgebaut haben. Zu dem Ende wurde das Benzol äthylirt, das äthylirte Benzol nitriert und das Nitroäthylbenzol amidirt. Die so erhaltene Base besitzt einen eigenthümlichen, an das aus dem Indigo dargestellte Anilin erinnernden Geruch, sie siedet constant bei 212° . Durch die Analyse wurde festgestellt, daß die auf die angegebene Weise gewonnene Base dieselbe Zusammensetzung hat, wie die aus den hochsiedenden Anilinen abgeschiedene. Sie ist aber trotz der übereinstimmenden Siedepunkte weit entfernt mit dem letzteren, also dem aus dem Kohlentheröl abstammenden, identisch zu sein. Sie unterscheidet sich von demselben alsbald durch den Geruch und die ungleich größere Löslichkeit aller ihrer Salze: aber mehr noch, sie liefert bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln sowohl für sich als auch in Gegenwart von Toluidin und endlich von Anilin nicht die geringste Spur von rothem Farbstoff.

Wenn nun die beschriebenen Versuche feststellen, daß eine thatsächlich die Aethylgruppe enthaltende Base



zur Rothbildung nicht geeignet ist, läßt sich die Ansicht rechtfertigen, daß die Roth liefernde Base die zweifach methyilirte Verbindung darstellt? Diese Ansicht hat große Wahrscheinlichkeit, wir beabsichtigen aber die Frage auf dem Wege des Versuches zur Entscheidung zu bringen.

Zum Schlusse wollen wir noch anführen, daß das aus Cuminsäure bereitete Cumidin



weder für sich noch mit Anilin zusammen oxydirt, einen rothen Farbstoff erzeugt. Die Darstellung der in den hochsiedenden Anilinen existirenden isomeren Base im Zustande absoluter Reinheit ist uns bis jetzt nicht gelungen.

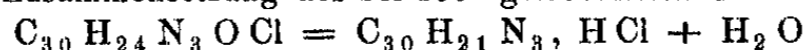
149. A. W. Hofmann: Weitere Erfahrungen über die Natur des Naphtalinroths.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

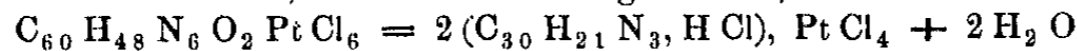
Dem in der letzten Sitzung der Gesellschaft über den neuen Farbstoff Mitgetheilten, sei es mir heute gestattet, einige weitere Bemerkungen hinzuzufügen. Zunächst will ich erwähnen, daß die in gedachtem Aufsätze als wünschenswerth bezeichnete Wiederholung einiger der Analysen, auf welche sich die gegebene Naphtalinrothformel stützt, seit jener Zeit zur Ausführung gekommen ist, und, daß irgend welche Zweifel, welche über die Zusammensetzung dieses Körpers noch hätten herrschen können, durch die Ergebnisse derselben beseitigt sind.

Die bis jetzt analysirten Salze des Naphtalinroths sind das Chlorhydrat, das Platinsalz und das picrinsaure Salz.

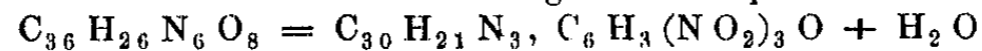
Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Chlorhydrats ist:



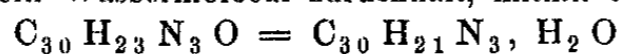
Das Platinsalz, ebenfalls bei 100° getrocknet, enthält:



Endlich ist die Formel des bei 100° getrockneten picrinsauren Salzes:



Sämmtliche Salze halten also bei 100° Wasser zurück, und für den Augenblick muß ich es unentschieden lassen, ob sie bei höherer Temperatur wasserfrei zu erhalten sind. Im Hinblick auf diese Ergebnisse wird es mehr als wahrscheinlich, daß auch die freie Base, die ich bis jetzt im reinen Zustande nicht habe erhalten können, wie das Rosanilin ein Wassermolecul zurückhält, mithin durch die Formel

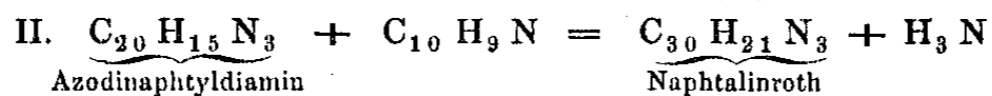
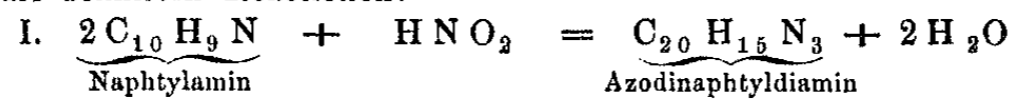


ausgedrückt ist.

Die Analyse der drei Salze dürfte für die Feststellung der Zusammensetzung des Naphtalinroths hinreichend sein. Ich bin gleichwohl im Stande, der Gesellschaft noch einige weitere Erfahrungen vorzulegen, denen ein ungleich höherer Werth beiwohnen dürfte als einfachen analytischen Resultaten, und welche die in der letzten Sitzung von mir aufgestellte Formel des Naphtalinroths in willkommener Weise bestätigen.

In meiner ersten Notiz über das Naphtalinroth wurde bereits der Verdienste gedacht, welche sich Hr. Durand vom Hause Clavel in Basel um die fabrikmäßige Darstellung des Naphtalinroths erworben hat. Seitdem hat Hr. Durand mit großem Freimuth mir einige Mittheilungen über die Gewinnung dieses Farbstoffs gemacht, die ich früher nur in sehr unvollkommener Weise kannte, mir namentlich aber eine Probe des in der ersten Phase des Processes gebildeten Productes übersendet. Wenige Versuche waren hinreichend, mich in dem übersendeten Körper das Azodinaphtyldiamin der HH. Perkin und Church*) erkennen zu lassen, welches durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtylamin entsteht. Bei der Behandlung mit Naphtylamin geht dieser Körper in Naphtalinroth über.

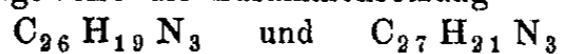
Die Genesis des Naphtalinroths vollendet sich demnach in zwei scharf definirten Reactionen:



*) Perkin und Church, Chem. Soc. Qu. J. XVI. 207.

Dafs sich in der letzten Phase der Reaction in der That Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt, läfst sich durch den Versuch leicht constatiren.

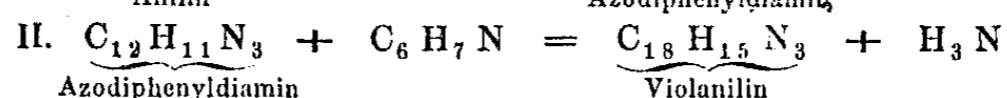
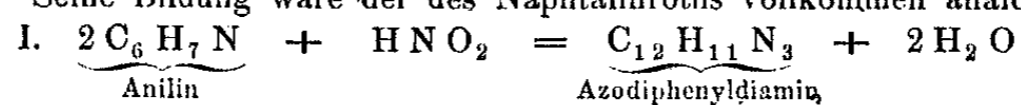
Die hier zu Tage tretenden Verhältnisse sind für die Theorie der Farbammoniake von nicht geringem Interesse. Zunächst liegt der Gedanke nahe, auf das Azodinaphtyldiamin statt Naphtylamin Anilin und Tolidin einwirken zu lassen. Es müssen auf diese Weise gemischte Farbstoffe, dem Rosanilin noch näher stehend als das Naphtalinroth, welche gleichzeitig der Naphtylreihe und beziehungsweise der Phenyl- und Tolyreihe angehören, gebildet werden. Ich habe diese Versuche angestellt und mit Vergnügen unter Ammoniakausscheidung die Bildung von rothen Farbstoffen beobachtet, welche offenbar beziehungsweise die Zusammensetzung



haben müssen. Beide Substanzen zeigen in alkoholischer Lösung dieselben bemerkenswerthen Fluorescenzerscheinungen, welche das Naphtalinroth auszeichnen. Ich hoffe gelegentlich auf diese Producte zurückzukommen.

Allein die Reaction liefse sich noch nach einer andern Richtung ausbeuten. Statt Naphtylamin, Anilin und Tolidin auf Azodinaphtyldiamin einwirken zu lassen, könnte man umgekehrt die Azodiamine der Phenyl- und Tolyreihe, sei es mit Naphtylamin, Tolidin oder Anilin, behandeln. Es liegen sogar schon einige Beobachtungen vor, die jetzt eine einfache Deutung erlauben.

In ihrer interessanten Abhandlung über das Amidodiphenylimid erwähnen die HH. Martius und Griefs*) am Schlusse eines blauen Farbstoffes, welcher sich beim Erhitzen des Amidodiphenylimids (Azodiphenyldiamin) mit chlorwasserstoffsauerm oder salpetersauerm Anilin bildet. Es läfst sich nicht bezweifeln, dafs dieser Körper zu dem Anilin in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalinroth zu dem Naphtylamin, dafs er in der That mit dem von den HH. Girard, De Laire und Chapoteaud beschriebenen Violanilin identisch ist. Seine Bildung wäre der des Naphtalinroths vollkommen analog:



Von Hrn. Martius, der sich in neuester Zeit wieder mit diesem Farbstoff beschäftigt hat, erfahre ich, dafs sich in der That in der zweiten Phase des Processes reichliche Mengen von Ammoniak entwickeln. Die Analyse des blauen Farbstoffs wird die Frage schnell zur Entscheidung bringen.

*) Martius und Griefs, Monatsberichte der Akademie. 1865. 640.

Es bliebe noch ein interessanter Versuch anzustellen. Man müßte das Azoditolyldiamin erzeugen und auf diese Verbindung Anilin einwirken lassen. Verliefe die Reaction in dem aus den oben beschriebenen Versuchen erschließbaren Sinne, so würde sich Rosanilin erzeugen. Allein das Azoditolyldiamin muß erst noch aufgefunden werden. Man kennt allerdings einen gleichfalls von Hrn. Martius*) entdeckten Körper

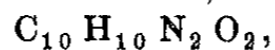


allein diese Verbindung, welche bekanntlich das wahre Analogon des Azodiphenyldiamin und des Azodinaphtyldiamin nicht ist, liefert bei der Behandlung mit Monaminen keine Farbstoffe.

150. P. Griefs: Ueber die Einwirkung des Cyans auf Anthranilsäure.

Läßt man Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoëssäure einwirken, so scheidet sich, wie ich früher gezeigt habe,**) sobald die Lösung annähernd mit Cyangas gesättigt ist, eine große Menge eines gelben Additionsproductes von der Formel $C_7H_5(NH_2)O_2, 2CN$, ab. Unterwirft man die mit der Amidobenzoëssäure isomere Anthranilsäure in derselben Weise der Einwirkung des Cyans, so findet eine ganz verschiedene Reaction statt. In diesem Falle bleibt nämlich die Flüssigkeit entweder vollkommen klar oder es werden erst nach einiger Zeit, dann aber auch nur Spuren eines derartigen Additionsproductes gebildet. Ueberläßt man die mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung der Anthranilsäure mehrere Tage sich selbst, so wird diese Säure zum größten Theile in eine neue Verbindung von der empirischen Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$ übergeführt; zu gleicher Zeit werden aber auch noch zwei andere Verbindungen — eine Säure und ein indifferenten Körper, beide jedoch nur in sehr untergeordneter Menge, gebildet. Merkwürdig ist es, daß keine dieser Verbindungen mit irgend einem der auf gleiche Weise aus Amidobenzoëssäure entstehenden Körper im Verhältniß der Isomerie steht; sie gehören sämmtlich ganz anderen Typen an.

In der gegenwärtigen Notiz beabsichtige ich nur das Hauptproduct der in Rede stehenden Reaction, nämlich die Verbindung

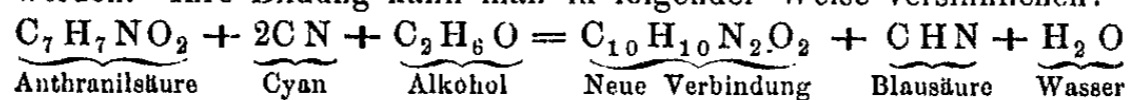


etwas genauer zu charakterisiren. Die Darstellung derselben geschieht in folgender Weise: Man läßt die mit Cyangas gesättigte, und nachher ungefähr acht Tage sich selbst überlassene, alkoholische Lösung von Anthranilsäure bei gelinder Temperatur ver-

*) Martius, Monatsberichte der Akademie. 1866. 171.

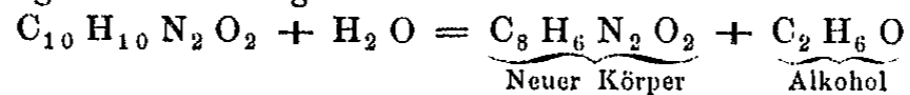
***) Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. III. Bd., S. 538 und IV. Bd., S. 389.

dampfen, wäscht dann den krystallinischen Rückstand einigemal mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak (wodurch Spuren der gleichzeitig gebildeten neuen Säure ausgezogen werden) und reinigt ihn weiter durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man vorher etwas Thierkohle zusetzt. Durch diese letztere Operation wird zu gleicher Zeit auch der oben erwähnte indifferente Körper, welcher in Alkohol nur wenig löslich ist, entfernt. Die auf diese Weise erhaltene neue Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ krystallisirt in weißen Nadeln, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind, von kochendem Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen werden. Die Krystalle schmelzen bei 173° und können in kleinen Mengen, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Ihre Bildung kann man in folgender Weise versinnlichen:



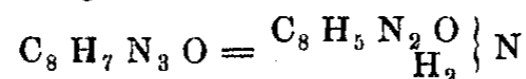
Dieser Gleichung gemäß nimmt also neben Cyan und Anthranilsäure auch Alkohol an der Bildung dieser Verbindung Theil, und wirklich beweisen auch die nachstehenden Versuche, daß dieselbe als eine Aetherart zu betrachten ist.

Einwirkung von Salzsäure auf die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Behandelt man dieselbe mit kalter gewöhnlicher Salzsäure so wird sie, ohne dabei eine weitere Veränderung zu erleiden, gelöst. Erhitzt man aber diese Lösung zum Kochen, so tritt sofortige Zersetzung ein und es scheidet sich ein neuer Körper aus, dessen Bildung nach folgender Gleichung stattfindet:

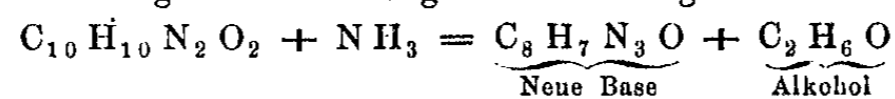


Der so entstehende neue Körper $C_8H_6N_2O_2$ ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich und krystallisirt in weißen, schmalen, glänzenden Blättchen. Auch von den Lösungen der kaustischen Alkalien wird er aufgenommen, aber schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt über $350^{\circ}C$. Versetzt man seine wäßrige oder alkoholische Lösung — welche beide keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigen — mit Silberlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag. Durch rauchende Salpetersäure wird dieser Körper in eine in honiggelben Prismen krystallisirende Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$ verwandelt. Letztere mit Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure reducirt, liefert eine basische Amidoverbindung, die in schwach gelblich gefärbten, in allen neutralen Flüssigkeiten schwer löslichen Nadeln krystallisirt, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_5(NH_2)N_2O_2$ entspricht. Die Verbindungen dieses Amidokörpers mit Säuren sind in der Regel gut krystallisirt und meistens sehr schwer löslich.

Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Wird dieselbe mit alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen und dann mehrere Tage im Wasserbade erwärmt, so verwandelt sie sich allmählich in eine in Wasser fast unlösliche und auch in kochendem Alkohol nur schwer lösliche und daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierende Base. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel

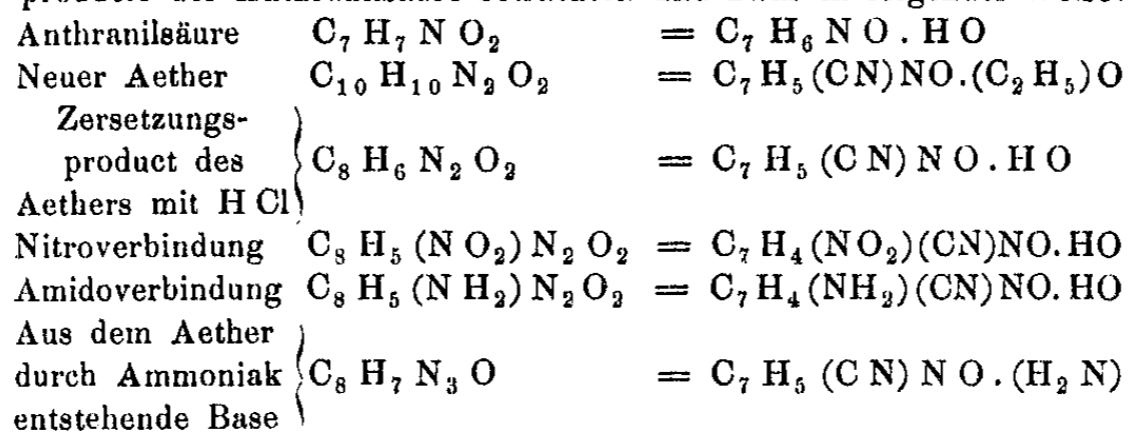


Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt:

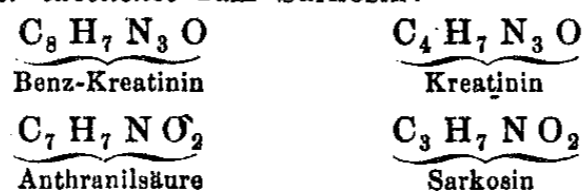


Diese neue Base ist einsäurig. Besonders charakteristisch ist ihr salpetersaures Salz; dasselbe ist nämlich in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Versetzt man eine selbst sehr verdünnte Lösung der Base mit Salpetersäure, so scheidet es sich in weissen, schmalen Blättchen aus. Ihr Platinsalz krystallisirt in dicken gelben Nadeln und hat die Zusammensetzung $2(C_8H_7N_3O), H_2Cl_2, PtCl_4$.

Alle die soeben beschriebenen Körper lassen sich als Substitutionsproducte der Anthranilsäure betrachten und zwar in folgender Weise:



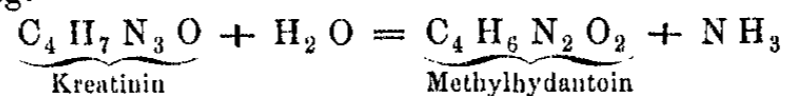
Ich beabsichtige, bei einer späteren Gelegenheit die rationelle Constitution dieser Körper etwas ausführlicher zu besprechen. Hier möchte ich nur noch erwähnen, dass ich geneigt bin, die Base $C_8H_7N_3O$ als das Kreatinin der Benzoësäuregruppe anzusehen. Dasselbe steht nämlich zur Anthranilsäure genau in derselben Beziehung wie das Kreatinin *per excellence* zum Sarkosin:



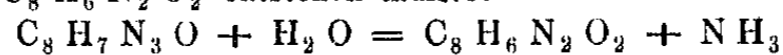
Wie Neubauer gezeigt hat,*) erleidet das Kreatinin, wenn man

*) Ann. Chem. u. Pharm. 187, S. 289.

es in einer verschlossenen Röhre mit Barytwasser erhitzt, folgende Zersetzung:



Höchst wahrscheinlich wird sich die Base $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ in ähnlicher Weise spalten lassen, wobei dann die oben beschriebene Verbindung $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ entstehen müßte:



In der That zeigt auch diese letztere Verbindung mit dem Methylhydantoin Neubauer's in chemischer Beziehung eine große Aehnlichkeit.

Am Schlusse dieser Notiz möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß die in obigem aufgeführte Verbindung $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ isomer ist mit dem von Baeyer und Knop in ihrer Abhandlung über die Gruppe des Indigoblaues*) beschriebenen Azodioxindol. Auch in den meisten anderen Beziehungen zeigen diese beiden Körper eine große Uebereinstimmung, so daß ich wohl geneigt sein würde, sie für identisch zu erklären, wenn nicht die Schmelzpunkte derselben verschieden wären. Baeyer und Knop geben nämlich an, daß das Azodioxindol bei 300° schmelze, während der Schmelzpunkt meiner Verbindung über 350° liegt. Sollte sich bei einer genaueren vergleichenden Untersuchung diese Differenz noch aufklären und sich wirklich herausstellen, daß beide Körper identisch sind, so würde die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ als das erste synthetisch dargestellte**) Derivat des Indigos, welches, wie das Indigoblau selbst, acht Atome Kohlenstoff enthält, zu betrachten sein.

151. A. Kekulé: Ein Vorlesungsapparat für Verbrennungserscheinungen.

(Mittheilung VIII aus dem Chem. Institut der Universität Bonn.)

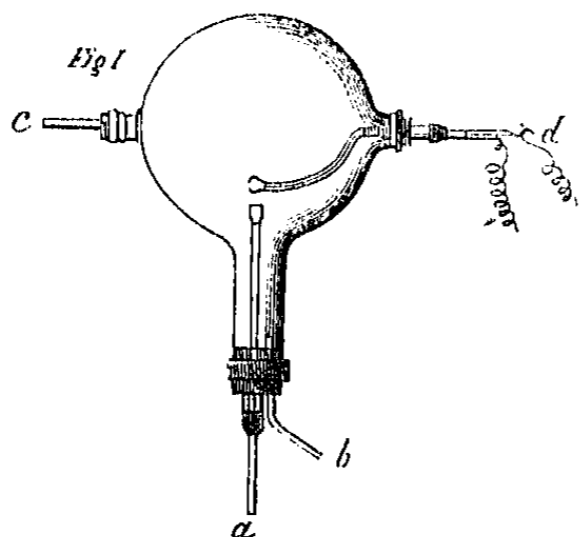
In No. 10 der Berichte theilt unser verehrter Präsident, Herr Prof. Hofmann, eine Anzahl von Vorlesungsversuchen mit, für deren Veröffentlichung ihm alle Lehrer der Chemie zu großem Danke verpflichtet sind. Sie reihen sich in würdiger Weise den von Hofmann früher beschriebenen Versuchen zur Demonstration der Volumgesetze an, die bekanntlich in kürzester Zeit in alle experimentellen Vorlesun-

*) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 140, S. 26.

**) Ich habe nachträglich noch gefunden, daß diese Verbindung auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Anthranilsäure entsteht, nach der Gleichung:
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$

gen aufgenommen worden sind. Obgleich nun die Veröffentlichung so eleganter und in sich abgerundeter Versuche Andre zur Mittheilung ihrer didaktischen Erfahrungen nicht gerade besonders ermuthigen kann, so will ich doch Hofmann's Aufforderung Folge leisten und im Nachfolgenden einen Apparat beschreiben, den ich in meinen Vorträgen zur Demonstration einiger Verbrennungserscheinungen anwende.

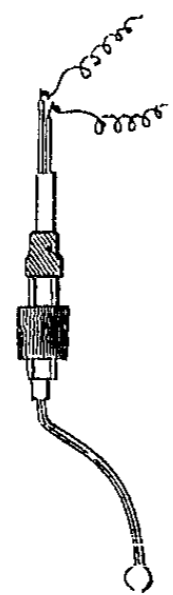
Der Apparat ist in allen den Fällen anwendbar, in welchen ein Gas in einer anderen Atmosphäre als Luft verbrannt werden soll. Er eignet sich also zur Verbrennung von Wasserstoff, Leuchtgas, Ammoniak, etc. in Sauerstoff; zur Verbrennung von Chlor in Wasserstoff u. s. w.; er gestattet natürlich auch die Demonstration der „umgekehrten Flammen“, also die Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff oder Leuchtgas.



Die Disposition des Apparates ist leicht verständlich. Ein großer Glasballon (Fig. I) mit zwei seitlichen Tubulaturen wird mit dem Hals nach unten in ein Stativ gehängt. Der den Hals verschließende Stopfen ist doppelt durchbohrt. Die mittlere Oeffnung trägt ein kurzes Glasrohr, durch welches, festgehalten durch eine Kautschuckstopfbüchse, ein en-

geres Glasrohr

Fig. II



(a) gleitet, in welches oben ein Specksteinbrenner eingekittet ist. Die zweite, seitliche Oeffnung trägt ein kurzes, etwas gebogenes Röhrenstück (b). Die beiden Tubulaturen des Ballons sind ebenfalls durch Stopfen verschlossen; der eine derselben trägt ein kurzes Glasrohr (c); durch den anderen gleitet ein „Funkenzünder“ (d) von möglichst einfacher Einrichtung. Zwei Platindrähte (s. Fig. II) sind fast ihrer ganzen Länge nach in dünne Glasröhren von etwas ungleicher Länge eingeschmolzen; beide Röhren sind durch eine weitere Glasröhre durchgeschoben und in sie festgekittet; diese weitere Röhre gleitet durch ein im Stopfen sitzendes, noch weiteres Röhrenstück und ist an dasselbe mittelst einer Kautschuckstopfbüchse befestigt. Die dünnen Glasröhren mit den Platindrähten sind, so weit sie in den Ballon zu stehen kommen, viertelkreisförmig gebogen; die Platindrähte

bilden innen eine kleine Zange, sie enden auferhalb des Apparats in Ringen, die der ungleichen Länge der Glasröhrchen wegen etwas von einander entfernt stehen und in welche die Drähte des Rhümkorff'schen Apparats eingehängt werden. Bei einer solchen Disposition ist der Funkenzünder zunächst drehbar und dann horizontal verschiebbar; der Brenner seinerseits kann gesenkt oder gehoben werden, und es gelingt also leicht beide so zu stellen, daß der Funken genau über der Brenneröffnung überspringt.

Auch die Handhabung des Apparates ist leicht verständlich. Das Gas, in welchem verbrannt werden soll, strömt durch die im Hals befindliche, seitliche Röhre (*b*) ein und durch die Glasröhre (*c*) der einen Tubulatur aus (oder umgekehrt). Wenn alle Luft verdrängt, also die künstliche Atmosphäre erzeugt ist, läßt man den Funken überspringen; erst dann kann das zu verbrennende Gas zugeleitet werden. Sobald die Flamme stetig brennt, wird der Zünder gedreht und so die Platindrähte aus der Flamme entfernt; gleichzeitig wird der Rhümkorff'sche Apparat unterbrochen. Dabei ist es noch von Wichtigkeit, daß das zu verbrennende Gas bei Beginn des Versuchs grade in der nöthigen Menge und in reinem Zustand in den Brenner gelange. Man erreicht dies leicht dadurch, daß man zwischen den Gasbehälter oder den Entwicklungsapparat und die Brennröhre ein T-Rohr einschaltet. Man läßt den Gasstrom anfangs an der mit einem Quetschhahn abgesperrten Brennröhre vorbeigehen und öffnet den Quetschhahn erst, wenn das Gas hinlänglich rein und der Gasstrom nach Bedürfnis regulirt ist.

Die im Tubulus des Ballons befindliche Röhre macht es möglich, vor Beginn des Versuchs die Natur des Gases, aus dem die künstliche Atmosphäre besteht, zu zeigen. Sie gestattet in manchen Fällen, die Untersuchung der Verbrennungsproducte und sie bietet auch noch den Vortheil dar, daß man mit Hülfe einer angehängten und in eine Flüssigkeit tauchenden Röhre die Menge des in den Ballon einströmenden Gases controliren kann. Der Zünder ist gebogen und drehbar, damit die Drähte aus der Flamme entfernt werden können, nicht nur um das Abschmelzen der Drähte zu vermeiden, sondern auch damit die Farbe der Flamme möglichst rein auftrete. Die Specksteinbrenner leiden allmählich Noth, das Material verglast und wird brüchig, so daß man die Brenner von Zeit zu Zeit erneuern muß.

Für manche Verbrennungen sind einfache Lochbrenner, für andre Flachbrenner geeigneter. Ammoniakgas z. B. giebt beim Verbrennen in Sauerstoff mittelst eines Flachbrenners eine sehr schöne Flamme. Bei Verbrennung von Chlor in Wasserstoff fällt es auf, daß selbst bei starkem Chlorstrom, der raschen Verbrennung wegen, nur eine sehr kleine Flamme sichtbar ist; die gebildete Salzsäure entweicht in Strömen durch die Röhre der Tubulatur. Stellt man zwei gleiche

Apparate neben einander und verbrennt man in dem einen Leuchtgas (oder Wasserstoff) in Sauerstoff, im anderen Sauerstoff in Leuchtgas (oder Wasserstoff), so kann wohl Niemandem über die Natur der Flamme ein Zweifel bleiben.

Ich erwähne noch, daß ich mit Luft in Leuchtgas keine Flamme erhalten konnte; daß dagegen Bromdämpfe in Wasserstoff mit Flamme brennen, und daß die Verbrennung sogar bei Unterbrechung der Funken fortfährt, wenn es auch schwer ist, sie längere Zeit zu unterhalten.

Daß diese Mittheilung nichts wesentlich Neues enthält, versteht sich von selbst. Ich weiß sehr wohl, daß alle diese Verbrennungen sehr gewöhnlich als Vorlesungsversuche ausgeführt werden, aber ich weiß auch aus eigener Erfahrung, daß alle Verbrennungen in künstlichen Atmosphären, so wie man sie seither ausführte, sehr rasch vorübergehende Erscheinungen sind, die gerade durch diesen ephemeren Charakter an Beweiskraft verlieren.

152. T. E. Thorpe und A. Kekulé: Ueber die Aethylbenzoesäure.

(Mittheilung IX. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Der Eine von uns hatte schon vor vier Jahren nach derselben synthetischen Methode, nach welcher er damals Benzoesäure, Toluylsäure und Xylylsäure erhalten hatte, aus dem Aethylbenzol die Aethylbenzoesäure dargestellt, aber zu jener Zeit nicht genauer untersucht. Später hat Fittig durch Oxydation von Diaethylbenzol mittelst Salpetersäure ebenfalls Aethylbenzoesäure bereitet. Beide Säuren müssen nothwendig identisch sein, da für beide das gebromte Aethylbenzol als Ausgangspunkt dient. Auch Fittig hält diese Identität für wahrscheinlich, obgleich er an dem Gelingen des synthetischen Versuches einigermassen zu zweifeln scheint.

Wir haben es für geeignet gehalten, die Identität experimentell festzustellen und wir haben daher ein von früher herrührendes Präparat näher untersucht und gleichzeitig die Säure nochmals nach der früher angegebenen Methode, also durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf gebromtes Aethylbenzol dargestellt.

Die so dargestellte Säure ist mit der von Fittig beschriebenen Aethylbenzoesäure in jeder Hinsicht identisch. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Blättchen, ihre Löslichkeit ist geringer als die der Benzoesäure. Die reine Säure schmilzt bei 110° — 111° (110 — 111 Fittig) und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse. Sie sublimirt schon unter dem Schmelzpunkt und schmilzt beim Erhitzen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die nur

durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure schmolz stets 3^0-4^0 niedriger als die aus Wasser krystallisirte.

Das Barytsalz ist schwer krystallisirbar; es bildet dünne Blättchen. Es löst sich in etwa 45 Theilen kalten Wassers, weit leichter in der Hitze. Sein Krystallwasser entweicht schon über Schwefelsäure.

0,5637 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 120^0 0,0430 Gr. Wasser und gaben 0,2633 Gr. schwefelsauren Baryt.

	berechnet:	gefunden:
$2(C_9H_9O_2)$	— 298 — 63,28	—
Ba	— 137 — 29,10	29,4
$2H_2O$	— 36 — 7,62	7,63

Das Kupfersalz wird als ein blau-grüner amorpher Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von aethylbenzoesaurem Natron mit einer Lösung von Kupfervitriol versetzt wird.

0,2218 Gr. des bei 130^0 getrockneten Salzes gaben: 0,4827 Gr. Kohlensäure, 0,1004 Gr. Wasser und 0,0489 Gr. Kupferoxyd.

	berechnet:	gefunden:
C_{18}	— 216 — 59,75	59,34
H_{18}	— 18 — 5,00	5,02
Cu	— 63,5 — 17,57	17,61
O_4	— 64 — 17,68	—

Nach diesen Versuchen kann kein Zweifel darüber sein, daß die von Fittig aus Diaethylbenzol dargestellte Aethylbenzoesäure mit der synthetisch aus Aethylbenzol bereiteten Säure identisch ist.

153. C. Glaser: Beiträge zur Kenntnifs des Acetenylbenzols.

(Mittheilung X. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Das Acetenylbenzol oder Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C_2H$, welches ich vor einiger Zeit aus der Phenylpropionsäure und aus dem Styrol dargestellt habe und das seitdem auch von Berthelot und von Friedel auf anderem Wege erhalten wurde, hat die bemerkenswerthe Fähigkeit, mit Metallen und Metalloxyden Verbindungen einzugehen eine Eigenschaft, welche alle Glieder der Acetylenreihe auszeichnet.

Gelegentlich der Abrundung dieses Gegenstandes für eine ausführliche Publikation habe ich einige ergänzende Beobachtungen bezüglich der eigenthümlichen Natur dieser Metallverbindungen gemacht, die ich in Nachfolgendem zusammenstelle.

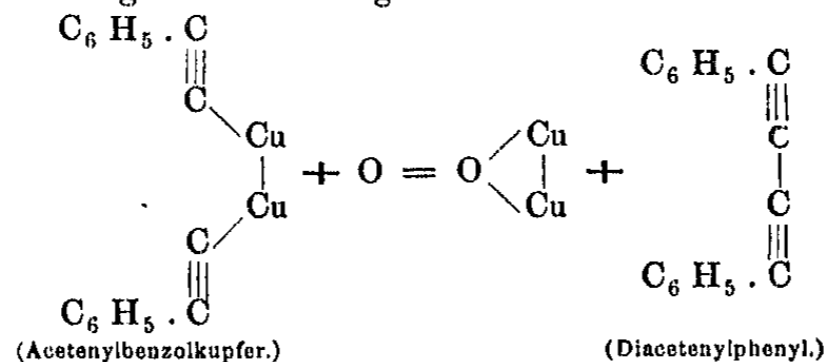
1) Kupferverbindung des Acetenylbenzols.

Beim Vermischen der Lösung von ammoniakalischem Kupferchlorür mit einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung von Acetenyl-

benzol scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, den ich gestützt auf einige Kupferbestimmungen als nach der Formel $(C_6H_5 \cdot C_2)_2 Cu + CuO$ zusammengesetzt ansah. Eine vollständige Analyse dieser Verbindung belehrte mich, daß die Substanz sauerstofffrei ist und derselben die Formel $(C_6H_5 \cdot C_2)_2 Cu_2$ zukömmt.

2) Diacetenylphenyl $C_{16}H_{10}$.

Schüttelt man Acetenylbenzolkupfer mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in starkem Alkohol bei Zutritt von Luft, so löst sich dasselbe vollständig auf; die Lösung enthält aber nicht mehr die unveränderte Kupferverbindung, sondern durch Einwirkung des Sauerstoffs haben sich Kupferoxydul und ein neuer Kohlenwasserstoff gebildet, nach folgender Gleichung:



Dem neuen Kohlenwasserstoffe, der zum Acetenylbenzol in derselben Beziehung steht, wie das Dibenzyl zum Toluol, wird wohl der Name Diacetenylphenyl zukommen. Derselbe scheidet sich in schönen, glänzenden Nadeln aus, wenn man die eben erwähnte alkoholische Lösung mit etwas Wasser verdünnt.

Das Diacetenylphenyl kann durch Umkrystallisiren aus heißem 50 % Alkohol leicht rein in zolllangen, glatten Nadeln erhalten werden. Dieselben schmelzen bei $97^\circ C$ und sind in Alkohol und in Aether leicht löslich. Wasser vermag selbst bei der Siedehitze nur wenig davon aufzulösen.

In einer Bromatmosphäre nimmt der neue Kohlenwasserstoff 4 Moleküle Br ohne Austritt von BrH auf und verwandelt sich dadurch in eine zähe vogelleimartige Masse. Starke Salpetersäure verharzt denselben, während verdünntere Säure ohne Einwirkung ist. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt die Substanz bei gelinder Wärme.

Das Diacetenylphenyl hat die dem Acetenylbenzol zukommende Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, verloren. Wie aus obiger Formel ersichtlich, sind gerade die Wasserstoffatome der Muttersubstanz, welche der Metallsubstitution fähig waren, eliminirt. Dagegen bildet der neue Kohlenwasserstoff eine schön krystallisirende Pikrinsäureverbindung, die bei 108° schmilzt und nach Messungen des Hrn. vom Rath dem rhombischen Systeme angehört. Es gelang mir nicht, das Acetenylbenzol mit Pikrinsäure zu verbinden.

Der hier beschriebene Kohlenwasserstoff ist, so viel mir ersichtlich, die kohlenstoffreichste chemische Verbindung, indem er auf 4,95 % H 95,05 % C enthält, also mehr als manche Kohlensorten.

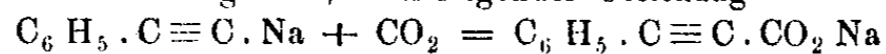
3) Acetenylbenzolatnatrium $C_6H_5 \cdot C_2Na$.

Wird in eine Auflösung von Acetenylbenzol in 10 Vol. wasserfreien Aethers Natrium in dünnen Scheiben gegeben, so scheidet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas und unter Erwärmung ein weißes Pulver ab, das sich bei einem Ueberschusse von Natrium so lange vermehrt, als noch Acetenylbenzol in der Flüssigkeit ist.

Filtrirt man dieses Pulver ab und preßt es zwischen Fließpapier, so erwärmt sich dasselbe bei Zutritt der Luft und verglimmt dann unter Hinterlassung eines schwarzen schwammigen Rückstandes, der aus Kohle und kohlensaurem Natrium besteht. Giebt man dagegen die Masse nach dem Abpressen schnell in Wasser, so zersetzt sich dieselbe in Natron und Acetenylbenzol. Die Bildung und die letzt-erwähnte Zersetzung dieser Substanz lassen dieselbe als ein Natrium-substitutionsproduct des Acetenylbenzols erscheinen, eine Ansicht, welche durch die nachfolgende Reaction bestätigt wird.

4) Synthese der Phenylpropionsäure.

Beim Behandeln der vorher beschriebenen Verbindung mit Kohlensäureanhydrid wird dieselbe mit größter Leichtigkeit in phenylpropionsaures Natrium übergeführt, nach folgender Gleichung



Diese interessante Synthese ist mit ganz geringen Mengen des Acetenylbenzols leicht auszuführen; man hat nur nöthig, in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs Natrium einzutragen und einen mäßigen Strom trockner Kohlensäure durchzuleiten; es entsteht dann ohne Nebenproducte das Natriumsalz der Phenylpropionsäure, aus welchem die Säure sofort in reinem Zustande abgeschieden werden kann.

Ich habe vergeblich versucht, die der Phenylpropionsäure homologe Säure durch Einwirkung von Chloressigsäureäther auf das Acetenylbenzolatnatrium zu erhalten; ebensowenig ist es mir gelungen, die obige Reaction zur Synthese der Propionsäure aus Acetylen, Natrium und Kohlensäureanhydrid auszudehnen.

154. H. E. Roscoe: Ueber Vanadium.

Vanadium bildet drei verschiedene Chloride. Nämlich VCl_4 , VCl_3 , VCl_2 .

Das Tetrachlorid entsteht beim Verbrennen von Vanadium oder

Stickstoffvanadium in Chlor; es ist eine tief rothbraune Flüssigkeit, die bei 154° kocht und beim Destilliren, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, Chlor abgibt. Wasser bildet damit vanadinige Säure, Alkohol und Aether werden heftig angegriffen.

Versuche, das Tetrachlorid mit Brom zu verbinden, führten zu negativem Resultat.

Das Trichlorid, eine feste, dem Chromchlorid ähnliche Verbindung, entsteht beim Erhitzen des Tetrachlorids oder bei langsamer Zersetzung des höheren Chlorids an der Luft. Wasserstoff reducirt das Trichlorid zu VCl_2 , endlich zu Metall.

Das Dichlorid bildet grüne glimmerartige Tafeln, sie setzen sich in Röhren ab, durch die bei höherer Temperatur Tetrachlorid und Wasserstoff geleitet wurde.

Da Stickstoffvanadium selbst bei sehr langem Erhitzen im Wasserstoff nur einen Theil des Stickstoffs abgab, und die Sauerstoffverbindungen so schwer reducirbar sind, wurde das Metall aus dem Chlorid dargestellt. Es muß dies in Platin und bei völligem Abschluß von Sauerstoff vorgenommen werden, da Vanadin leicht Glas angreift und bei höherer Temperatur begierig Sauerstoff absorhirt.

Auf diese Weise wurde Vanadin als grauweißes krystallinisches Pulver erhalten. Dasselbe oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, es zerlegt das Wasser nicht und kann selbst bei starker Rothglühhitze weder geschmolzen noch verflüchtigt werden. Es oxydirt sich beim langsamen Erwärmen zu V_2O , bei schnellem Erhitzen zu V_2O_5 .

Vanadin besitzt das spec. Gewicht 5,5, wird von Salzsäure nicht angegriffen, dagegen gelöst durch heiße Schwefelsäure.

In Chlor erhitzt giebt es Tetrachlorid; beim Erhitzen im Stickstoff Stickstoffvanadium und Pentoxyd im Sauerstoff.

155. J. A. Wanklyn: Ueber die Producte der successiven Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther.

In einer bemerkenswerthen Abhandlung, welche im Jahre 1866 in den Philos. Transact. erschien, beschreiben Frankland und Duppa die Producte, welche sie bei der successiven Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther erhalten haben. Die chemische Geschichte dieser Producte, wie sie von jenen Forschern beschrieben worden ist, ist nichtsdestoweniger vollständig entstellt durch die falsche Annahme, daß Wasserstoff bei Einwirkung des Metalls auf den Aether entwickelt werde.

In Jahre 1840 haben Löwig und Schweitzer gezeigt, daß Kalium aus dem Essigsäureäthyl- und methyläther keinen Wasserstoff

abscheidet. Die Richtigkeit dieser Beobachtung habe ich bestätigt, und durch eine umfangreiche Reihe von Experimenten mit verschiedenen Aethern habe ich gezeigt, dass niemals Wasserstoff ein Product der Einwirkung der Alkalimetalle auf die Aether ist.

Meine Abhandlung, welche diese Untersuchungen enthält, wurde in der letzten Sitzung der British Association zu Norwich gelesen und erschien im Januarheft 1869 von Liebig's Annalen.

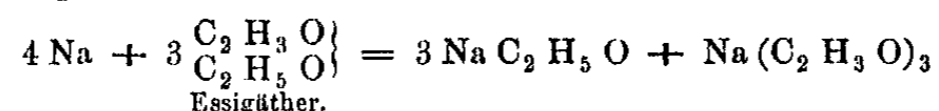
Am Schluss dieser Abhandlung versprach ich die wahre chemische Geschichte der Producte zu liefern, die Frankland und Duppa erhielten.

Aus der Abhandlung von Frankland und Duppa in den Philos. Transact. ersieht man, dass sie die folgenden Producte erhalten haben:

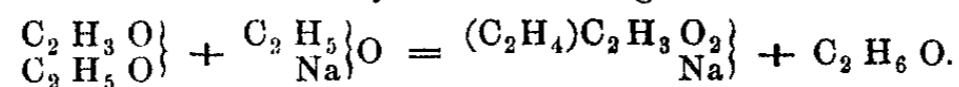
- A. $C_8 H_{14} O_3$
 B. $C_{10} H_{18} O_3$
 Buttersäureäther,
 Capronsäureäther,

beide Aether mit wenig Essigäther und beträchtlichen Mengen von gewöhnlichem Aether. Das schon angedeutete Problem ist daher, wie diese Producte zu deuten sind.

Wie ich schon gezeigt habe, ist die Reaction zwischen Natrium und Essigäther folgende:



Augenscheinlich ist diese Reaction nicht von irgend einer anderen Art einer direkten Einwirkung zwischen Metall und Aether begleitet, aber eine secundäre Reaction zwischen einem Ueberschuss von Essigäther und dem Natriumäthylat findet in folgender Weise statt:



so dass das Acetat von Aethylnatrium und Alkohol die entstehenden Producte sind. Es ist in der That eine Art der Darstellung eines der Salze der neuerdings beschriebenen organometallischen Radikale.

In der That hängt der Grad, bis zu welchem Natriumäthylat, welches bei der direkten Einwirkung von Natrium auf Essigäther entsteht, in Acetat von Aethylnatrium umgewandelt wird, von den genauen Bedingungen des Versuches ab.

Die Producte von Natrium auf Essigäther sind also

- direkt $\left\{ \begin{array}{l} \text{Natriumäthylat,} \\ \text{Natriumtriacetyl,} \end{array} \right.$
 indirekt $\left\{ \begin{array}{l} \text{Essigsäureäthylennatrium,} \\ \text{Alkohol,} \end{array} \right.$

und diese Substanzen zusammen mit dem Ueberschuss des Essigäthers bilden die gelbe, bienenwachsähnliche Masse, wie das Product so

glücklich von Frankland und Duppa in ihrer Abhandlung bezeichnet wird.

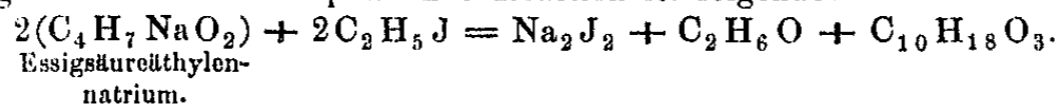
Bei Einwirkung von Jodäthyl auf diese Masse entstehen die folgenden Producte aus deren verschiedenen Bestandtheilen:

Natriumäthylat giebt gewöhnlichen Aether,

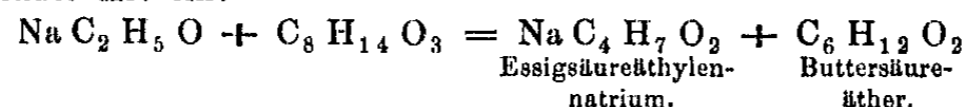
Natriumtriacetyl giebt . . . A. ($C_8 H_{14} O_3$)

Essigsäureäthylennatrium giebt B. ($C_{10} H_{18} O_3$).

Die erste dieser Umsetzungen ist genügend bekannt und bedarf keiner Auseinandersetzung. Die zweite wurde ursprünglich von Geuther beobachtet, welcher $C_8 H_{14} O_3$ aus reinem Natriumtriacetyl und Jodäthyl erhielt. Die dritte ist neuerdings von mir beobachtet worden, im Laufe meiner Untersuchungen über die neue Klasse der organometallischen Körper. Die Reaction ist folgende:



Die Verbindung A = $C_8 H_{14} O_3$ ist ein Oel und hat den hohen Siedepunkt von $195^\circ C$, sie wird in Berührung mit mehr oder weniger Natriumäthylat gebildet und wirkt wiederum auf Natriumäthylat in folgender Art ein:



Diese Reaction ist von Geuther ausgeführt, der schon veröffentlicht hat, daß er aus A = $C_8 H_{14} O_3$ (welches er rein hatte) und Natriumäthylat eine bedeutende Quantität Buttersäureäther erhalten habe.

Bei einer genau parallelen Einwirkung auf B denke ich den Capronsäureäther zu erhalten.



Die Verbindung B. unterscheidet sich von A. nur durch $2 CH_2$ und ist derselben in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich, da sie sich leicht in ein Carbonat und ein Keton beim Behandeln mit Barytwasser spalten läßt.

Man sieht so, daß ich einerseits die Entstehung von Buttersäure- und Capronsäureäther zugebe, dagegen die Bildung der Frankland- und Duppa'schen Körper: Aethylnatriumacetat und Aethyldinatriumacetat bestreite, welche, ebenso wie der von jenen hervorragenden Chemikern erwähnte Wasserstoff, in das Reich der chemischen Mythe gehören.

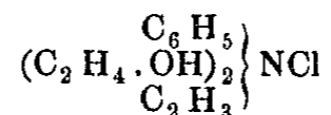
Correspondenzen.

156. Ch. Friedel, aus Heidelberg am 27. Juli.

Da ich genöthigt war, mich auf einige Zeit von Paris zu entfernen, so hatte ich einen competenten Chemiker während meiner Abwesenheit mit der gewöhnlichen Correspondenz betraut. Wie ich eben aus den letzten Nummern der Berichte ersehe, ist diese ganz ausgefallen. Ich beeile mich daher in Ermangelung von etwas Besserem, Ihnen Auszüge der hauptsächlichsten Arbeiten aus den Comptes rendus zu schicken, denn ich fürchte, daß, wenn ich bis zu meiner Zurückkunft nach Paris warte, mein Bericht zum Abdruck in der nächsten Nummer zu spät kommen würde.

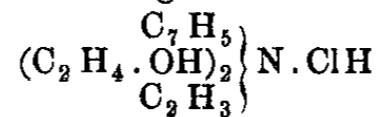
Sitzung der Academie vom 28. Juni 1869.

Hr. Wurtz überreicht die Resultate seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Anilin und Toluidin. Der größte Theil der beobachteten Thatsachen ist schon in den Berichten veröffentlicht, hier nur noch die neuen. Anilin mit Glycolchlorhydrin auf 190—210° erhitzt, giebt eine Flüssigkeit, die vollständig von Platinchlorid gefällt wird und Doppelsalze von wechselnder Zusammensetzung liefert. Es ist indessen ein Platinniederschlag erhalten worden, der durch zweimaliges Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Wiederverzeugung bei der Analyse Zahlen gegeben hat, welche der Formel $(C_{12}H_{18}O_2NCl)_2PtCl_4$ entsprechen. Demnach scheint die Base

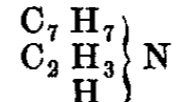


zu sein.

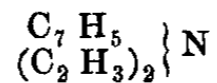
Die Einwirkung von Glycolmonochlorhydrin liefert außer der fluorescirenden Base, von welcher schon die Rede gewesen ist und deren Chlorwasserstoffverbindung der Formel



entspricht, und dem Vinyltoluidin



noch eine dritte Base, welche außer der Toluenylgruppe noch zwei Vinylgruppen enthält



Die Salzsäureverbindung dieser letzteren Base ist mit der fluorescirenden gemengt und kann von derselben durch fraktionirte Fällung

mit Platinchlorid getrennt werden. Die Platinchloridverbindung der Divinylbase ist weniger löslich als die andere und krystallisirt in langen mikroskopischen rothgelben Nadeln. Beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff giebt sie eine farblose Lösung und läßt sich durch Abdampfen in farblosen oder schwach gelblichen Krusten daraus abscheiden. Die Salzsäureverbindung enthält ein Molecül Krystallwasser, welches bei 160° ausgetrieben wird. Bromdämpfen ausgesetzt, absorhirt sie davon fast so viel, als Br_6 entsprechen.

Hr. Graham theilt neue Beobachtungen über die Absorption von Wasserstoff durch Palladium mit. Er giebt dem im Palladium verdichteten Wasserstoff ein um die Hälfte kleineres spec. Gew. als das, welches er früher angenommen hatte, es ist ungefähr 0,8. Er untersuchte die Absorption des Wasserstoffs durch verschiedene Palladiumlegirungen, so von Gold, Platin, Silber etc., und zeigt, dafs innerhalb gewisser Grenzen das Absorptionsvermögen des Palladiums in seinen Legirungen nicht vermindert wird. Die Wismuth- und Kupferlegirung absorbiren keinen Wasserstoff.

Die HH. Berthelot und Richard haben das Licht, welches beim Durchschlagen des Inductionsfunkens durch Gemische von Acetylen und Wasserstoff entsteht, unter verschiedenen Druckverhältnissen spektroskopisch untersucht. Außer den Wasserstoff- und Kohlenstofflinien haben sie bei schwachem Druck zwischen Gelb und Grün eine Menge schmaler, glänzender, gleich weit von einander entfernter und durch schwarze Streifen von einander geschiedener Linien beobachtet. Sie schreiben diese Linien dem Acetylen selbst zu. Bei gewöhnlichem Druck sind diese Linien nicht sichtbar, aber an ihrer Stelle ist das Spektrum continuirlich.

Die Cyanwasserstoffsäure hat das vorige Spektrum gegeben, mit anscheinend dem Stickstoff zugehörigen Erscheinungen, jedoch nichts Charakteristisches für die Säure selbst.

Hr. Hautefeuille hat die Verbindungswärmen des Schwefelwasserstoffs und Selenwasserstoffs gemessen, indem er in dem Calorimeter von Favre und Silbermann auf Schwefel oder Selen Jodwasserstoff wirken liefs.

Die HH. Lieben und Rossi haben den primären normalen Butylalkohol erhalten, indem sie zuvor den Butylaldehyd nach dem Verfahren von Piria und von Limpricht darstellten. Dieser Aldehyd siedet bei 75° und löst sich in 27 Theilen Wasser. Kaustisches Kali verändert ihn. Beim Behandeln dieses Aldehyds mit nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam und sehr verdünnter Schwefelsäure), geht er in Butylalkohol über, der bei 115° siedet, alkoholischen Geruch besitzt, ein Jodur giebt, welches bei 127° siedet, und durch Oxydation Buttersäure liefert. Seine Constitution wird offenbar durch die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ausgedrückt.

Hr. Koch hat verschiedene Derivate des Toluyldiamins studirt, so: Diacetotoluyldiamin, und das bromirte Derivat; das gebromte Acetotoluyldiamin und endlich das Monobromtoluyldiamin. Die beiden letzteren Körper entstehen bei der Einwirkung von Kali auf den vorhergehenden.

Die HH. Ferrouillat und Savigny haben beobachtet, daß das Inulin aus der Dahlia (*Georgina purpurea*) und das aus dem Alant (*Inula Helenium*) nicht dasselbe Acetylderivat geben und also verschieden zu sein scheinen.

Sitzung vom 5. Juli 1869.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben bei Verfolgung des Studiums der isomeren Umlagerungen die Umlagerungswärme der Cyansäure in Cyamelid, des Cyamelids in Cyansäure, und der glasigen arsenigen Säure in die prismatische Säure gemessen. Sie haben die Darlegung ihrer Versuche mit Betrachtungen über die relativen Dichten dieser Körper und über diejenigen des octaëdrischen und des unlöslichen Schwefels begleitet.

Hr. Rosenstiehl hat zur Vervollständigung seiner Untersuchungen über isomere Toluidine die drei Säuren: Amidobenzoësäure, Amidodracylsäure und Anthranilsäure mit Jodwasserstoff bei 180—200° reducirt. Die erstere hat das krystallisirbare Toluidin ohne eine secundäre Reaction gegeben. Die beiden anderen gaben Pseudotoluidin mit gleichzeitiger Bildung von Anilin, Kohlensäure und Methylenwasserstoff.

Die rohe Nitrobenzoësäure giebt bei der Reduction jedesmal Toluidin, Pseudotoluidin und Anilin, woraus hervorgeht, daß sie ein Gemisch von Nitrobenzoësäure und Nitrodracylsäure ist.

Das krystallisirte Nitrotoluol gab bei der Oxydation reine Nitrobenzoësäure. Das flüssige Nitrotoluol liefert Nitrodracylsäure.

Werden die Amidodracylsäure und die Anthranilsäure mit Glaspulver gemischt und schnell erhitzt, so liefern sie Anilin und Pseudotoluidin. Da indessen die Eigenschaften dieser beiden Säuren verschieden sind, so wagt der Verfasser es noch nicht, sich über die Identität der erhaltenen Pseudotoluidine auszusprechen, eine Identität, welche sich schwierig mit den Ansichten in Einklang bringen lassen würde, welche man über die Unterschiede der Constitution der Amidodracylsäure und der Anthranilsäure hat.

Sitzung vom 12. Juli 1869.

Die HH. Isidore Pierre und Puchot haben bei Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Producte der Alkoholgährung der Rübensäfte gefunden, daß außer Aethylaldehyd, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, welche in großer Menge abgeschieden wurden, sie stets

Essigäther erhalten konnten. Sie haben die Dichten des flüssigen und die Tension der Dämpfe des Propylalkohols von 0—98° studirt.

Hr. Chevrier hat die Wirkung des elektrischen Funkens auf den Dampf des Schwefels, der mit verschiedenen Körpern gemischt war, untersucht. Sauerstoff und Schwefeldampf bilden ein wenig explosives Gemisch, das Resultat der Verbindung ist schwefelige Säure. Mit Wasserstoff entsteht mit Leichtigkeit Schwefelwasserstoff. Stickstoff hat nichts gegeben. Die Oxyde des Stickstoffs lieferten schwefelige Säure und Bleikammerkrystalle. Kohlenoxyd und Kohlensäure haben Kohlenoxysulfid gegeben, in dem einen Falle mit Kohlenoxyd, im andern mit schwefliger Säure gemischt.

Sitzung vom 19. Juli 1869.

Hr. Damour beschrieb ein neues Mineral aus der Gruppe der Spinelle, das von Jakobsberg in Nordmarck (Schweden) stammte; es ist dunkel schwarz, besitzt einen lebhaften Glanz, hat das spec. Gew. 4,75, ritzt Glas und zieht Magnetstäbe an. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(\text{Mn O}, \text{Mg O}) (\text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{Mn}_2 \text{O}_3)$. Hr. Damour giebt ihm den Namen Jakobsit.

Die HH. H. St. Claire, Deville und Hautefeuille haben sich die Aufgabe gestellt, die explosiven Eigenschaften des Chlorstickstoffs, mittelst der Wärme, welche im Momente der Entstehung dieses Körpers absorbirt wird, zu messen. Es geschah dies, indem sie die Temperaturerhöhung maßen, welche durch Einwirkung von Chlor auf das Ammoniaksalz erzeugt wird, und die, welche bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf denselben Körper entsteht. Sie haben nach beiden Verfahren übereinstimmende Zahlen erhalten, und im Mittel 38478 Wärmeinheiten für die Verbindungswärme des Chlorstickstoffs gefunden. Sie haben außerdem die Zusammensetzung dieses Körpers, sowie sie von Dulong angegeben wird, bestätigt.

Hr. Schützenberger hat eine neue Säure des Schwefels, welche er hydroschweflige Säure nennt, erhalten, indem er Zink auf eine Schwefeligsäurelösung oder vielmehr auf eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsauren Natrium bei Abschlufs der Luft und Abkühlung des Gemisches wirken ließ. Die so erhaltene Flüssigkeit besitzt ein sehr großes Reductionsvermögen. Beim Hinzufügen zu Kupfersulfat giebt sie sofort einen Niederschlag von reinem Kupferhydrür oder einem Gemenge desselben mit metallischem Kupfer. Wird die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, oder werden die Zinkspähne davon getrennt, so erhitzt sie sich sehr stark und verliert in Folge dessen ihre reducirenden Eigenschaften. Man kann ein bestimmtes Product durch Hinzufügen von Alkohol zu der Lösung isoliren, es entsteht ein Niederschlag, der hauptsächlich aus dem Doppelsulfit besteht. Die klare alkoholische Flüssigkeit wandelt sich in eine aus feinen Nadeln bestehende krystal-

linische Masse um. Diese letzteren wurden mittelst eines Tuches getrennt abgepresst und rasch im Vacuum getrocknet.

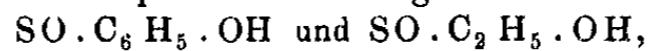
Die Analyse der Krystalle, welche alle die angegebenen Eigenschaften im höhern Mafse besaßen, hat Zahlen gegeben, welche sich denen sehr nähern, die der Formel des Natriumbisulfit entsprechen. Danach und nach den Eigenschaften und überhaupt durch die Abscheidung von Wasser und Schwefel beim Glühen des trocknen Salzes dürfte seine Zusammensetzung



sein.

Der Verfasser betrachtet sie als ein Derivat der schwefligen Säure, entstanden durch Vertretung von O durch H (O = 8; H = 1).

Er hat nicht hervorgehoben, daß schon mehrere analoge organische Verbindungen bekannt sind; so die phenylschweflige Säure von Hrn. Kolbe und Hrn. Otto, und die äthylschweflige Säure von Hrn. Wischin. Diese Körper haben die folgenden Formeln



welche genau der der hydroschwefligen Säure entsprechen.

Die hydroschweflige Säure kann auch durch Einwirkung von elektrolytischem Wasserstoff auf Natriumbisulfit erhalten werden. Die Hydrosulfite sind wenig beständig und die freie hydroschweflige Säure noch weniger; sie zersetzen sich unter Abscheidung von Schwefel in unterschweflige Säure.

Die HH. Troost und Hautefeuille theilen die Resultate mit, die sie beim Messen der Zersetzungswärme der Cyan- und Cyanursäure erhalten haben.

Hr. Béchamp zeigt an, daß er Essigsäure in beträchtlicher Menge erhalten habe, als er Holzgeist mit gehackter frischer Hammelleber und Kreide gähren liefs.

157. O. Meister, aus Zürich am 28. Juli.

In der Sitzung der „chemischen Harmonika“ vom 27. Juli erwähnten die Hrn. Merz und Weith einiger Beobachtungen über das Acetanilid. — Nach neuern Angaben soll reines Acetanilid in Körnern oder Blättchen krystallisiren und bei 101, alias 106,5° schmelzen. Auch die Körner bestehen, wie Hr. Prof. Kennigott den Referenten mittheilte, aus compact verwachsenen, radikal durcheinander gedrunghenen Blättchen. Wird ein solches Präparat mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, so geht schmierige Substanz in Lösung; der Schmelzpunkt steigt auf 112—113° und das Acetanilid krystallisirt nun aus heißem Wasser in farblosen, großen, glänzenden Blättern, wie schon

Gerhardt angegeben hat. Die Blätter bilden rhomboëdrische, sehr dünne, oft halbzoll lange Tafeln, deren Enden meistens unvollständig ausgebildet, gefranzt sind.

Acetanilid aus reinem Anilin (wie es zur Bereitung des Anilinblaus dient) und Eisessig dargestellt, krystallisirt ohne weiteres großblättrig und schmilzt wie das oben erwähnte zwischen 112—113°.

Das Anilid wird durch verdünnte siedende Schwefelsäure unter Bildung von Essigsäure und Anilinsulfat leicht und vollständig zerlegt. Destillation des Anilids mit alkoholischer Kalilauge, Verdampfen des Destillates mit Salzsäure u. s. w. behufs Gewinnung von reinem Anilin, wie sonst empfohlen wurde, können daher umgangen werden.

Versuche, toluidinhaltiges Anilin durch wiederholte partielle Sättigung mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasser zu reinigen, gaben kein genügendes Resultat, obwohl mehr und mehr Toluidin im Rückstand blieb und reineres Anilin überging. — Aehnliche Verhältnisse ergab die Acetylisirung mit Eisessig, indem die Rückstände auch hier progressiv mehr Toluidin, die Destillate reineres, wenn auch nicht toluidinfreies Anilin enthielten.

Um Acetoluid im Acetanilid nachzuweisen, lösten M. u. W. die Acetverbindungen in 4 Theilen Eisessig und vermischten mit ca. 80 Theilen Wasser (siehe Städeler und Arndt, chemisches Centralblatt, 1864, pag. 707), wobei fast alles Acetanilid gelöst bleibt, Toluid dagegen ausfällt und durch erneute Fällung aus möglichst wenig Eisessig oder ein- bis zweimalige Krystallisation aus heissem Wasser hinlänglich rein erhalten wird: 2—3 pCt. Acetoluid im Anilid lassen sich nach diesem Verfahren noch nachweisen. Das Toluid wird am Schmelzpunkt oberhalb 140° und der charakteristisch nadeligen Krystallisation — auch bei der Fällung aus Eisessig — zweifellos erkannt.

Die Hrn. Baltzer und Merz haben aus Kaliumdisulfonaphtalat durch Destillation mit Cyankalium das entsprechende Cyanür erhalten, eine hoch schmelzende, schön weisse Substanz, welche nur wenig von Ligroin, auch von heissem Weingeist nicht leicht gelöst wird und beim Erkalten feinnadlig anschiefst. Durch siedende alkoholische Lauge, ebenso bei 190—200° durch Salzsäure wird das Dicyannaphtalin unter Ammoniakbildung glatt und vollständig acidificirt. Ausser dem erwähnten Cyanür war noch eine andre, durch geringere Löslichkeit und höhern Schmelzpunkt charakterisirte Cyanverbindung in geringen Mengen entstanden.

Baltzer und Merz sind mit der ausführlichen Untersuchung dieser Körper und ihrer Derivate beschäftigt, haben auch Versuche behufs Darstellung von Dicyandiphenyl und Dibenzoësäure aus der Diphenyldisulfosäure in Angriff genommen.

Mittheilungen.

158. P. Griefs: Ueber Abkömmlinge der Uramidbenzoësäure.

Mit dem Namen Uramidbenzoësäure bezeichne ich die Säure $C_8H_8N_2O_3$, welche ich zuerst durch Einwirkung von Mineralsäure auf die basische Verbindung $C_{20}H_{30}N_4O_8$ (aus Cyan und alkoholischer Amidbenzoësäure) erhielt und welche, wie ich neuerdings gezeigt habe, auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Amidbenzoësäure entsteht. Diese Säure ist ausgezeichnet durch die große Anzahl von Abkömmlingen, welche sie zu liefern fähig ist und von denen ich einige in dem Nachfolgenden etwas näher charakterisiren möchte.

Trägt man die vom Krystallwasser befreite Uramidbenzoësäure nach und nach in kalte, sehr starke Salpetersäure ein, so wird sie mit Leichtigkeit und ohne Gasentwicklung gelöst. Ueberläßt man die Lösung einige Zeit sich selbst und gießt man dieselbe hernach in eine große Menge kaltes Wasser, so entsteht ein reichlicher gelblich weißer krystallinischer Niederschlag, bestehend aus einer neuen Säure, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_6N_4O_7$ entspricht und welche sich demnach als Dinitro-uramidbenzoësäure betrachten läßt: $C_8H_6N_4O_7 = C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$. Diese Säure ist in Alkohol und besonders in Aether schon in der Kälte leicht löslich und krystallisirt daraus in gelblich weißen Nadeln. Beim Vermischen ihrer kalten ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat schlägt sich ein hellgelbes amorphes Silbersalz nieder, welches nach der Formel $C_8H_4Ag_2(NO_2)_2N_2O_3$ zusammengesetzt ist.

Die Dinitro-uramidbenzoësäure ist eine sehr veränderliche Säure und erleidet unter dem Einflusse von verschiedenen Reagentien mannigfache und interessante Umsetzungen, von denen hier nur eine etwas genauer erörtert werden soll.

Wird die Dinitro-uramidbenzoësäure mit vielem Wasser gelinde erwärmt, so wird sie, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden, gelöst; erhitzt man aber die Lösung bis zum Kochen, so zerfällt sie unter Gasentwicklung und Bildung von zwei neuen Säuren. Die eine dieser Säuren ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich deshalb sofort nach ihrer Bildung fast vollständig ab; die andere dagegen bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Nach beendigter Zersetzung läßt man erkalten und trennt beide Säuren durch Filtration.

Um die erstere, die in Wasser sehr schwer lösliche Säure, rein zu erhalten, genügt es, sie einige Male aus kochendem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, umzukrystallisiren. Man erhält sie so in bündelförmig vereinigten, gelbrothen, glänzenden, schmalen Blättchen. Aus kochendem Wasser ausgeschieden, haben die Krystalle

eine mehr nadelförmige Gestalt. Beim gelinden Erhitzen sublimirt die Säure, ohne vorher zu schmelzen, in glänzenden rhombischen Blättchen; bei höherer Temperatur tritt Schmelzung und nachherige Zersetzung ein. Die Analyse dieser Säure gab Zahlen, welche mit der Formel $C_7H_6N_2O_4$ übereinstimmen.

Um die zweite, bei der in Rede stehenden Reaction sich bildende Säure rein zu erhalten, wird die von der vorerwähnten Säure abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet dicke gelbe Nadeln oder Säulen, welche sehr leicht in heißem und ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich sind. Von Alkohol und Aether werden die Krystalle schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen. Beim Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich hernach unter Verpuffung und Bildung eines gelben Rauches.

Die Analyse dieser Säure hat das unerwartete Resultat ergeben, daß dieselbe isomer ist mit der vorhergehend erwähnten Säure und daß ihr also ebenfalls die Formel $C_7H_6N_2O_4$ zukommt.

Folgende Gleichung versinnlicht die Bildung dieser isomeren Säuren:



Ob übrigens die Gase, welche bei der Zersetzung entweichen, wirklich, wie diese Gleichung voraussetzt, aus Kohlensäure und Stickoxydul bestehen, habe ich noch nicht versuchlich festgestellt.

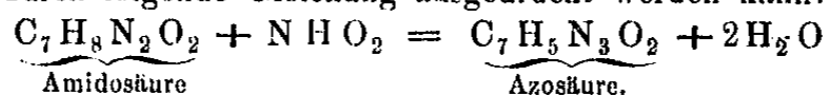
Die Isomerie dieser beiden neuen Säuren erstreckt sich natürlich auch auf deren Salze. Das Bariumsalz der schwer löslichen Säure z. B. krystallisirt in großen gelbrothen, oft sehr gut ausgebildeten Säulen oder Prismen, die sich schwer in heißem und sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Zwischen Fließpapier getrocknet ist dasselbe nach der Formel $C_7H_5BaN_2O_4 + H_2O$ zusammengesetzt. Das Molekül Wasser wird erst bei ungefähr 190^0 vollständig ausgetrieben. Das Bariumsalz der in Wasser leicht löslichen Säure dagegen bildet selbst in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die im lufttrockenen Zustande nach folgender Formel: $C_7H_5BaN_2O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt sind.

Die Isomerie dieser beiden Säuren wird ferner auch noch in deren Derivaten erhalten. Werden dieselben mit Zinn und Salzsäure behandelt, so werden sie beide reducirt. Die in Wasser schwer lösliche Säure liefert dabei eine Amidosäure, welche in undeutlichen, schwach gelblich gefärbten Blättchen krystallisirt. Die aus der in Wasser leicht löslichen Säure entstehende Amidosäure dagegen krystallisirt in langen Nadeln. Beide Amidosäuren werden in heißem Wasser in beträchtlicher Menge gelöst, scheiden sich aber beim Erkalten zum größten

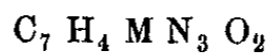
Theile wieder aus. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, färben sie sich beide rasch röthlich. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $C_7H_8N_2O_2$ und ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt: $C_7H_6N_2O_4 + 6H = C_7H_8N_2O_2 + 2H_2O$.

Es scheint mir diese Gleichung den Beweis zu liefern, daß die beiden isomeren Säuren $C_7H_6N_2O_4$, was immerhin auch deren nähere Constitution sein mag, als Mono-Nitroverbindungen ($C_7H_6N(NO_2)O_2$) betrachtet werden müssen. Es verdient auch noch bemerkt zu werden, daß die Formel $C_7H_8N_2O_2$, welche den beiden isomeren Amidosäuren zukommt, dieselbe ist wie diejenige der Diamidobenzoësäure. Daß aber diese neuen Amidosäuren mit der Diamidobenzoësäure außerdem nichts gemein haben, davon habe ich mich durch vergleichende Versuche überzeugt. Interessant ist das Verhalten der neuen isomeren Amidosäuren gegen salpetrige Säure. Versetzt man nämlich die salzsauren Verbindungen derselben in nicht zu verdünnter Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so werden sofort neue Azosäuren krystallinisch ausgeschieden.

Die Azosäure, welche auf diese Weise aus der, der schwer löslichen Nitrosäure entsprechenden Amidosäure entsteht, krystallisirt in kurzen weißen Nadeln, die sehr schwer in heißem und nur spurenweise in kaltem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt sie, wobei ein kleiner Theil sublimirt, und zersetzt sich hernach. Die aus der zweiten Amidosäure (der leicht löslichen Nitrosäure entsprechend) erhaltene Azosäure krystallisirt in langen, haarfeinen, seideglänzenden Nadeln, welche beim Trocknen filzartig zusammenschrumpfen und von kochendem Wasser etwas leichter aufgenommen werden, als die vorher erwähnte Säure. Beide Säuren enthalten Krystallwasser, welches bei 100^0 vollständig entweicht. Bei dieser Temperatur getrocknet entspricht deren Zusammensetzung der Formel $C_7H_5N_3O_2$, wonach ihre Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Beide isomeren Azosäuren sind sehr starke Säuren. Die Salze derselben sind in der Regel gut krystallisirt und nach der allgemeinen Formel

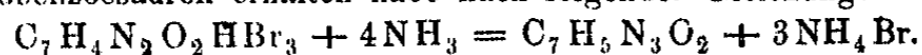


zusammengesetzt.

Besonders bemerkenswerth ist noch die große Beständigkeit dieser Säure; rauchende Salpetersäure z. B. scheint selbst in der Wärme keine Einwirkung darauf zu haben.

Schließlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß bereits 3 Verbindungen von der Formel $C_7H_5N_3O_2$ bekannt sind. Es sind dieses die von mir als Diazobenzoësäureimid, Diazodracylsäureimid und Diazosalylsäureimid bezeichneten Körper, welche ich

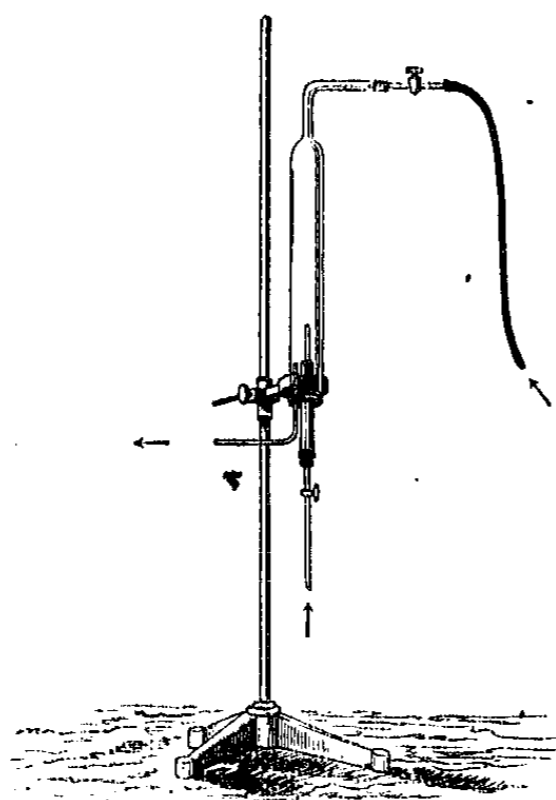
durch Einwirkung von Ammoniak auf die Perbromide der bezüglichen Diazobenzoësäuren erhalten habe nach folgender Gleichung:



Diese letzteren Körper können zwar ebenfalls mit Metallen salzartige Verbindungen bilden, allein in den meisten anderen Beziehungen, so namentlich was ihre Umsetzungen anbelangt, sind sie von den vorher erwähnten isomeren Säuren durchaus verschieden und besitzen deshalb sicher eine ganz andere Constitution.

159. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche. Zur Illustration der Verbrennungserscheinungen.

Im Anschluss an die Beschreibung der eleganten Vorrichtung für die Anstellung von Verbrennungsversuchen, welche Hr. Kekulé der Gesellschaft mitgeteilt hat, sei es mir gestattet, in zwei Worten des einfachen Apparates zu gedenken, dessen ich mich in meinen Vorlesungen seit vielen Jahren für diesen Zweck bediene. Die nebenstehende, von Hrn. Dr. Bannow ausgeführte Zeichnung bedarf nur weniger Erläuterungen.



Ein 4 bis 5 Centimeter weiter und 30 bis 40 Centimeter hoher Glaszylinder ist zu einer engen Röhre ausgezogen, welche rechtwinklig umgebogen ist. Die untere Mündung des Cylinders ist mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, welcher eine mittelweite, in den Cylinder hineinragende und unter dem Pfropfen sich fortsetzende Glasröhre umfängt. In diesem Kautschukpfropfen sitzt außerdem ein rechtwinklig gebogenes Abzugsrohr, welches ebenfalls in den Cylinder hineinragt. Endlich ist ein kleiner aus Platinblech gebildeter Cylinder in die Mündung

einer mit Glashahn versehenen Gasleitungsröhre eingeschmolzen worden. Auf diese Weise hat man sich einen geeigneten Brenner verschafft und braucht nicht mehr zu fürchten, daß die Mündung der Röhre bei der hohen, während der Verbrennung eintretenden Temperatur

peratur zusammenschmelze. Die Brennröhre steckt in einem Kork, welcher genau in die den Kautschukpfropfen durchsetzende weitere Röhre einpaßt.

Die Art des Experimentirens ergibt sich von selbst. Wir wollen den einfachsten Fall annehmen: Sauerstoff soll in Leuchtgas verbrannt werden. Zu dem Ende wird die obere Mündung des Glaszylinders an welche man der besseren Regulirung des Gasstroms halber einen Glashahn angesetzt hat, mit der Gasleitung in Verbindung gesetzt. Nach einigen Augenblicken ist die Luft ausgetrieben und der niedergehende Gasstrom kann an der unteren Mündung der weiten Glasröhre sowohl als auch der rechtwinklig gebogenen Abzugsröhre entzündet werden. Wir haben nunmehr nur noch die Sauerstoffflamme zu entzünden. Zu dem Ende ist die Brennröhre durch einen Kautschukschlauch mit der Sauerstoffgasleitung in Verbindung gesetzt und das Ausströmen des Gases aus dem Platinbrenner durch Handhabung des kleinen Glashahns in geeigneter Weise regulirt. Man beurtheilt die Stärke des Stromes mit Leichtigkeit, wenn man das austretende Gas in eine Flamme blasen läßt. Wird jetzt die Brennröhre durch die weitere Röhre, an deren Mündung noch immer die Leuchtgasflamme brennt, in den Cylinder geschoben, so entzündet sich der Sauerstoff beim Durchpassiren durch die Flamme und brennt ruhig in dem Cylinder fort, während die an der Mündung brennende Flamme durch den eingedrückten Kork erlischt. Nun wird auch die an der Ausflußöffnung brennende Flamme ausgeblasen und ein Kautschukschlauch angesetzt. Derselbe dient der gebildeten Kohlensäure sowie dem überschüssigen Leuchtgas zur Abfuhr. Das Wasser sammelt sich bei länger fortgesetztem Versuche als eine Flüssigkeitsschicht auf dem Kautschukpfropfen, welche man ablassen kann, indem man das Abflußrohr ein wenig senkt.

Auf dieselbe Weise kann man Sauerstoff in Wasserstoff und Ammoniak oder Chlor in Leuchtgas, Wasserstoff und Ammoniak u. s. w. verbrennen.

Bei der Verbrennung des Sauerstoffs im Leuchtgas bilden sich bekanntlich reichliche Mengen von Acetylen. Hr. Herbert Mac Leod,^{*)} der mir bei der Anordnung des beschriebenen Versuches dankenswerthe Hülfe geleistet hat, bedient sich mit Vortheil einer ähnlichen Vorrichtung, um große Mengen von Acetylenkupfer darzustellen. Für diesen Zweck gehen sowohl das eintretende Leuchtgas als auch die austretenden Verbrennungsproducte durch eine Waschflasche, welche ammoniakalisches Kupferchlorür enthält. Der sparsame rothe Niederschlag in der ersten Waschflasche zeigt die Gegenwart kleiner Mengen von Acetylen in dem Leuchtgas, die starke

^{*)} Herbert Mac Leod, Chem. Qu. J. [2] IV 151.

Fällung in der zweiten die reichliche Bildung des Gases bei der Verbrennung.

Noch sei es mir bei dieser Gelegenheit vergönnt, auf einen schon früher beschriebenen Versuch zurückzukommen. Ich hatte gefunden, daß man leicht eine elegante Ammoniakflamme erhalten kann, wenn man einen Strom Sauerstoffgas durch eine Flasche leitet, in welcher starke Ammoniakflüssigkeit im Sieden erhalten wird. *) Bei geeignet gewählter Flasche und ziemlich raschem Sauerstoffstrom brennt die Flamme ruhig an der Mündung des Gefäßes. Hr. Heintz **) hat darauf aufmerksam gemacht, daß dieser Versuch nicht ohne Gefahr ist, indem sich unter ungünstigen Verhältnissen in dem Halse der Flasche ein explosives Gasgemenge bilden kann, und er schlägt deshalb vor, den Sauerstoffstrom nicht in, sondern über der siedenden Flüssigkeit münden zu lassen. So wenig nun auch wohl, vorausgesetzt, daß man eine Flasche mit kurzem Halse und weiter Mündung gebraucht, von einem Zurückschlagen der Flamme in den nahezu mit Ammoniakflüssigkeit erfüllten Kolben zu fürchten sein dürfte, so bedingt doch der von Hrn. Heintz gemachte Vorschlag, unbedeutend wie er auf den ersten Blick erscheint, eine sehr wesentliche Verbesserung des Versuches. Der Versuch gelingt am besten, wenn man starke Ammoniakflüssigkeit in einer kurzhalsigen, weitmündigen Halbliterflasche welche davon bis zu zwei Dritteln der Bauchhöhe erfüllt ist, gelinde erhitzt und alsdann aus einer fein ausgezogenen Röhrenspitze den Sauerstoffstrom in den gaserfüllten Theil des Ballons eintreten läßt. Nähert man jetzt der Mündung eine brennende Kerze, so schlägt die Flamme alsbald in den Ballon nieder und entzündet das den Sauerstoffstrom umgebende Ammoniak. Indem man nun das Gasleitungsrohr langsam herauszieht, verlängert sich die Anfangs kugelförmige Flamme und schwebt allmählich als gelbe Feuerhose über der Flüssigkeit, deren Oberfläche, von der abwärts gerichteten Spitze der Flamme getroffen, im lebhaften Sieden erhalten wird. Oft gelingt es, die Sauerstoffröhre aus dem Ballon vollständig herauszuziehen; die Flamme trennt sich alsdann von der Mündung derselben und tanzt als falbes Irrlicht auf der Oberfläche des Ammoniaks.

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV 285.

**) Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXX 102.

160. A. W. Hofmann und Charles Girard: Ueber die chemische Natur des Anilingrüns.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Die Fabrikation der Anilinfarben, obwohl noch so neuen Ursprungs, hat sich gleichwohl schon nach so mannichfaltigen Richtungen verzweigt, daß die Wissenschaft nur mühsam und aus der Ferne allen den zahlreichen Entdeckungen folgt, welche sich auf diesem großen Industrie-Gebiete alltäglich vollenden. Wenn es den Untersuchungen der Chemiker bisher gelungen war, Schritt für Schritt Zusammensetzung und Bildungsweise des Anilinroths und seiner blauen und violetten Abkömmlinge aufzuklären, so hatte man sich bis jetzt vergeblich bemüht, auch die Natur der prachtvollen grünen Farbstoffe zu ermitteln, mit denen die Reihe der aus der Steinkohle abstammenden tinctorialen Körper durch die Ausdauer und den Erfindungsgeist der Fabrikanten in letzter Zeit bereichert worden ist.

Wir haben uns im Laufe des verflossenen Jahres vielfach mit dem grünen Farbstoffe beschäftigt, welcher in dem Handel unter dem Namen Jodgrün geht und dessen industrielle Verwerthung schnell einen außerordentlichen Aufschwung genommen hat. Wir wollen heute der Gesellschaft etwas ausführlicher die Ergebnisse mittheilen, zu denen uns die Untersuchung dieses merkwürdigen Körpers geführt hat.

Der mit dem Namen Jodgrün (*vert à l'iode*) bezeichnete Farbkörper entsteht als Nebenproduct in der Fabrikation der durch Methylierung und Aethylierung aus dem Rosanilin gebildeten violetten Farbstoffe, welche der Eine*) von uns vor etwa sechs Jahren in die Industrie eingeführt hat. Es ist zumal bei der Darstellung des Methylviolett, daß das Jodgrün gebildet wird. Die erste Beobachtung des Jodgrüns geht bis zur Entdeckung der methylieren Violette zurück, allein sie beschränkte sich damals auf die Wahrnehmung der grünen Umrandung, mit welcher sich ein violetter Fleck umzieht, wenn man einen Tropfen des Rohproductes der Wechselwirkung zwischen Jodmethyl und Rosanilin auf Fließpapier fallen läßt. Alle Versuche, diesen grünen Farbstoff zu isoliren, sind fruchtlos geblieben, so lange man im kleinen Maßstabe arbeitete, und es war wiederum der Industrie, die schon so oft den Fortschritt der Wissenschaft beschleunigt hat, vorbehalten, eine genauere Kenntniß des neuen Körpers anzubahnen, indem es ihr gelang, zunächst das Grün von dem Violett zu trennen, dann aber die Bedingungen seiner Bildung soweit zu ermitteln, daß man an seine Verwerthung in der Färberei denken konnte. Schon im Laufe des Jahres 1866 war das Jodgrün Gegenstand einer regelmäßigen Fabrikation im Großen geworden, welche seitdem eine außerordentliche Ausdehnung gewonnen hat.

*) Hofmann, Proc. of the R. Soc. Vol. XIII. p. 13.

Fabrikation des Jodgrüns.

Zum bessern Verständniß des Folgenden wird es zweckmässig sein, einige Worte über die Fabrikation des Jodgrüns voranzuschicken.

Die Agentien, welche in der Regel in Anwendung kommen, sind Rosanilin-Acetat, Jodmethyl und Methylalkohol, sämmtlich im Zustande völliger Reinheit. Die Mischungsverhältnisse wechseln innerhalb beträchtlicher Grenzen. Die folgenden liefern ein befriedigendes Resultat:

1 Th. Rosanilin-Acetat,
2 Th. Jodmethyl,
2 Th. Methylalkohol.

Man kann das Jodmethyl durch eine äquivalente Menge Brommethyl (1.3 Th.) ersetzen; in der Fabrikation giebt man aber dem Jodmethyl den Vorzug.*)

Die Reaction erfolgt in grossen Autoclaven von emaillirtem Schmiede- oder Gussseisen, welche einem Druck von 25 Atmosphären zu widerstehen im Stande sind. Diese Apparate sind von einer Wärmehülle umgeben, in welcher 8 bis 10 Stunden lang ein Strom siedenden Wassers circulirt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Operation beendet und man läßt den Autoclaven erkalten. Derselbe enthält nunmehr in Methylalkohol gelöst ein Gemenge violetter und grüner Farbstoffe, ausserdem hat sich in beträchtlicher Menge Essigsäure-Methyläther und endlich Methyläther selbst gebildet, welcher beim Oeffnen des Autoclaven mit Gewalt ausströmt. Nachdem die flüchtigen Producte durch Destillation entfernt sind, benutzt man die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen gebildeten Farbstoffe im Wasser, um sie von einander zu scheiden.

Zu dem Ende wird der in dem Autoclaven zurückgebliebene Färberei in eine grosse Menge siedenden Wassers gegossen. Das Grün löst sich vollständig, die violetten Farbstoffe bleiben ungelöst,

*) Wenn man die niedrigen Preise bedenkt, auf welche das Brom durch die grossartige Bromfabrikation aus den Stafsfurter Abraumsalzen herabgesunken ist, wenn man ferner das kleinere Aequivalent des Broms in Erwägung zieht, so ist es befremdlich, daß die Industrie noch keine grösseren Anstrengungen gemacht hat, das Jod in der Farbenfabrikation durch das Brom zu ersetzen. Unter diesen Umständen verdienen einige Erfahrungen Beachtung, welche wir im Laufe unserer Untersuchungen zu machen Gelegenheit gehabt haben. Die Hauptschwierigkeit bei der Handhabung des Brommethyls und Bromäthyls liegt offenbar in den niedrigen Siedepunkten beider Verbindungen (13° und 40°), welche grosse Verluste herbeiführen. Man kann diese Schwierigkeit sehr einfach umgehen, wenn man das so leicht darstellbare Bromamyl, von dem wohlgelegenen Siedepunkte 120°, beziehungsweise mit Methyl- und Aethylalkohol auf die zu methylirenden und äthylirenden Basen in den Autoclaven bringt. In einer ersten Phase der Reaction entsteht unter Rückbildung von Amylalkohol Brommethyl und Bromäthyl

$$C_5H_{11}Br + CH_3HO = C_5H_{11}HO + CH_3Br,$$

welche die Methylirung und Aethylirung fast ebenso gut besorgen, als reines Brommethyl und Bromäthyl.

mit Ausnahme einer kleinen Quantität, welche durch die während der Reaction in Freiheit gesetzte Säure in Lösung geht. Das unlösliche Violet wird durch Filtration getrennt. Um die kleine Menge gelösten Violets niederzuschlagen, fügt man zu der Flüssigkeit Kochsalz, indem man gleichzeitig die freie Säure durch Natriumcarbonat abstumpft. Um in der tiefgefärbten Flüssigkeit den Sättigungspunkt zu erkennen, filtrirt man von Zeit zu Zeit eine Probe ab, und taucht statt des Lakmusstreifens einen dünnen Seidestrang in die Lösung; sobald derselbe eine rein grüne Farbe annimmt, ohne alle Beimischung von Violet oder Blau, hört man mit dem Zusatz von Natriumcarbonat auf: die Fällung des Violets ist vollendet.

Die vollkommen erkaltete Flüssigkeit geht zur Abscheidung des zuletzt gefällten Violets nochmals durch ein Sandfilter und wird alsdann durch eine kaltgesättigte Lösung von Picrinsäure in Wasser gefällt. Da das Picrat des Grüns in Wasser nur wenig löslich ist, so wird es auf einem Filter gesammelt, flüchtig mit Wasser gewaschen und nach dem Abdampfen als Färberei (*pâte*) in den Handel gebracht. Die in dem beschriebenen Processe als Nebenproducte erhaltenen violetten Körper sind begreiflich nicht verloren. Man verwandelt sie, da sie als Jodide fallen, durch Behandlung mit Natriumhydrat in die entsprechenden Basen, welche von Neuem unter geeigneten Bedingungen mit Jodmethyl behandelt werden, um weitere Mengen von Jodgrün zu liefern.

Darstellung des krystallisirten Jodgrüns.

Um das Jodgrün im krystallisirten Zustande zu erhalten, bedarf es nur einer leichten Modification des beschriebenen Ganges. Zunächst wird man das gefärbte Reactionsproduct in eine weit geringere Menge siedenden Wassers eingießen, dann aber nach dem Zusatze des Kochsalzes die Flüssigkeit mit einer größeren Menge von Natriumcarbonat versetzen, um der vollständigen Ausfällung der violetten Materien sicher zu sein, selbst auf die Gefahr hin, eine kleine Menge des grünen Farbstoffs, welcher durch einen Ueberschuß von Natriumcarbonat, zumal beim Sieden, leicht verändert wird, zu opfern. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten in beträchtlicher Menge Krystalle von Jodgrün ab, welche ein- oder zweimal mit kaltem Wasser gewaschen werden, um kleine Mengen von anhängendem Kochsalz zu trennen. Man trocknet die Krystalle schließlic bei gewöhnlicher Temperatur.

Um die so gewonnenen Krystalle in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, wurden sie in warmem absoluten Alkohol gelöst, und die Lösung nach dem Filtriren in einen großen Ueberschuß völlig trocknen Aethers gegossen; es entstand ein glänzender krystallinischer Niederschlag, welchen man auf einem Filter sammelte, mit kaltem Aether wusch und nach dem Verdunsten des

Aethers über Schwefelsäure trocknete. Der krystallinische Niederschlag ward schliesslich in warmem Alkohol gelöst, beim Erkalten schieden sich prächtige Prismen des chemisch reinen Jodgrüns ab. Diese Krystalle, welche den eigenthümlichen Metallglanz der Flügeldecke der Cantharide zeigen, sind das Jodid der Base.

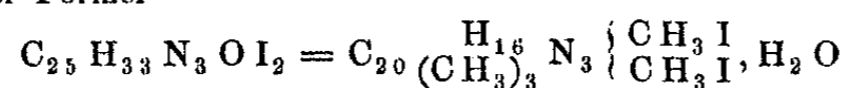
Bei einer anderen Darstellung war die Abscheidung des Violets mittelst Kochsalz und Natriumcarbonat minder glücklich von Statten gegangen. Man fand es zweckmässig, die aus der mit Kochsalz und Natriumcarbonat versetzten Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle in absolutem Alkohol zu lösen und mit trockenem Aether zu fällen, diese Behandlung mit Alkohol und Aether zu wiederholen, die letzte Aetherfällung in heissem Wasser zu lösen und die aus dem Wasser abgeschiedenen Krystalle schliesslich aus warmem Alkohol umzukrystallisiren.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass wir auch bisweilen die Lösungen des Grüns, wie man sie nach Behandlung der Rohlauge mit Kochsalz und Natriumcarbonat erhält, direct mit Jodkalium gefällt haben. Das Grün, welches in concentrirter Jodkaliumlösung nahezu unlöslich ist, fällt alsbald in flimmernden Krystallen aus, welche nach den oben angeführten Methoden weiter gereinigt werden.

Sämmtliche auf den angegebenen Wegen erhaltenen Präparate, mehrere Tage lang über Schwefelsäure getrocknet, zeigten bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung.

Die beschriebenen Reinigungsmethoden sind zeitraubend und kostspielig, sie waren indessen, um zuverlässige analytische Resultate zu erhalten, nothwendig, da einerseits dem Grün hartnäckig eine kleine Menge des mit ihm gebildeten Violets anhängt, andererseits das Grün selbst, wie sogleich weiter unten gezeigt werden soll, mit Leichtigkeit wieder in Violet übergeht.

Zusammensetzung der Jodverbindung. — Zahlreiche Analysen, welche wir mit Präparaten von verschiedener Darstellung ausgeführt haben, zeigen, dass das über Schwefelsäure getrocknete Anilingrün nach der Formel

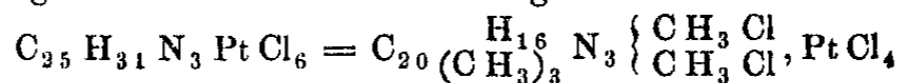


zusammengesetzt ist.

Lässt man das schwefelsäure-trockene Salz etwa zweimal vierundzwanzig Stunden im luftleeren Raume liegen, so erleidet es einen Gewichtsverlust, welcher 1 Mol. Wasser entspricht. Dass das zurückbleibende Salz die wasserfreie Verbindung ist, wurde überdies durch die Analyse festgestellt. Uebrigens möge schon hier bemerkt werden, dass es nicht leicht ist, die wasserfreie Jodverbindung im reinen Zustande zu erhalten. Das Gewicht der Verbindung wird in vacuo nicht constant. Nachdem 1 Mol. Wasser ziemlich rasch entwichen ist,

nimmt das Gewicht des Körpers wochenlang Milligramm um Milligramm im luftleeren Raume ab, indem eine langsame Zersetzung eintritt. Dieser Umstand hat bei der Untersuchung viele Schmerzen verursacht.

Platinsalz. — Die Zusammensetzung der Jodverbindung ist durch die Analyse mehrerer anderer Salze controlirt worden. Behandelt man die wässrige Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen mit Chlorsilber, so entsteht unter Ausscheidung von Jodsilber das entsprechende Chlorid. Alle Versuche, dasselbe im krystallisirten Zustande zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Das Chlorid trocknet in vacuo über Schwefelsäure zu einer grünen, durchsichtigen, spröden, glasartigen Masse ein. Die Lösung desselben liefert mit Platinchlorid einen braunen, nicht krystallinischen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag, welcher im leeren Raume getrocknet die Zusammensetzung

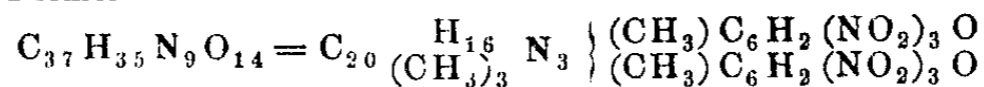


besitzt.

Picrat. — Eine der schönsten und beständigsten Verbindungen, welche dieser Reihe angehören, ist das picrinsaure Salz. Es wurde bereits oben erwähnt, daß die Industrie mit der ihr eigenthümlichen Spürkraft sehr bald auf die Picrinsäure als Fällungsmittel für das Jodgrün gefallen ist und daß in der That ein nicht unbeträchtlicher Theil des im Handel vorkommenden Farbstoffs die picrinsaure Verbindung darstellt.

Versetzt man eine wässrige Lösung der Jodverbindung mit einer wässrigen Picrinsäurelösung, so entsteht alsbald eine dunkelgrüne, scheinbar amorphe Fällung, die in Wasser fast absolut unlöslich ist. Nach dem Auswaschen ist keine Spur von Jod in dem Niederschlage zurückgeblieben. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag krystallinisch, aber erst beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in dem das Salz außerordentlich schwer löslich ist, zeigt sich dieser Körper in seiner ganzen Schönheit. Beim langsamen Erkalten der Lösung setzen sich wohlausgebildete Prismen ab, gelbgrün im durchfallenden Lichte, wie frisch angeätztes Kupfer im reflectirten Lichte glänzend. Das Salz ist wasserfrei und kann ohne die geringste Veränderung bei 100° getrocknet werden.

Seine Zusammensetzung entspricht der des Jodids und wird durch die Formel



ausgedrückt.

Auch das *essigsäure* und *salpetersäure Salz* des Grüns sind auf weiter unten anzugebenden Wegen erhalten worden. Das erstere kry-

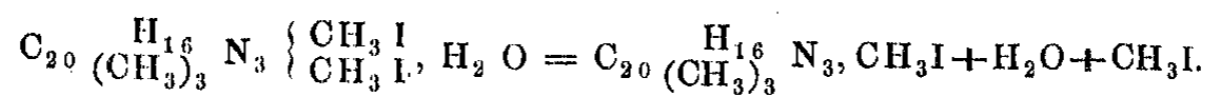
stallisirt in feinen Nadeln, letzteres in Prismen. Noch verdient schließlich eine außerordentlich schön krystallisirende und durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Doppelverbindung des *Jodids mit Jodzink* erwähnt zu werden, welche durch Fällung der Jodverbindung mit Zinkacetat oder Zinksulfat entsteht. Sie krystallisirt aus heißem Wasser in Prismen. Die trockne Substanz wird bei 100° nicht zersetzt. Die Analyse dieses Salzes ist noch nicht zu einem befriedigenden Abschluss gekommen. Die durch Tanninlösung gefällte Verbindung haben wir gar nicht zu analysiren versucht.

Wenn die zahlreichen Analysen, die wir von dem Jodhydrat, von dem Platinsalze und dem Picrat ausgeführt haben, über die Zusammensetzung des Jodgrüns und seiner Abkömmlinge erhebliche Zweifel nicht wohl lassen können, so hat doch das Studium der Umwandlungen, welche dieser Farbstoff erleidet, weitere willkommene Belege für die Richtigkeit der aufgestellten Formeln geliefert.

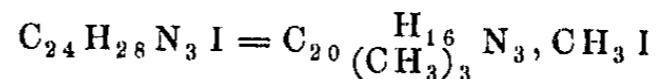
Umwandlungen des Jodgrüns. Es wurde bereits erwähnt, daß das jodwasserstoffsäure Salz im luftleeren Raume kein constantes Gewicht annimmt. Werden Krystalle, welche einige Monate im luftleeren Raume gestanden haben, mit Wasser übergossen, so färbt sich dasselbe schön grün; übergießt man sie dagegen mit Alkohol, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blaue Farbe an. Entfernt man die grüne wässrige Lösung von den ungelöst gebliebenen Krystallen, so lösen sich diese letzteren nunmehr in Alkohol mit schön violetter Farbe. Diese Umbildung in Violet erfolgt weit vollständiger und schon in einigen Stunden, wenn man die Krystalle des Jodhydrats der Temperatur des siedenden Wasser aussetzt; sie ist augenblicklich bei einer Temperatur von 130—150°. In siedendem Anilin z. B. löst sich das grüne Jodhydrat mit prachtvoll violetter Farbe.

Der Uebergang von Grün in Violet ist mit einem sehr beträchtlichen Gewichtsverlust verbunden. Als die schwefelsäure-trockenen Krystalle, um die Natur dieses Verlustes zu ermitteln, in einem Destillirapparate erhitzt wurden, verdichtete sich zunächst etwas Wasser, alsdann destillirten farblose, das Licht stark brechende Oeltropfen, welche in Wasser untersauken und an ihren Eigenschaften als Jodmethyl erkannt wurden. Um jeden Zweifel zu beseitigen, wurde das Destillat mit alkoholischem Ammoniak vermischet. Beim Abdampfen bildeten sich die charakteristischen Krystalle von Tetramethylammoniumjodid.

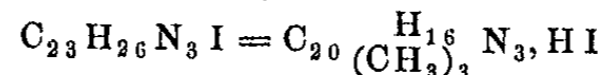
Die Ermittlung des Gewichtsverlustes zeigt, daß sich bei andauernder Einwirkung der Wärme (120°) von dem Molecule des über Schwefelsäure getrockneten jodwasserstoffsäuren Salzes genau 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Jodmethyl abspaltet, daß mithin die Umbildung nach der folgenden Gleichung vor sich geht:



Dafs der violette Rückstand in der That die ihm in dieser Gleichung zugetheilte Zusammensetzung besitze, wurde überdiefs durch die Analyse festgestellt, welcher sowohl der direct erhaltene Rückstand, als auch eine aus demselben durch Behandlung mit Wasser und Alkohol dargestellte, in langen dünnen Nadeln krystallisirende Verbindung unterworfen wurde. Die Analyse ergab für die bei 120° getrocknete Substanz die Formel



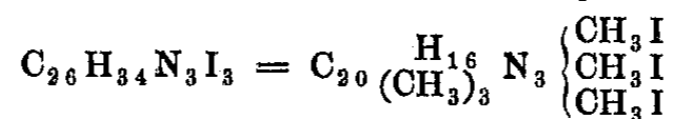
und es zeigte sich somit, dafs dieses violette Salz wesentlich von dem bereits früher bekannten*), dem jodwasserstoffsäuren Trimethylrosanilin



verschieden ist, wofür auch die bestimmter ausgesprochene Form, namentlich aber der viel blauere Ton spricht, welchen dieser Farbstoff der Seide und Wolle ertheilt.

Der Uebergang von Grün in Violet unter Ablösung von Jodmethyl findet eben sowohl statt, wenn der Farbstoff auf einem Gewebe fixirt ist, als bei dem freien Farbstoffe. Interessant ist es, dafs die grüne Farbe permanent wird, sobald man die Abspaltung des Jodmethyls auf die eine oder andere Art verhindert. Krystalle des jodwasserstoffsäuren Salzes können in einer hermetisch geschlossenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt werden, ohne dafs sich die grüne Farbe verändert.

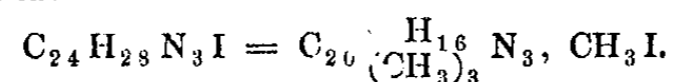
Die Bildung des blauvioletten Farbstoffs aus dem jodwasserstoffsäuren Grün findet noch unter anderen, nicht minder interessanten Bedingungen statt. Digerirt man eine methyl-alkoholische Lösung des Grüns in zugeschmolzener Röhre 2—3 Stunden lang im Wasserbade, so haben sich in der Flüssigkeit, welche eine tiefblau-violette Farbe angenommen hat, lange cantharidengrüne Nadeln abgesetzt, welche sich, da sie in Alkohol, selbst in siedendem, aufserordentlich schwer löslich sind, mit Leichtigkeit im Zustande der Reinheit erhalten lassen. Sie werden am besten aus Methylalkohol, in dem sie etwas leichter löslich sind, umkrystallisirt. Die Analyse dieser Krystalle zeigt, dafs sie die merkwürdige Zusammensetzung



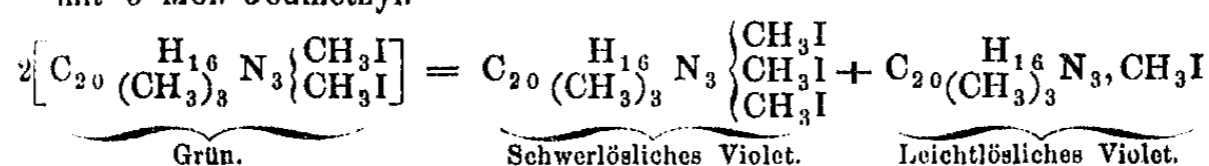
besitzen. Dieselbe Verbindung haben wir bisweilen auch bei der

*) Hofmann, Exposition universelle de 1867, Rapports du Jury international Vol. VII p. 263.

directen Einwirkung des Jodmethyls auf Trimethylrosanilin sich bilden sehen. Neben diesen schwer löslichen Krystallen, deren Lösung violett mit einem vorwaltenden Stich ins Blaue färbt, bildet sich noch ein zweites Salz gleichfalls von blauviolettem, aber gleichwohl weniger bestimmt ins Blaue ziehenden Farbenton. Dieses Salz ist außerordentlich löslich in Alkohol, läßt sich aber durch langsames Abdampfen der alkoholischen Lösung mit Leichtigkeit krystallisiren. Die Analyse desselben hat die Zusammensetzung bestätigt, welche die Untersuchung der schwerlöslichen Krystalle im Voraus vermuthen liefs. Das lösliche Salz ist das complementäre Product des unlöslichen; es ist dieselbe Verbindung, welche sich bei dem freien Erhitzen des jodwasserstoffsäuren Grüns erzeugt, nämlich:



Ein Molecul des jodwasserstoffsäuren Grüns erleidet in methylalkoholischer Lösung beim Erhitzen unter Druck dieselbe Veränderung, welche beim Erhitzen unter gewöhnlichen Bedingungen stattfindet, allein das abgespaltene Jodmethylmolecul, welches früher in die Atmosphäre entwichen war, wirft sich nunmehr auf ein zweites Grünmolecul und verwandelt dasselbe in die schwerlösliche Verbindung mit 3 Mol. Jodmethyl.

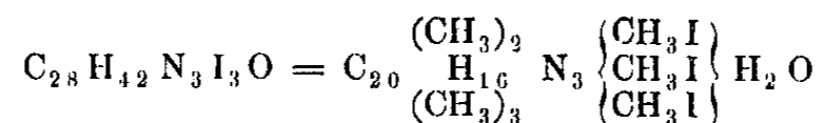


Neben den beiden Violetten wird in der beschriebenen Reaction keine andere Verbindung gebildet; in den Digestionsröhren ist kein Druck vorhanden, beim Oeffnen derselben wird keine Gasentwicklung beobachtet.

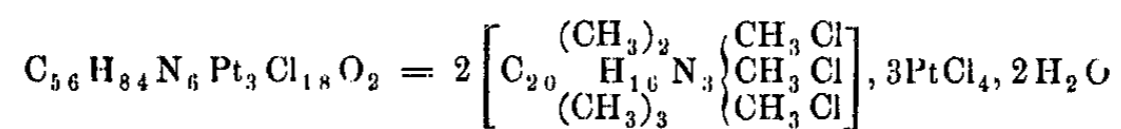
Nebenproducte bei der Darstellung des Jodgrüns. Bei den vielen Versuchen, welche im Laufe dieser Untersuchung über die Bildung des grünen Farbstoffs angestellt worden sind, haben wir häufig ein ungefärbtes Nebenproduct beobachtet, welches sich stets erzeugt, wenn man, sei es in den Mischungsverhältnissen, sei es in der Temperatur oder der Dauer des Erhitzens, sehr weit von den Bedingungen abweicht, welche wir im Anfange dieser Abhandlung als günstige bezeichnet haben. Dieser Körper, welcher auch bei der Darstellung im Großen nicht selten in unliebsamer Menge beobachtet wird, so daß manchen Fabrikanten Tausende von Kilogrammen davon unbenutzt im Wege liegen, läßt sich von den gleichzeitig gebildeten Farbstoffen leicht in der Art trennen, daß man das Product der Reaction mehrfach mit heißem Alkohol auszieht, in dem die farblose Substanz fast unlöslich ist. Wird die an heißen Alkohol nichts mehr abgebende Materie nunmehr in warmem Wasser gelöst, so bleiben die

in Alkohol schwer löslichen Violette zurück, während sich die farblose Substanz leicht löst. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung schießen Krystalle an, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten kann.

Octomethylirtes Leucanilin. Der in Rede stehende Körper, den man nicht selten in zolllangen prismatischen Krystallen von lichtgelber Farbe erhält, ist ein scharf ausgeprägtes, aber leicht oxydirbares Jodid, weshalb er, wie die meisten der hier beschriebenen Verbindungen, im luftleeren Raum getrocknet werden muß. Seine Zusammensetzung ist:

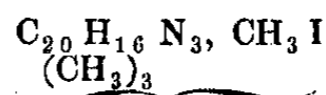
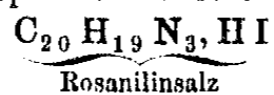


Diese Formel wird unzweideutig durch die Analyse einer entsprechenden Platinverbindung getragen. Versetzt man die mittelst Chlorsilber entjodete Lösung der ebenerwähnten Verbindung mit Platinchlorid, so fällt ein hellgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher, *in vacuo* getrocknet, die folgende Zusammensetzung:

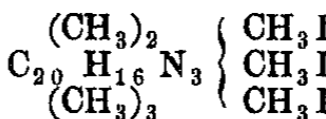
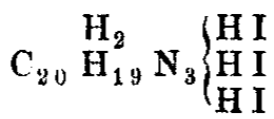


besitzt.

Man kann sich den Körper, dessen Jod- und Platinverbindung hier beschrieben worden sind, entstanden denken durch das Hinzutreten zweier Methylgruppen zu dem Molecul des schwerlöslichen violetten Jodids. Zu dem leichtlöslichen Violet steht diese farblose Verbindung genau in derselben Beziehung, wie das jodwasserstoffsäure Leucanilin zu dem entsprechenden Rosanilinsalz.



Leichtlösliches Violet; Jodid

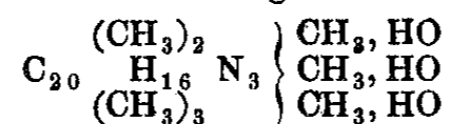


Farbloses Jodid

Dafs dem farblosen Körper, der sich, wenn man will, als ein octomethylirtes Leucanilin auffassen läfst, wirklich diese Stellung zukomme, läfst sich nicht wohl bezweifeln. Man kann denselben in der That mit der grössten Leichtigkeit hervorbringen, wenn man Jodmethyl direct auf Leucanilin einwirken läfst. Zu dem Ende werden 1 Thl. Leucanilin, $2\frac{1}{2}$ Thl. Jodmethyl und 2 Thl. Methylalkohol 10 Stunden lang in einem Autoclaven auf 100^0 erhitzt. Beim Oeffnen des Verschlusses entweicht viel Gas und die ausgegossene Flüssigkeit zeigt sich in zwei Schichten gespalten, von denen die untere Jodmethyl,

die obere eine methyl-alkoholische Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes des octomethylirten Leucanilins ist. Letztere liefert alsbald eine schöne Krystallisation des Salzes, welches man nur noch ein Mal in Wasser aufzulösen hat, um beim Erkalten vollkommen reine Krystalle zu erhalten. Es könnte auf den ersten Blick befremden, dafs sich bei den oben angegebenen Proportionen noch eine Quantität unverbrauchten Jodmethyls in dem Producte der Reaction wiederfindet, da in dem zugeführten Jodmethyl kaum mehr als die halbe Summe der Methylgruppen vorhanden ist, deren es bedarf, um das Leucanilin-Molecul zu octomethyliren. Allein die von dem Jodmethyl begonnene Methylierung vollendet sich offenbar mit Hilfe des vorhandenen Methylalkohols, indem sich der zunächst abgeschiedene Jodwasserstoff wieder in Jodmethyl verwandelt, um von neuem zu wirken. Nach dem angeführten Verfahren erhält man fast die theoretische Ausbeute.

Die beschriebene Jodverbindung hat unser Interesse zumal aus dem Grunde in Anspruch genommen, weil sich die entsprechende Base mit Leichtigkeit in Freiheit setzen läfst, und ihr Studium die etwas mangelhafte Untersuchung der freien Violet- und Grünbasen zu ergänzen versprach. Behandelt man die gelinde erwärmte Lösung des Jodids mit Silberoxyd, so entsteht alsbald eine farblose, stark alkalische, Kohlensäure aus der Luft anziehende und Metalloxyde fällende Flüssigkeit, welche sich selbst in Gegenwart von Natronlauge stundenlang ohne Zersetzung im Sieden erhalten und schliesslich zu einem Syrup eindampfen läfst. Diese Flüssigkeit enthält offenbar die freie Base



Mit Jodwasserstoffsäure liefert sie wieder das Jodid, welches als Ausgangspunkt für ihre Darstellung gedient hat, mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid das beschriebene Platinsalz.

Das dem Rosapilfin entsprechende Leucanilin verwandelt sich bekanntlich unter dem Einflufs von Oxydationsmitteln mit Leichtigkeit in Roth zurück. Der Gedanke lag nahe, die analoge Veränderung bei der octomethylirten Verbindung zu bewerkstelligen. Gelang es, die beiden Additions-methylgruppen, welche an Stelle des Additions-wasserstoffs in dem Leucanilin fungiren, eben so leicht zu oxydiren, so mußte man zunächst auf Violet, dann aber, indem ein weiterer Methylabbau stattfand, auf Grün und schliesslich wieder auf Violet stofsen. Diese Oxydation erfolgt aber nur schwierig, am schnellsten und besten noch, wenn man das Jodid an der Luft auf 120° erhitzt. Der Rückstand löst sich mit prachtvoller violetter Farbe in Alkohol auf. Versucht man den atmosphärischen Sauerstoff durch Oxydationsmittel, selbst schwächere, wie Platinchlorid, Silberoxyd, Bleihyperoxyd, zu ersetzen, so geht die Action weiter; es entsteht ephemere eine schöne

grüne Farbe, welche aber bald einem unerquicklichen Gelb Platz macht.

Wir haben uns viele Mühe gegeben, die den beschriebenen Jodverbindungen entsprechenden Basen darzustellen, müssen aber gleich bemerken, daß die Ergebnisse unserer Untersuchungen in dieser Richtung viel zu wünschen übrig lassen.

Versetzt man eine concentrirte Auflösung des grünen Jodhydrates in Wasser oder Alkohol mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, der sich schnell zu einer harzigen Masse zusammenballt. Auf Zusatz von viel Wasser löst sich dieser Niederschlag wieder vollkommen zu einer Anfangs schieferblauen, später farblos werdenden Flüssigkeit. Auf Zusatz von Essigsäure färbt sich dieselbe wieder grün. Lösungen dieser Art hatten beinahe ein Jahr lang gestanden; die Ammoniaklösung färbte sich selbst nach so langer Zeit noch wieder grün, die Natronlösung dagegen zeigte eine violette Färbung, offenbar eine Zersetzung andeutend. Werden die beiden violetten Jodverbindungen in Alkohol gelöst (in Wasser sind dieselben nahezu unlöslich) und mit kaustischen Alkalien versetzt, so entfärben sich auch diese Verbindungen. Auf Zusatz von Wasser trüben sich die Lösungen, indem die Basen, welche, wie ihre Jodverbindungen, in Wasser unlöslich sind, als weiße Fällungen niedergeschlagen werden.

Wir haben bis jetzt eigentlich nur die Base des Grüns einer etwas genaueren Prüfung unterworfen. Die durch starke Natronlauge ausgeschiedene Harzmasse wird nach kurzer Frist hart und poröse. Sie läßt sich alsdann zu einem rothbraunen Pulver zerreiben, dem man auf einem Asbestfilter mittelst Natronlauge alles Jod entziehen kann. Auch aus dem Pierat läßt sich die Base gewinnen. Man löst das in reinem Alkohol außerordentlich schwerlösliche Salz in ammoniakalischem Alkohol, in dem es sich leicht, offenbar unter Zersetzung, mit gelber Farbe löst. Versetzt man diese Lösung mit starker Natronlauge, so schlägt sich die Base ebenfalls nieder. Die so gewonnene Grünbase hat zur Darstellung des im Vorhergehenden erwähnten Grün-Acetats und Grün-Nitrats gedient. Es läßt sich kaum bezweifeln, daß man auf ähnliche Weise auch die Base der beiden mit dem Grün in so naher Beziehung stehenden Violette erhalten wird.

Wie dem aber auch sei, wir glauben uns gleichwohl, obschon wir die Unvollständigkeit dieses Theils unserer Untersuchung gerne einräumen, auch jetzt schon zu dem Schlusse berechtigt, daß die durch Alkalien entfärbten Lösungen der drei Jodide die diesen Salzen entsprechenden Basen enthalten. Ihre Zusammensetzung würde sich in folgenden Formeln darstellen:





Alle diese Basen würden der Klasse von Körpern angehören, deren erste Glieder der Eine*) von uns vor nahezu zwanzig Jahren entdeckt und unter dem Namen Ammoniumbasen in die Wissenschaft eingeführt hat. Zusammensetzung sowohl als Verhalten der vielgenannten Verbindungen stimmen mit dieser Auffassung vollkommen überein.

Die Reihe der durch Methylierung aus dem Rosanilin entstehenden Körper ist durch unsere Arbeit um ein Wesentliches erweitert worden. Dem jodwasserstoffsäuren Rosanilin entstammen in ununterbrochener Reihe die folgenden Methylderivate:

Jodhydrat	des	Rosanilins	$\text{C}_{20} \text{H}_{19} \text{N}_3, \text{HI}$
-	-	Methylrosanilins	$\text{C}_{20} \text{CH}_3 \text{H}_{18} \text{N}_3, \text{HI}$
-	-	Dimethylrosanilins	$\text{C}_{20} (\text{CH}_3)_2 \text{H}_{17} \text{N}_3, \text{HI}$
-	-	Trimethylrosanilins	$\text{C}_{20} (\text{CH}_3)_3 \text{H}_{16} \text{N}_3, \text{HI}$
Jodmethylat	-	-	$\text{C}_{20} (\text{CH}_3)_3 \text{H}_{16} \text{N}_3, \text{CH}_3\text{I}$
Dijodmethylat	-	-	$\text{C}_{20} (\text{CH}_3)_3 \text{H}_{16} \text{N}_3, (\text{CH}_3\text{I})_2$
Trijodmethylat	-	-	$\text{C}_{20} (\text{CH}_3)_3 \text{H}_{16} \text{N}_3, (\text{CH}_3\text{I})_3$
-	-	Pentamethylleucanilins	$\text{C}_{20} \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{H}_{16} \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \text{N}_3, (\text{CH}_3\text{I})_3$

Noch verdient bemerkt zu werden, daß sich die Erscheinungen, welche die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche für die Methylreihe constatiren, sich auch in der Aethylreihe beobachten lassen. Die Reactionen erfolgen aber langsamer und weniger präcise; auch sind die gebildeten Producte minder krystallinisch. Was die Farbe anlangt, so hat der grüne Ton der dem Methyljodgrün entsprechenden Aethylbase einen Stich ins Gelbe. Aus diesem Grunde sind auch die Aethylkörper bis jetzt kaum Gegenstand einer regelmäßigen Fabrikation geworden.

Wir können diese Arbeit nicht schliessen ohne Denjenigen zu danken, welche uns bei derselben unterstützt haben. Die Unter-

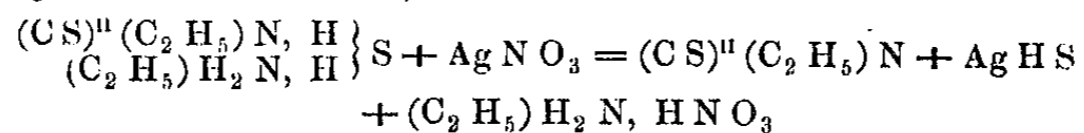
*) Hofmann, Ann. Chem. u. Pharm. LXXVIII, S. 253.

suchung hat viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen. Obwohl wir schon vor etwa acht Monaten*) im Stande waren in allgemeinen Zügen der Gesellschaft ihre Hauptergebnisse mitzuteilen, so ist es uns doch erst im Laufe des Sommers gelungen auch der letzten Versuchszahlen, welche zur experimentalen Feststellung unserer Auffassungen erforderlich waren, uns zu versichern. Herrn Dr. J. H. Buff aus Gießen danken wir für die Umsicht und Ausdauer, mit welcher er den Gang der Versuche überwacht hat, sowie für seine Mitwirkung bei den zahlreichen Analysen, bei deren Ausführung wir auch von den Herren Dr. Bulk und Karl Sarnow freundlichst unterstützt worden sind. Endlich müssen wir mit lebhaftem Dank der Liberalität gedenken, mit welcher uns Herr Alexander Clavel in Basel für mannigfaltige Versuche, welche in größerem Mafsstabe angestellt werden mußten, die reichen Hilfsquellen seines schönen Etablissements zur Verfügung gestellt hat.

161. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäureäther.

(Fünfte Mittheilung.)

In einer der Gesellschaft vor ungefähr einem Jahre vorgelegten Abhandlung**) habe ich eine einfache Methode beschrieben, um schnell — so daß man den Versuch in einer Vorlesung anstellen kann — die mit den gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern isomeren Senföle zu erhalten. Sie besteht darin, daß man die durch Behandlung der Monamine, des Aethylamins z. B., gewonnenen sulfocarbaminsauren Salze mit der Lösung eines Metallsalzes, des Silbernitrats oder Quecksilberchlorids z. B., destillirt.



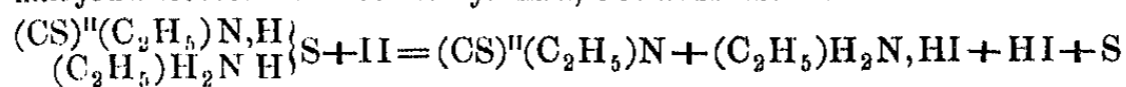
Die Senfölbildung erfolgt hier einfach durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Aethylamin, welche beide von dem Metallsalze, also dem Silbernitrat oder Quecksilberchlorid, fixirt werden.

Man erreicht denselben Zweck in noch eleganterer Weise, zumal für den Zweck der Vorlesung, wenn man in die Lösung des sulfocarbaminsauren Salzes in Alkohol eine starke alkoholische Jodlösung eingießt. Augenblicklich entfärbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel; sobald die Reaction vollendet ist, d. h. sobald sich durch Stärke freies Jod nachweisen läßt, wird die Flüssigkeit

*) In der Sitzung am 23. Nov. 1868.

**) Hofmann, Berichte I, S. 169.

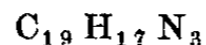
destillirt. Auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillat fällt Aethylsenföl aus der Flüssigkeit heraus; der Rückstand in der Retorte enthält jodwasserstoffsäures Aethylamin, Jodwasserstoffsäure und Schwefel:



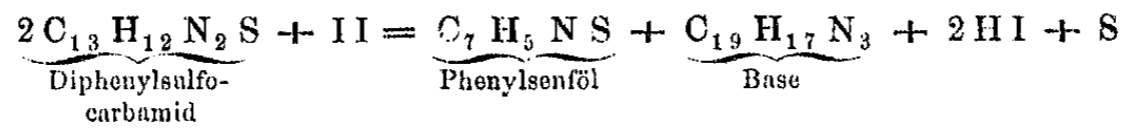
Durch Destillation des Retorteninhalts mit Natronlauge wird das zur Senfölbildung nicht verwendete Aethylamin, so wie die ganze Menge des zugesetzten Jods in der Form von Jodnatrium alsbald zurückgewonnen.

Die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs aus dem Producte der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Monamin mittelst Jod bietet aber noch ein weiteres Interesse. Ich habe bereits in einer früheren Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, daß sich die Senföle der aromatischen Reihe durch Quecksilberchlorid nicht darstellen lassen, die Methode also keine allgemeine ist. Die Ursache ist leicht verständlich. In der aromatischen Reihe sind die sulfocarbaminsauren Salze von sehr geringer Beständigkeit; unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff entstehen, indem sich das in Freiheit gesetzte aromatische Senföl mit dem aromatischen Monamin vereinigt, alsbald die substituirten Schwefelharnstoffe, welche von Quecksilbersalzen nur schwierig und dann stets unter Bildung von sauerstoffhaltigen Harnstoffen angegriffen werden. Ganz anders die Einwirkung des Jods.

Gießt man eine alkoholische Jodlösung in eine siedende Alkohollösung von Diphenylsulfocarbamid so entfärbt sich die Lösung augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel. Läßt man die mit einem schwachen Ueberschusse von Jod behandelte Flüssigkeit einige Stunden stehen, so hat sich in der völlig entfärbten Flüssigkeit eine schöne Krystallisation von Schwefel ausgeschieden. Wird der nach dem Abfiltriren des Schwefels und Abdunsten des Alkohols bleibende gelbe Harzkuchen, welcher bereits den intensiven Geruch des Phenylsenföls zeigt, mit Wasserdampf destillirt, so gehen reichliche Mengen dieses Senföls mit dem Wasser in die Vorlage über. Filtrirt man die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit siedend von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Harzes ab, so setzen sich beim Erkalten schöne Krystalle eines jodwasserstoffsäuren Salzes ab, aus welchem auf Zusatz von Alkali eine blendend weiße Base ausfällt, anfangs als weiche pflasterartige Masse, bald aber zu harter Krystallmasse erstarrend. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in prachtvollen zolllangen Nadeln, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Die Analyse eines sehr schönen Platinsalzes zeigt, daß die Base nach der Formel



zusammengesetzt ist, daß mithin ihre Bildung aus dem Diphenylsulfocarbamid neben Phenylsenföl nach der einfachen Gleichung

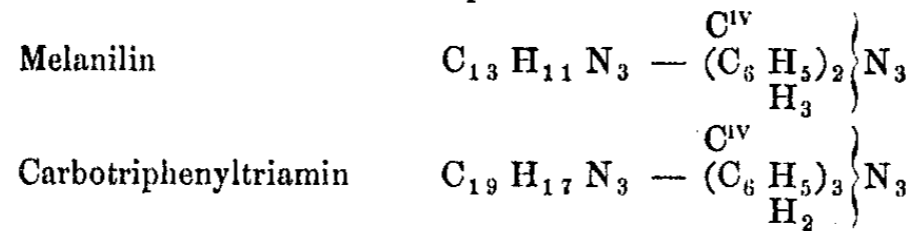


stattfindet.

Aus dem Gesagten erhellt, daß man in der Einwirkung des Jods auf die geschwefelten Harnstoffe ein ganz allgemeines Mittel besitzt, welches sowohl in der fetten als auch in der aromatischen Reihe die Senföle darzustellen erlaubt.

Uebrigens verdient die auch schon früher in Anwendung gekommene Einwirkung des Jods auf Substanzen, aus denen sich Schwefelwasserstoff abspalten kann, die erneute Beachtung der Chemiker. Es sei mir gestattet, von mehreren in dieser Richtung bereits unternommenen zumal einiger Versuche zu gedenken, welche ich mit den Thioamiden angestellt habe. Diese Körper, z. B. das von Cahours entdeckte Thiobenzamid, werden durch Jod augenblicklich entschweifelt, unter Bildung von prachtvoll krystallisirenden Körpern, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist.

Was nun schliesslich die bei der Einwirkung des Jod auf das Diphenylsulfo-carbamid entstehende Base anlangt, so verdient zunächst bemerkt zu werden, daß dieser Körper dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das Carbotriphenyltriamin, welches ich vor einigen Jahren bei der Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf das Anilin*) sich bilden sah. Es bedurfte aber nur einer oberflächlichen Vergleichung der aus dem Diphenylsulfo-carbamid gebildeten Base mit dem aus dem Chlorkohlenstoffe abstammenden Körper, von dem ich noch eine Probe besafs, um klar zu sehen, daß beide Substanzen nichts Anderes als die Zusammensetzung gemein haben. Auf die nahe Beziehung, welche zwischen der Zusammensetzung des Carbotriphenyltriamins und des Melanilins stattfindet, habe ich schon früher hingewiesen, insofern sich beide als phenylirte Abkömmlinge des Guanidins oder eines mit demselben isomeren Körpers auffassen lassen.



Nun steht aber die durch die Einwirkung des Jods auf den geschwefelten Harnstoff gebildete Base dem Melanilin in ihren Eigenschaften weit näher, als der aus dem Chlorkohlenstoff abstammende Körper. Namentlich zeigt sie in ihrem Verhalten gegen Cyangas, über welches ich der Gesellschaft in einer besonderen Mittheilung berichten werde, eine große Aehnlichkeit mit dem Melanilin. Die

*) Hofmann, Proceedings of the R. Society. Vol. IX. S. 284.

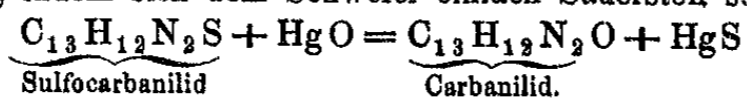
Gründe, welche ich für die Auffassung des Carbotriphenyltriamins als eines phenylirten Guanidins vorgebracht habe, gelten daher auch *a fortiore* für den durch Entschwefelung aus dem Diphenylsulfocarbamid erhaltenen Körper. Uebrigens werden die hier mitgetheilten Beobachtungen wohl Veranlassung geben, diese ganze Körpergruppe von Neuem in Angriff zu nehmen; es werden alsdann alle diese Beziehungen im Versuche deutlicher hervortreten.

Schließlich will ich noch bemerken, daß ich die neben Phenylsenföl aus dem Diphenylsulfocarbamid entstehende Base, als ich zuerst mit derselben bekannt wurde, für einen neuen Körper gehalten habe; ich bin aber später zu der Ueberzeugung gelangt, daß dieselbe mit einem von den HH. V. Merz und W. Weith*) durch Entschwefelung des Diphenylsulfocarbamids erhaltenen und unter dem Namen Tricarbohexanilid beschriebenen interessanten Körper identisch ist, welchem die Entdecker desselben allerdings eine andere als die von mir gegebene Formel ertheilen. Ich habe in der folgenden Note die Gründe zusammengestellt, auf welche sich die Annahme dieser Identität stützt, und welche mich bestimmen, den genannten Körper in anderer Weise aufzufassen, als dies von den Entdeckern desselben geschehen ist.

162. **A. W. Hofmann: Bemerkungen über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfocarbamids.**

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Im Laufe der verflossenen Jahre haben die Hrn. V. Merz und W. Weith einige Versuche über die Entschwefelung des von mir vor mehr als 20 Jahren**) entdeckten Sulfocarbamilids (Diphenylsulfocarbamids) angestellt, welche mein Interesse in hohem Grade in Anspruch genommen haben. Ich hatte früher gefunden, daß sich der geschwefelte Harnstoff durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd in die entsprechende Sauerstoffverbindung verwandelt, indem sich dem Schwefel einfach Sauerstoff substituirt.



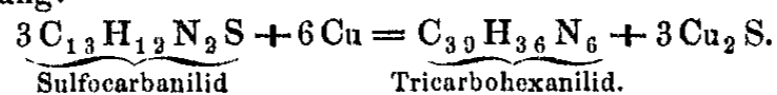
Wenn das Diphenylsulfocarbamid statt mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd bei hoher Temperatur mit feinertheiltem metallischen Kupfer behandelt wird, so entsteht nach den Angaben der Hrn. Merz und Weith***) eine wohl charakterisirte Base, welche von den genann-

*) V. Merz und W. Weith, Zeitschrift für Chemie. N. F. IV. S. 518 u. 609.

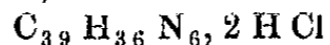
**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXX, S. 144.

***) V. Merz und W. Weith, Zeitschrift für Chem. N. F., IV., S. 518 u. 609.

ten Chemikern mit großer Sorgfalt untersucht worden und als Tricarbohexanilid beschrieben worden ist. Ihre Bildung erfolge nach der Gleichung:



Das Tricarbohexanilid ist eine zweisäurige Base, welche mit den Säuren wohl krystallisirte Salze von scharf definirter Zusammensetzung bildet. Das salzsaure Salz, z. B. sei nach der Formel

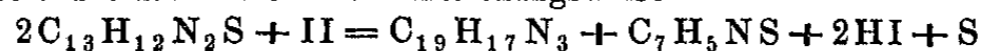


zusammengesetzt.

Die von den HH. Merz und Weith beobachteten Erscheinungen gestatten eine andere und, wie es mir scheinen will, einfachere Auffassung.

In einem der Gesellschaft gleichzeitig vorliegenden Aufsätze*) habe ich auf die Leichtigkeit hingewiesen, mit welcher man durch die Einwirkung des Jods auf Diphenylsulfocarbamid Phenylsenföls darstellen im Stande ist. Neben dem Phenylsenföl entsteht in diesem Falle eine Base, welche alle Eigenschaften des sogenannten Tricarbohexanilids besitzt.

Da über die Natur der neben dem Phenylsenföl auftretenden Base kein Zweifel obwalten konnte, insofern sich die Zusammensetzung derselben einfach aus ihrer Entstehungsweise



ableiten läßt, so war nur noch die Identität der durch Kupfer erhaltenen Verbindung mit dem durch die Einwirkung des Jods entstehenden Körper nachzuweisen, um der einfacheren Formel auch für das Tricarbohexanilid Geltung zu verschaffen.

Ich habe die Eigenschaften der durch Jod gebildeten Base mit Sorgfalt ermittelt; wollte ich die Ergebnisse meiner Beobachtungen mittheilen, ich würde nur die genaue Beschreibung zu wiederholen haben, welche die Hrn. Merz und Weith von ihrem Hexanilid gegeben haben. Ich will nur bemerken, daß ich den Schmelzpunkt zu 141° fand, statt 142° , welchen die genannten Chemiker angeben. Uebrigens konnte ich mich auch noch durch directe Vergleichung von der Identität beider Körper überzeugen, insofern mir ein sehr schönes, nach den Angaben der HH. Merz und Weith von Hrn. Friedrich Hobrecker, der sich für die Entscheidung der vorliegenden Frage lebhaft interessirt hat, im hiesigen Laboratorium dargestelltes Präparat zur Verfügung stand.

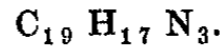
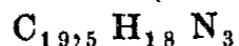
Die von mir vorgeschlagene Formel stimmt übrigens mit den von den HH. Merz und Weith angestellten Analysen eben so gut, vielleicht sogar noch besser, als ihre eigne. Es handelt sich in der That

*) Hofmann, Berichte II, S. 458.

nur um $\frac{1}{2}$ Atomgewicht Kohlenstoff und 1 Atomgewicht Wasserstoff, welche die neue Formel weniger enthält, als die von den Entdeckern gegebene.

Alte Formel (halbirt)

Neue Formel



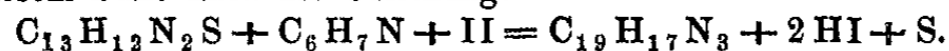
Diesen Formeln entsprechen folgende Procente:

	Alte Formel	Mittel der Analysen	Neue Formel
Kohlenstoff	79,59	79,43	79,44
Wasserstoff	6,12	6,45	5,92
Stickstoff	14,28	14,60	14,63.

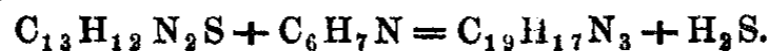
Man sieht unschwer: um zwischen diesen beiden Formeln endgültig zu entscheiden, kam es nicht mehr auf Analysen, sondern auf Reactionen an. Im Grunde konnte man daher schon die oben angeführte Entschwefelung des Diphenylsulfocarbamids mittelst Jod als die neue Formel bestimmend betrachten, da man die alte mit den beobachteten Erscheinungen gar nicht in Einklang zu bringen vermag. Ich will aber gleichwohl noch einige Erfahrungen mittheilen, welche auch die letzten Zweifel in dieser Beziehung beseitigen dürften.

Wenn man den Mechanismus der Entschwefelung mittelst Jod näher ins Auge faßt, so darf man denselben in der Art fassen, daß das Jod aus 1 Mol. Diphenylsulfocarbamid 1 Mol. Schwefelwasserstoff abscheidet, und daß sich gleichzeitig ein zweites Molecul in seine näheren Bestandtheile Phenylsenföl und Anilin spaltet. Das Phenylsenföl tritt in der Reaction zu Tage, das Anilin aber verschwindet, indem es mit dem Reste des ersten Moleculs zusammentretend die Bildung der neuen Base vermittelt.

War diese Auffassung eine berechnete, so mußte man diese Base noch viel leichter und zwar ohne gleichzeitiges Auftreten von Senföl erhalten, wenn man dem zu entschwefelnden Harnstoff vor der Einwirkung des Jods 1 Mol. Anilin zusetzte. Der Versuch hat diese Schlußfolgerung vollkommen bestätigt. Die Reaction verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:



Aber mehr noch, die Bildung mußte sich ohne alle Mitwirkung des Jods bewerkstelligen lassen, wenn man geschwefelten Diphenylharnstoff und Anilin unter geeigneten Reactionsbedingungen auf einander wirken liefs. Auch diese Voraussetzung habe ich das Vergnügen gehabt, im Versuche sich verwirklichen zu sehen. Läßt man bei der Siedetemperatur des Anilins 1 Mol. geschwefelten Harnstoffs auf 1 Mol. Anilin einwirken, so entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Wird die Flüssigkeit, welcher man zur Erhaltung einer gleichmäßigen Temperatur einen kleinen Ueberschuß von Anilin zugesetzt hat, im Sieden erhalten, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse der Triaminbase

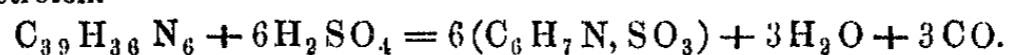


In einem ohne alle Sorgfalt ausgeführten Versuche wurden nicht weniger als 75 p. C. der theoretischen Ausbeute erhalten.

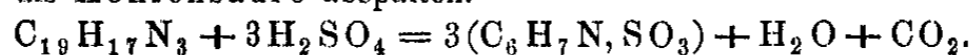
Für die bequeme Darstellung des Triamins nimmt dieser Versuch eine noch einfachere und elegantere Form an. Geschwefelter Phenylharnstoff (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd versetzt. Augenblicklich scheidet sich Bleisulfid oder Quecksilbersulfid ab und die filtrirte Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer blendend weißen Krystallmasse der gesuchten Verbindung.

Die angeführten Bildungsweisen dürften über die Natur der in Rede stehenden Base keinen Zweifel lassen; allein auch die Umwandlungen, welche dieselbe erleidet, sprechen nicht weniger überzeugend für die Auffassung, welche ich befürworte.

Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht die Base in Sulfanilsäure über; nach der von den Hrn. Merz und Weith gegebenen Formel müßte der außerhalb der Phenylgruppen vorhandene Kohlenstoff offenbar bei dieser Metamorphose als Kohlenoxyd austreten.



Im Sinne meiner Auffassung kann sich der neben den Phenylgruppen existirende Kohlenstoff unter dem Einflusse der Schwefelsäure nur als Kohlensäure abspalten.



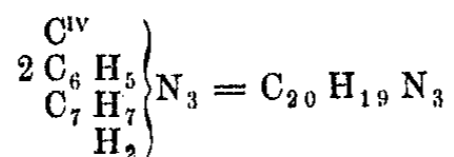
Der Versuch zeigt nun, daß sich in dieser Reaction keine Spur von Kohlenoxyd entwickelt. Die Schwefelsäure wirkt bei mälsig gehaltener Temperatur ruhig, ohne die Masse zu schwärzen, ohne Entbindung von schwefliger Säure, aber unter Entwicklung eines lebhaften Stromes von Kohlensäure.

Mit der neuen Auffassung der Base erscheint denn auch der Proceß, in welchem dieselbe ursprünglich aufgefunden wurde, nämlich die Behandlung des Diphenylsulfocarbamids mit Kupfer, in einem andern Lichte. Derselbe muß einfach als ein Destructionsproceß aufgefaßt werden, indem sich das anwesende Kupfer des Schwefels bemächtigt; neben anderen Producten tritt die Base auf, deren Quantität der im Anfange dieser Note gegebenen Gleichung bei weitem nicht entspricht.

Erhitzt man in der That Diphenylsulfocarbamid auch ohne allen Zusatz einige Stunden lang auf 150—160°, so erhält man eine durchsichtige harzartige Masse, welche ohne alles krystallinische Gefüge erstarrt. Destillirt man dieses Product mit Wasser, so entweichen Anilin und Phenylsenföl, welche sich in der Vorlage rasch zu Sulfo-carbanilid vereinigen. Der Rückstand mit Salzsäure behandelt, zeigt sich als ein Gemenge von unzersetztem Sulfoharnstoff mit triphenylirtem Triamin. Man erhält auf diese Weise eine ganz erträgliche Ausbeute.

Es ist kaum nöthig, auf die zahllosen Verbindungen hinzuweisen, welche mit der geeigneten Verwerthung der im Vorhergehenden erschlossenen neuen Reaction zu Tage treten. Der geschwefelte Diphenylharnstoff könnte statt mit Anilin mit Toluidin und mit Xylidin behandelt werden, oder aber man könnte die drei genannten Basen auf die geschwefelten Harnstoffe der Toly- und Xyl-Gruppe einwirken lassen; in jedem Fall würde ein Triamin entstehen, dessen Zusammensetzung von der Theorie im Voraus bezeichnet wäre.

Einige der hier angedeuteten Versuche habe ich in der That schon angestellt. Diphenylharnstoff wird mit Leichtigkeit durch Bleioxyd in Gegenwart von Toluidin entschwefelt. Es bildet sich eine sehr schöne Base, welche in ihrem Verhalten der triphenylirten Verbindung sehr nahe steht. Dieses aus Anilin und Toluidin aufgebaute, in schönen vollkommen farblosen Nadeln krystallisirende Triamin beansprucht ein flüchtiges Interesse, da ihm die Theorie genau die Zusammensetzung des Rosanilins

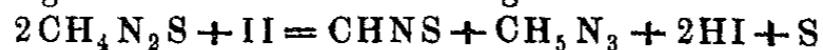


zuertheilt.

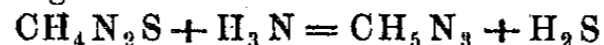
Auch durch Behandlung des ditoluylierten Schwefelharnstoffs mit Monaminen werden basische Producte gebildet. Bei der Einwirkung des Toluidins entsteht das von den HH. Merz und Weith bereits beobachtete „Tricarbohexatoluidid“, welches jetzt als ein tritoluyliertes Triamin aufzufassen ist.

Schließlich liegt der Gedanke nahe, diese auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen gesammelten Erfahrungen in der Methyl-, Aethyl-, sowie in der Allylreihe zu verwerthen, und es scheinen sich für diesen Zweck ganz besonders die zahlreichen neuen geschwefelten Harnstoffe der niederen Reihen, deren Darstellung und Eigenschaften ich der Gesellschaft in früheren Mittheilungen dargelegt habe, sowie das längst bekannte Thiosinnamin zu empfehlen.

Man wird in diesen Versuchen, welche ich nach den Ferien wieder aufzunehmen denke, möglicher Weise auf die mehr oder weniger bekannten methylirten und äthylirten Guanidine stoßen. Verliefe die Reaction bei diesen einfacheren Verbindungen wie bei den aromatischen, so würde die Umbildung des normalen geschwefelten Harnstoffs bei der Entschwefelung mit Jod nach der Gleichung:



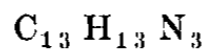
bei der Behandlung mit Ammoniak nach der Gleichung:



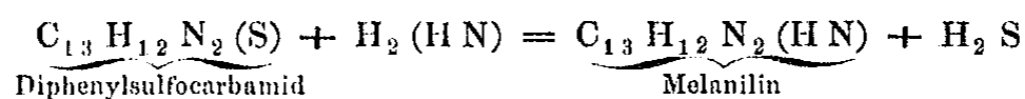
erfolgen. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß sich bei geeigneter Handhabung dieser Reactionen Guanidin oder wenigstens ein Körper von derselben Zusammensetzung bilden werde.

Noch ist es mir ein Vergnügen, Hrn. Reinhold Bensemann für die treffliche Hülfe zu danken, welche er mir bei Anstellung der in dieser und der vorhergehenden Note beschriebenen Versuche geleistet hat.

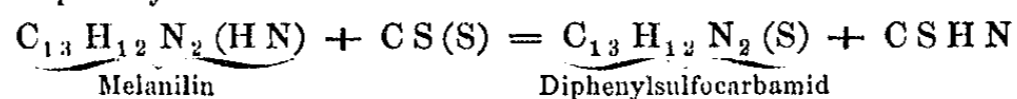
Nachschrift. Während diese Blätter durch die Presse gehen, habe ich noch einen Versuch angestellt, der Erwähnung verdient. Eine Lösung von Diphenylsulfocarbamid in alkoholischem Ammoniak wird durch Bleioxyd augenblicklich entschwefelt. Die Analyse des Platinsalzes zeigt, daß die in schönen, abgeplatteten Nadeln krystallisierende Base, welche sich in dieser Reaction bildet, durch die Formel



dargestellt wird, also mit dem Melanilin entweder isomer oder identisch ist. Die Bildung erfolgt somit genau im Sinne der bereits beobachteten Reactionen, beansprucht aber in diesem Falle ein erhöhtes Interesse, weil sich in ihr das eigentliche Wesen des Processes mit besonderer Klarheit spiegelt. In einfachster Form gefaßt, bietet die Reaction, um die es sich handelt, ein Mittel, um Schwefel aus einem Molecul abzuspalten und durch den secundären Rest des Ammoniaks zu ersetzen.



Die umgekehrte Reaction, nämlich die Substitution des Schwefels an die Stelle des secundären Ammoniakrestes ist mir bereits vor einigen Jahren gelungen, als ich das Melanilin mit Schwefelkohlenstoff behandelte und unter Austreten von Schwefelcyanwasserstoffsäure sich in Diphenylsulfocarbamid verwandeln sah.



163. S. M. Jörgensen: Ueber einige Superjodide.

(Aus dem polytechnischen Laboratorium zu Copenhagen.)

Im Nachstehenden sind die Hauptresultate einer grösseren Arbeit, die im Verlauf kurzer Zeit veröffentlicht werden soll, zusammengestellt.

Von Opiumbasen habe ich das Morphin, das Codein, das Papaverin, das Narcein und das Narcotin untersucht.

Durch Fällung einer neutralen oder sauren Lösung von den salzsauren Salzen dieser Alkaloide, mit Jod in Jodkalium gelöst, werden Superjodide gebildet, die in krystallinischer Form erhalten werden können, jedoch unter Bedingungen, die fast für jedes Alkaloid verschieden sind.

Morphintetrajodid, $C_{17}H_{19}NO_3HJ_4$, wird krystallinisch gefällt, wenn die wässrige Lösung des Morphinsalzes einen Ueberschufs von Jodkalium enthält. Es kann nicht aus Alkohol, sondern aus einer starken Lösung von Jodkalium umkrystallisirt werden.

Codeintrijodid, $C_{18}H_{21}NO_3HJ_3$, und Papaverintrijodid, $C_{20}H_{21}NO_4HJ_3$, sind schon durch Anderson beschrieben. Sie bilden sich leicht durch Fällung löslicher Salze der Alkaloide mit Jod in Jodkalium gelöst, und schiefsen aus Weingeist in schönen Krystallen an.

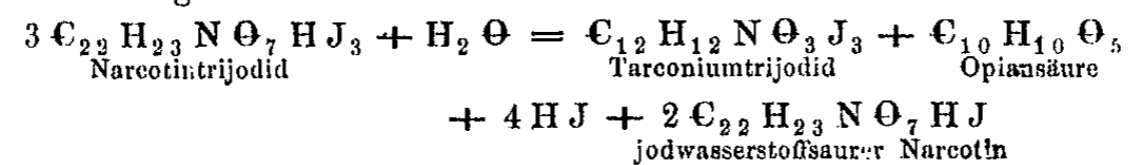
Dafs sie Jodwasserstoff enthalten, habe ich dadurch bewiesen, dafs ihre alkoholischen Lösungen, mit metallischem Quecksilber geschüttelt, Doppelsalze bilden, wobei nur zwei Aequivalente Quecksilber aufgenommen werden.*)

Narceinsesquijodid, $(C_{23}H_{29}NO_9)_2H_2J_3$, wird gebildet, wenn man eine Lösung von salzsaurem Narcein, welches so stark mit Wasser verdünnt ist, dafs Kaliumsuperjodid keinen Niederschlag darin hervorbringt, mit diesem Fällungsmittel versetzt und die Mischung lose bedeckt, mehrere Wochen sich selbst überlässt. Man findet dann die Lösung mit feinen Nadeln der genannten Verbindung angefüllt.

Narceintrijodid, $C_{23}H_{29}NO_9HJ_3$, wird nach langer Zeit aus der mit Jod versetzten alkoholischen Lösung des Superjodides in schönen Nadeln ausgeschieden.

Narcotintrijodid, $C_{22}H_{23}NO_7HJ_3$, wird am sichersten dargestellt, indem man eine alkoholische Lösung von Narcotin mit Salzsäure versetzt, dann die berechnete Menge Kaliumsuperjodid hinzufügt und endlich Wasser, bis eine bleibende Trübung hervorkommt. Durch Umrühren scheidet sich das Trijodid in glänzenden Blättchen aus und die Flüssigkeit wird klar. Man fügt nun wieder Wasser hinzu und erhält endlich fast die berechnete Menge von Trijodid.

Diese Verbindung löst sich ziemlich leicht in Weingeist, aber durch Kochen dieser Lösung erleidet sie eine merkwürdige Veränderung. Beim Abkühlen scheidet sich nämlich ein ganz anderes Superjodid aus, das Trijodid, von einem neuen Alkaloid, das ein Spaltungsproduct des Narcotins darstellt. Das neue Alkaloid ist eine Ammoniakbase, deren Ammoniummolecul ich Tarconium nenne. Die Bildungsgleichung ist die folgende:



Ich habe die Opiansäure im reinen Zustande dargestellt und ana-

*) Wendet man bei Fällung von Codeinsalzen mit Kaliumsuperjodid einen grossen Ueberschufs von letzterem an, so wird ein krystallinisches Pentajodid $C_{18}H_{21}NO_3HJ_5$, ausgeschieden, das aber schon durch Umkristallisiren aus Alkohol in Trijodid sich verwandelt.

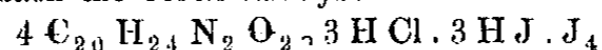
lysirt. Die Salze des neuen Alkaloids werden weder durch Natron oder Ammon, noch durch Kochen mit kohlensaurem Natron gefällt. Mit Silberoxyd erhält man aus dem Chlorid eine stark alkalische Flüssigkeit, die Aluminium- Zink- und Kupfersalze fällt und Ammoniak aus Salmiak austreibt, durch Abdampfen im Vacuum hinterläßt sie eine gummiähnliche, unkrystallinische Masse, die mit Wasser befeuchtet, Kohlensäure aus der Luft anzieht und ein krystallinisches, kohlensaures Salz bildet. Die salzsauren sowie die alkalischen Lösungen fluoresciren stark mit grünlichblauer Farbe. Selbst die Lösung des fast unlöslichen Platinsalzes fluorescirt. Aufser dem erwähnten Trijodid, welches in langen, schönen, braunen Nadeln krystallisirt, habe ich ein Heptajodid dieser Base, $C_{12}H_{12}NO_3J_7$, dargestellt, welches in prachtvollen, graugrünen, metallglänzenden Blättern krystallisirt.

Die kochende Lösung des Trijodids giebt mit Jodwismuth-Jodwasserstoff versetzt, ein sehr schönes, krystallinisches, scharlachrothes Doppelsalz, $C_{12}H_{12}NO_3J \cdot BiJ_3$. Ich habe eine Menge anderer Alkaloide, so wie ihre Ammoniumbasen in derselben Beziehung unter gleichen Umständen untersucht, aber nur das Cotarnin und das Berberin gaben krystallinische Niederschläge.

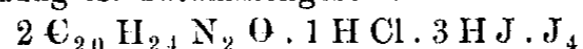
Cotarnintrijodid, $C_{12}H_{13}NO_3HJ_3$, bildet sich durch Fällung eines Cotarninsalzes mit Kaliumsuperjodid und krystallisirt aus Weingeist in braunen Nadeln.

Von den Chinaalkaloiden habe ich das Chinin, das Cinchonin, das Methylchinin, das Methylcinchonin, das Methylchinidin (Pasteurs Chinidin), das Aethylchinin und das Aethylcinchonin untersucht.

Ein einfaches Trijodid läßt sich von den eigentlichen Chinabasen nur aus dem Cinchonin darstellen, indem man eine neutrale, weingeistige Lösung von jodwasserstoffsauerm Cinchonin mit der berechneten Menge Jodtinctur versetzt. Die anderen Chinabasen gaben unter gleichen Umständen nur schwarze, theerähnliche Producte. Dagegen lassen sich sowohl aus dem Chinin wie aus dem Cinchonin Superjodide darstellen, die aufser Jod auch Chlor enthalten. Man braucht nur stark verdünnte, mit ungefähr 3 Mol. Salzsäure und 3 Mol. Jodkalium versetzte Lösungen von Chinin und Cinchonin im lose bedeckten Glase längere Zeit sich selbst zu überlassen, um eine reichliche Menge dieser Producte zu erhalten. Die Formel der Chininverbindung ist nach mehreren Analysen:



Sie ist wahrscheinlich dem Herapathit vollständig analog. Letzterer Körper läßt sich auch in ganz analoger Weise darstellen. Die Cinchoninverbindung ist zusammengesetzt:



Beide Körper sind schön krystallinisch (braune Blätter und Prismen).

Von den obengenannten Ammoniumbasen der Chinaalkaloide

bilden die schönen, krystallinischen, normalen, wasserfreien Trijodide sich sehr leicht, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen der Jodide mit der berechneten Menge Jod versetzt und die Mischungen langsam abkühlen läßt. Methylchinintrijodid und Aethylchinintrijodid krystallisiren in schwarzen Prismen. Sie sind nach Messungen von Hrn. Th. Hjortdahl in Christiania isomorph. Methylcinchonin- und Methylchinidintrijodid sind nach meinen Messungen isomorph.

Die Superjodide der Strychninbasen habe ich schon früher vorläufig beschrieben.*) Die vollständige Abhandlung wird neue Beiträge zur Kenntniss dieser Körper enthalten. Hier bemerke ich nur, daß Methylstrychnintrijodid, Aethylstrychnintrijodid und Amylstrychnintrijodid isomorph sind, ebenso wie Methyl- Amyl- und Allylbrucintrijodid eine isomorphe Gruppe bilden. Auch habe ich ein Bromäthylenstrychnintrijodid dargestellt, welches mit Aethylstrychnintrijodid vollkommen isomorph ist.

Von einzelstehenden Alkaloiden sind Piperin, Atropin, Berberin und Theobromin Gegenstand meiner Untersuchung gewesen.

Piperintrijodid, $C_{34}H_{38}N_2O_6HJ_3$, bildet sich sehr leicht, wenn man zu einer warmen Lösung von Piperin in salzsäurehaltenden Weingeist die berechnete Menge von wässrigem Kaliumsuperjodid hinzufügt. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung in stahlblauen, schönen Prismen aus.

Atropintrijodid, $C_{17}H_{23}NO_3HJ_2$, habe ich in derselben Weise wie Chinin- und Cinchoninchlorosuperjodid in schönen, braunen Prismen erhalten, welche nach Messungen von Hrn. Hjortdahl mit dem Cotarnintrijodid (mit dem es homolog ist) isomorph sind. Kocht man Atropintrijodid mit Weingeist von 70% oder fällt man salzsaures Atropin mit Kaliumsuperjodid und läßt aus heissen Weingeist krystallisiren, so schießt Atropinpentajodid, $C_{17}H_{23}NO_3HJ_5$, in metallglänzenden, blaugrünen Blättern an.

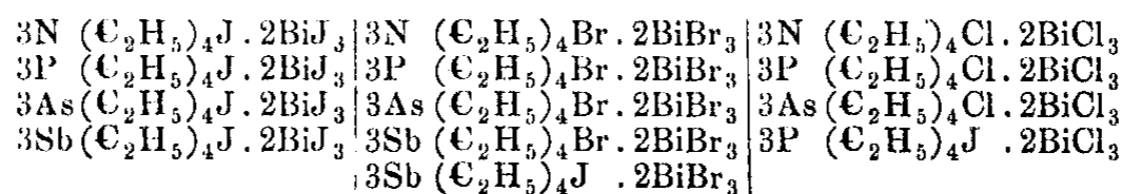
Auch Theobromintetrajodid bildet sich, wenn man eine Lösung von Theobromin in starker Salzsäure mit Jodkalium versetzt, längere Zeit im offenen Glase sich selbst überläßt, in schönen, großen, fast schwarzen Prismen. Seine Formel ist $C_7H_8N_4O_2HJ_4$. Es wird schon durch kaltes Wasser und namentlich durch Erwärmen mit Weingeist zersetzt.

Von rein synthetisch gebildeten Basen habe ich das Trijodid des Teträthylphosphoniums, $P(C_2H_5)_4J_3$, dargestellt und das schon von Cahours erhaltene Teträthylarsoniumtrijodid genau untersucht. Beide sind völlig isomorph und kaum von einander zu unterscheiden. Ein Superjodid der analogen Antimonbase habe ich wohl in krystallinischer Form erhalten, aber es wird schon durch kaltes Wasser und Weingeist in eine theerähnliche Masse umgewandelt.

*) Ann. chim. phys. 4. Serie, XI, S. 114.

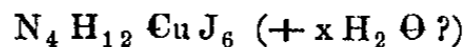
Die Quecksilberdoppelsalze, welche man durch Schütteln von den Verbindungen $N(C_2H_5)_4J_3$, $P(C_2H_5)_4J_3$ und $As(C_2H_5)_4J_3$ mit metallischem Quecksilber erhält, sind isomorph.

Die Wismuthdoppelsalze, welche sich bilden, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen genannter Superjodide oder Jodide mit Lösungen von Wismuthoxydhydrat in starker Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, sind sämmtlich isomorph, sie krystallisiren alle in regulären sechsseitigen Tafeln. Die Jodverbindungen sind roth, die Bromverbindungen (ebensowie die Jodbrom- oder Jodchlorverbindungen) gelb, die Chlorverbindungen farblos. Ich habe die folgenden Körper dieser Gruppe dargestellt und analysirt.



Triäthylsulfinjodid bildet nur ein theerähnliches Superjodid; dagegen lassen sich leicht krystallinische Wismuthdoppelsalze darstellen, von welchen ich jedoch nur die Bromverbindung, $3S(C_2H_5)_3Br \cdot 2BiBr_3$ analysirt habe.

Von rein unorganischen Superjodiden habe ich das Tetrajodid und das Hexajodid desjenigen Ammoniums, welches in dem blauen schwefelsauren Kupferoxydammoniak enthalten ist, dargestellt und analysirt. Letzteres bildet sich leicht, wenn man eine bis 50° erwärmte Lösung von salpetersaurem Kupferoxydammoniak mit einer ebenfalls auf 50° erwärmten Lösung von Kaliumsuperjodid vermischt, und dann die Mischung möglichst schnell durch einen Plantamour-Trichter in eine Flasche filtrirt, die in einem Wasserbade von 50° steht. Nach einigen Stunden findet man im Filtrate eine Menge schöner brauner Krystalle ausgeschieden, die indessen nicht getrocknet, wohl aber mit kaltem Wasser schnell gewaschen werden können. Ich habe das Verhältniß zwischen Kupfer, Jod und Ammoniak bestimmt. Die Formel ist:



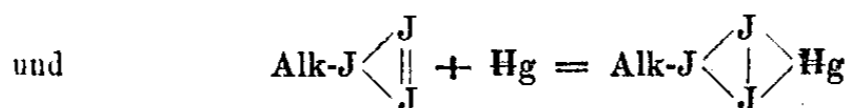
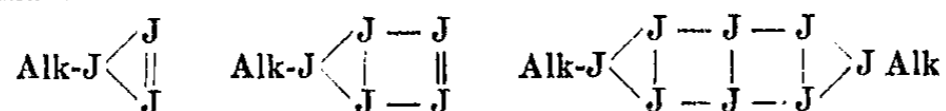
Das Tetrajodid habe ich auf ganz andere Weise erhalten. Das in Wasser und Weingeist unlösliche Kupferjodür, CuJ , löst sich, wie ich gefunden habe, mit ziemlicher Leichtigkeit in erwärmter weingeistiger Jodlösung.*) Aus dieser Lösung kann man, wenn man einige Vorsichtsmaßregeln einhält, durch weingeistiges Ammoniak ein schön krystallinisches Superjodid, $N_4H_{12}CuJ_4$, ausfällen.

*) Aus dieser Lösung schlägt weingeistiges Jodkalium das Kupferjodür nieder, ein Beweis, daß Kaliumsuperjodid in weingeistiger Lösung eine Verbindung ist; dieses letztere habe ich auch in anderer Weise dargethan; in wässriger Lösung muß es dagegen als einfache Lösung aufgefaßt werden.

Auch von Quecksilber habe ich ein schön krystallinisches Superjodid dargestellt, das indessen nicht getrocknet werden kann. Einer Analyse nach ist es HgJ_6 , aber meine Untersuchungen in dieser Beziehung sind noch nicht beendet.

Alle diese Verbindungen verhalten sich (mit zwei oder drei Ausnahmen, Methylbrucintrijodid, dessen Blätter wahrscheinlich als Schnitte senkrecht zur Axe aufzufassen sind, und ein paar andere, die völlig undurchsichtig sind) dem polarisirten Licht gegenüber wie Herapaths Verbindung oder wie der Turmalin. Woher stammt nun diese besondere Eigenschaft? Es ist zu bemerken, daß das Jod in diesen Körpern zum Theil dieselben Eigenschaften wie im freien Zustande hat. Die alkoholischen Lösungen sind braun, werden aber durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron u. s. w. entfärbt. Auch durch Schütteln mit metallischem Quecksilber entfärben sie sich, aber es wird in den meisten Fällen nicht Quecksilberjodür, sondern ein Quecksilberjodiddoppelsalz gebildet. Das Jod ist daher in chemischer Verbindung, aber zum Theil in derselben Weise verbunden wie im freien Jod. Jodatome sind mit Jodatomen verbunden. Hierfür liegt ein Beweis eben in dem Umstande, daß diese Körper künstliche Turmaline sind. Denn ich habe gefunden, daß das freie Jod selbst einen künstlichen Turmalin darstellt, wenn man sich es nur in so dünnen Blättern verschafft, daß sie durchsichtig sind. Dieses gelingt aber nicht beim Sublimiren oder Fällen, sondern sehr leicht, indem man eine Lösung von Jod in absolutem Aether durch Anblasen schnell verdampfen läßt. Man erhält auf diese Weise das Jod in farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten, die durchsichtig sind und im durchfallenden Lichte sich blafsbraun oder schwarz zeigen, je nach der Stellung des Polarisationsplanes. In den Superjodiden ist das Jod nun, um so zu sagen, verdünnt, daher zeigen auch gröfsere und dickere Krystalle dieselbe merkwürdige Eigenschaft. Ja, ich habe Grund zu glauben, daß auch andere Elemente als das Jod, wenn sie nur ganz mit einander verbunden in Verbindungen vorkommen, dasselbe Verhalten zeigen.

Die theoretische Erklärung dieser Verbindungen ist sehr leicht, wenn man das Jod, wie es in letzterer Zeit wahrscheinlich wird, als dreiatomig betrachtet. Wenn Alk. ein Alkaloidammonium darstellt, hat man:



Aus diesen Andeutungen ergibt sich die Theorie dieser Körper von selbst.

Gegenwärtig bin ich beschäftigt, die Superjodide zweiatomiger Alkaloide zu untersuchen; besonders die von Herapath dargestellten schwefelsäurehaltenden Verbindungen.

Copenhagen, den 5. August 1869.

Preis-Ausschreibungen.

Die „Société hollandaise des sciences de Harlem“ stellt folgende chemische Preis-Aufgaben, deren Beantwortung vor dem 1. Jan. 1871 einzusenden ist:

1) La Société demande une description exacte de toutes les opérations chimiques ou physiques dans lesquelles on a obtenu, soit accidentellement, soit à la suite d'expériences directes, des combinaisons chimiques qui, par leurs caractères chimiques et physiques, s'accordent avec des composés inorganiques existant dans la nature, sous forme de minéraux.

On n'exige pas la production de nouveaux minéraux artificiels, mais simplement l'appréciation critique des résultats déjà constatés, avec l'indication exacte des ouvrages et mémoires dans lesquels les minéraux artificiels connus ont été décrits; dans la classification de ces produits, on se conformera à l'un des systèmes minéralogiques les plus répandus.

2) La Société demande une monographie des matières dites albumineuses; cette monographie devra comprendre un aperçu historique des nombreuses recherches auxquelles ces matières ont donné lieu et une appréciation critique des opinions qui ont cours actuellement, à ce sujet, dans la science.

3) Les recherches récentes semblent confirmer l'opinion que les corps, dits hydrates de carbone, sont des alcools polyatomiques; la Société demande de nouvelles recherches propres à éclairer ce point important.

4) La détermination des températures supérieures à 350 degrés du thermomètre centigrade laisse encore toujours beaucoup à désirer; la Société récompensera de sa médaille d'or la construction d'un appareil très simple donnant les températures jusqu'à 500 degrés, au moins, de l'échelle centigrade.

Dieselbe Gesellschaft erinnert an die im vorigen Jahre gestellten Preis-Aufgaben, deren Beantwortung vor dem 1. Jan. 1870 eingesandt werden muß:

On ne saurait nier que l'analyse spectrale, actuellement à l'ordre du jour, ne tombe dans des excès et que sa valeur ne soit fréquemment exagérée.

1) En conséquence, et pour parvenir à des vues plus saines et d'un caractère plus scientifique, on demande de faire équitablement la part du vrai et du faux, de tracer les limites en deça desquelles la méthode est d'un emploi légitime et au delà desquelles elle cesse d'être applicable, de soumettre à une appréciation critique sérieuse les faits qu'elle a mis au jour, les découvertes qu'elle promet et celles qu'on est en droit d'en attendre.

2) On demande la critique, la répétition et l'extension des expériences sur l'électrolyse des sels haloïdes fondus (Faraday, *Experimental Researches*, T. I, art. 538 et suiv. et 978 et suiv.), ainsi qu'un exposé des considérations qui pourront s'en déduire sur la nature de l'électrolyse.

La loi de Faraday sur l'électrolyse est extrêmement simple; mais la question est loin d'être épuisée, et l'ensemble du phénomène est encore couvert d'un voile épais. Aussi désire-t-on surtout voir décider, jusqu'à quel point les expériences précitées sont en opposition avec cette vue supérieure et appuyée par un grand nombre de faits, suivant laquelle aucune électrolyse véritable n'aurait lieu à moins que l'action du courant ne s'exerce sur des sels doubles ou sur des combinaisons qui leur soient équivalentes et analogues.

3) D'après M. G. Ville (Voyez: *Revue des Cours scientifiques*, 1868, No. 7, pag. 103) l'azote à l'état libre ou élémentaire serait assimilé par certaines plantes, spécialement par les légumineuses. La Société demande que cette opinion soit soumise à un examen critique, et que son exactitude ou sa fausseté soit établie théoriquement ou expérimentalement, et de préférence par l'une et par l'autre voie.

4) En égard aux expériences de M. Graham, la Société demande de nouvelles recherches sur le pouvoir dissolvant de métaux fondus pour l'hydrogène, spécialement en vue de décider s'il existe des combinaisons définies de métaux avec l'hydrogène.

5) Il existe encore beaucoup d'obscurités au sujet de la cause de la phosphorescence des matières dites phosphores artificiels. La Société demande des recherches approfondies, propres à trancher la question de savoir si cette phosphorescence doit être attribuée uniquement à une oxydation lente.

La Société recommande aux concurrents d'omettre dans leur réponse tout ce qui n'a pas un rapport immédiat avec la question proposée. La Société désire trouver dans tout ce qu'on lui soumet la clarté unie à la concision, et les propositions démontrées, nettement distinguées des considérations vagues et des faits mal établis.

Elle rappelle, en outre, qu'aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu si la main de l'auteur venait à être reconnue, entre-temps, dans le travail couronné.

Les billets joints aux mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts, à moins qu'on n'ait découvert que le travail présenté n'est qu'une copie extraite d'ouvrages imprimés; dans ce dernier cas, le nom de l'auteur sera divulgué.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le billet, soit signé de la lettre L.

Les mémoires, écrits lisiblement, en hollandais, français, latin, anglais, italien ou allemand (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un billet cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au Secrétaire de la Société, le professeur E. H. von Baumhauer, à Harlem.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, soit en une médaille d'or frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et de millésime, soit en une somme de cent-cinquante florins; une prime supplémentaire de cent-cinquante florins pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Die Königl. preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin stellt als Aufgaben chemischer Natur:

1) Preisfrage der physikal. mathemat. Klasse der Königl. Preufs. Akademie der Wissenschaften für das Jahr 1870.

(Bekannt gemacht in der öffentlichen Sitzung vom 14. Juli 1867. Monatsberichte. Juli 1867.)

Eine große Anzahl der in dem Organismus der Thiere und Pflanzen vorkommenden chemischen Verbindungen hat die neuere Forschung aus den Elementen aufzubauen gelehrt. Für viele solcher Substanzen sind jedoch die Bedingungen der Synthese noch aufzufinden. Es ist zumal die Klasse von Körpern, welche unter dem Namen „vegetabilische Alkaloide“ zusammengefasst wird, deren synthetische Erzeugung bis jetzt kaum in Angriff genommen worden ist.

Die Akademie glaubt, dass der Zeitpunkt für die Lösung dieser Aufgabe gekommen ist und sie bietet daher einen Preis von 100 Dukaten für die Synthese des Chinins, Cinchonins, Strychnins, Brucins oder Morphins. Der Preis würde auch dann noch zuerkannt werden,

wenn es dem Bewerber gelungen wäre, aus einem der fünf genannten Alkaloide eine wohl charakterisirte stickstofffreie Verbindung zu erzeugen, welche sich durch die Einwirkung des Ammoniaks beziehungsweise in Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin oder Brucin wieder zurückverwandeln liefse.

Die ausschließende Frist für die Einsendung der Beantwortung dieser Aufgabe, welche nach Wahl des Verfassers in deutscher, lateinischer oder französischer Sprache abgefaßt sein kann, ist der 1. März des Jahres 1870. Jede Bewerbungsschrift ist mit einem Motto zu versehen, und dieses auf dem Aeufseren eines versiegelten Zettels, welcher den Namen des Verfassers enthält, zu wiederholen.

Die Entscheidung über die Zuerkennung des Preises von 100 Dukaten geschieht in der öffentlichen Sitzung am Leibnitz'schen Jahrestage im Monat Juli des Jahres 1870.

2) Preisfrage der physikal. mathemat. Klasse der Königl. preufs. Akademie der Wissenschaften für das Jahr 1872.

(Bekannt gemacht in der öffentlichen Sitzung am Leibnitz'schen Jahrestage den 1. Juli 1869.) (Monatsbericht Juli 1869.)

Es ist bekannt, daß sich Weizenmehl und Roggenmehl wesentlich durch das verschiedene Verhalten von einander unterscheiden, welches die in denselben enthaltenen stickstoffhaltigen Bestandtheile unter dem Einflusse des Wassers zeigen.

Bei der Behandlung des Weizenmehls mit Wasser bleiben, nach Absonderung der Stärke, schließlicb erhebliche Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz, des sogen. Klebers zurück, welche durch fortgesetzte Einwirkung des Wassers nicht weiter verändert wird, während Roggenmehl unter genau denselben Bedingungen nur Spuren einer stickstoffhaltigen Materie hinterläßt.

Es ist ferner bekannt, daß sich bei der Behandlung einer Mischung von Weizenmehl und Roggenmehl mit Wasser die Menge des aus dem Weizenmehl für sich abscheidbaren Klebers wesentlich verringert; eine Erscheinung, die andeutet, daß in dem Roggenmehl eine den Kleber löslich machende Substanz enthalten ist.

Die Zusammensetzung des stickstoffhaltigen Bestandtheils, sowohl des Weizenmehls als des Roggenmehls, ist bis jetzt mit Sicherheit nicht ermittelt; die Natur des in dem Roggenmehl enthaltenen Körpers, welcher das Löslichwerden des Weizenklebers bedingt, ist ebenfalls unbekannt, wie auch die Veränderungen, welche der Weizenkleber unter diesen Bedingungen erleidet.

Die Akademie bietet einen Preis von 100 Dukaten für eine eingehende chemische Untersuchung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Weizenmehls und des Roggenmehls, sowie der Veränderung, welche der Weizenkleber erfährt, wenn er in Gegenwart von Roggenmehl der Einwirkung des Wassers ausgesetzt wird.

Die ausschließende Frist für die Einsendung der Beantwortung dieser Aufgabe, welche nach Wahl des Verfassers in deutscher, lateinischer oder französischer Sprache abgefaßt sein kann, ist der 1. März 1872. Jede Bewerbungsschrift ist mit einem Motto zu versehen und dieses auf der Außenseite des versiegelten Zettels, welcher den Namen des Verfassers enthält, zu wiederholen.

Die Entscheidung über die Zuerkennung des Preises von 100 Dukaten geschieht in der öffentlichen Sitzung am Leibnitz'schen Jahrestage im Monat Juli 1872.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbleißes in Preußen hat den Termin zur Lösung früher gegebener Preisaufgaben bis Ende December 1869 verlängert; darunter sind folgende Preise für chemische Fragen:

1) Die silberne Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Drei Hundert Thaler für die Darstellung eines Emails auf Gußeisen in verschiedenen Farben, an der Luft haltbar, was durch Versuche bewiesen werden muß, die ein Jahr lang fortgesetzt werden.

„Die vorzulegenden Probestücke müssen sowohl in Basrelief, als in runden Sculpturen von 2 bis 3 Fufs Höhe bestehen. Das Email darf nicht stärker sein, als Kunstverständige dasselbe auf gebrannten Thonarbeiten der della-Robbia-Glasur sich gefallen lassen.

2) Die silberne Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Zwei Hundert Thaler Demjenigen, welcher zum Ersatz der seither angewendeten, von den Künstlern ungern gesehenen Oel- oder ähnlichen Anstriche auf Zinkgüssen (als Statuen, Vasen und Architekturtheilen), die Oberfläche des Zinks und seiner Löthfugen auf chemischem Wege so behandelt, daß eine gleichmäfsig weisse, haltbare Farbe hervorgerufen wird, welche mindestens das Ansehen und die Haltbarkeit eines guten Oelanstriches besitzt, deren Erzeugungskosten nicht theurer ausfallen, als die des ersteren, und deren Herstellung nicht wesentlich mehr Zeit erfordert als bisher. Die Darstellungsweise dieses weissen Ueberzuges hat der Bewerber genau zu beschreiben und mitzutheilen.

3) Die silberne Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Drei Hundert Thaler für die wissenschaftliche Erklärung der Ursache der plötzlichen Zersetzbarkeit des Chlorkalks bei gewöhnlicher Temperatur und für die Bezeichnung der aus dieser Erklärung herzuleitenden Mittel zur Verhütung der gedachten Zersetzung. Diese Mittel sollen sich ein Jahr lang in der Praxis bewähren.

4) Die silberne Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Drei Hundert Thaler für die Angabe eines Verfahrens, die weissen zur Anfertigung von Verzierungen und Figuren tauglichen

Marmorarten mit einem gleichmäßigen, haltbaren gelben Farbenton, in den zarten Abstufungen, wie die Antiken ihn zeigen, welcher mindestens bis auf $\frac{1}{2}$ Zoll in das Material eingedrungen sein muß, zu versehen. Es ist Bedingung, daß durch das angewendete Färbemittel die Natur des Marmors nicht verändert werde, und daß es möglich sei, den Farbenton je nach Bedürfnis heller oder dunkler herzustellen. Die gefärbten Marmorarten müssen sich mindestens ein Jahr unverändert erhalten.

5) Die silberne Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Eintausend Thaler für die Auffindung eines Minerals in Preußen, in welchem mindestens 30 Procent Thonerde und höchstens $\frac{1}{2}$ des Gehalts der Thonerde an Kieselsäure sich vorfindet. Ein solches, Eisenoxyd enthaltendes, Mineral ist in Frankreich gefunden worden und wird Bauxit genannt. Das zu suchende Mineral muß in solcher Mächtigkeit und Lagerung im Inlande nachgewiesen werden, daß es gefördert und der chemischen Industrie zur Darstellung von Aluminium- und Thonerde-Präparaten zugeführt werden kann.

6) Die goldene Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Eintausend Thaler für die Auffindung eines Mittels, welches anstatt der Arsensäure zur Darstellung des Fuchsin (Anilinroth) angewandt werden kann. Das Surrogat soll weniger gefährlich als die Arsensäure sein, und es darf die Anwendung desselben die Kosten für die Production der Farben nicht steigern. Die mit dem Surrogat erzeugten Farben dürfen den mit Arsensäure bereiteten Pigmenten weder an Schönheit des Tones, noch an Ausgiebigkeit nachstehen.“

7) „Die goldene Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Eintausend Thaler Demjenigen, der:

- 1) eine Methode angiebt, um im käuflichen Anilinöl leicht und sicher den Gehalt an Anilin und Toluidin zu bestimmen, der zugleich:
- 2) den Einfluß bestimmt, welchen die Verschiedenheit des Mischungsverhältnisses beider Bestandtheile auf die Ausbeute an Fuchsin ausübt,
- 3) das Gewicht festsetzt, das die größte Menge krystallisirten Farbstoffes liefert.

Alle drei Theile dieser Aufgabe müssen gemeinsam gelöst werden, damit der Preis ertheilt werden kann.“

Preis-Aufgabe für 1869,
betreffend die Darstellung des Anilinschwarz.

1) „Die silberne Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Fünfhundert Thaler für Analysen des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Anilinschwarz.“

Preis-Aufgabe für 1869,
betreffend die Unschädlichmachung der Arsen-Rückstände der Anilinfarben-Fabriken.

2) „Die goldene Denkmünze, oder deren Werth, und außerdem Zweitausend Thaler für ein Verfahren, die Arsen-Rückstände der Anilinfarben-Fabriken unschädlich zu machen.

Allgemeine Bestimmungen.

Die zu Anfange eines Jahres gegebenen Preisaufgaben sind innerhalb eines Zeitraums von zwei Jahren zu lösen. Drei Monate vor dem Ablauf des Termins müssen die Bewerbungen eingesendet sein. Verlängerung des Termins findet nur dann statt, wenn sie öffentlich bekannt gemacht wird. Es steht den Preisbewerbern frei, ihre Namen zu nennen, oder statt dessen die Abhandlungen mit einem Motto zu versehen, und ihre Namen versiegelt in einem Couvert beizufügen, welches dasselbe Motto trägt. Das Couvert wird nur dann geöffnet, wenn das Motto den Preis gewinnt. Preisbewerber, welche den Preis nicht gewinnen, erhalten Beschreibungen, Zeichnungen und Modelle zurück, wenn sie gestatten, das Couvert zu öffnen, und wenn ihre Namen mit dem versiegelten Motto übereinstimmen.

Die Bedingungen, welche der Bewerbende zu erfüllen hat, sind nach den §§ 27, 28 und 29 des Statuts des Vereins, vom 24. November 1820, folgende:

- § 27. Wer sich um einen von dem Vereine ausgesetzten Preis bewirbt, oder auf eine der Gesellschaft gemachte Mittheilung den Anspruch auf Belohnung gründet, ist verpflichtet, den Gegenstand genau und vollständig zu beschreiben, und ihn, wo es seine Natur zulässt, in einer vollständigen und correcten Zeichnung, im Modell, oder völliger Ausführung vorzulegen.
- § 28. Die Gesellschaft ist befugt, wenn sie es für nöthig erachtet, das Urtheil eines Sachverständigen, der nicht Mitglied des Vereins ist, über die Preisfähigkeit eines Gegenstandes einzuholen.
- § 29. Die Beschreibung, die Zeichnung der Werkzeuge, oder das Modell, worauf ein Preis ertheilt worden, bleiben Eigenthum der Gesellschaft, und diese hat das Recht, den Gegenstand öffentlich bekannt zu machen. Gegenstände, auf welche der Staat Patente ertheilt hat, sind nur dann belohnungsfähig, wenn sich der Bewerber mit dem Vereine über die Beschränkung seines Patentrechts geeinigt hat.

Die Preise des Vereins bestehen theils in goldenen, theils in silbernen Denkmünzen, von denen erstere einen Werth von 100 Thalern, letztere von ungefähr 20 Thalern besitzen. Um aber unbemittelten

Concurrenten einiger Ersatz für verwendete Auslagen zu gewähren, so werden, auf Verlangen, statt der ersteren 100 Thaler und statt der letzteren 50 Thaler gezahlt und ein Exemplar der in Erz ausgeprägten Denkmünze beigelegt.

Nächste Sitzung: am 11. October.

Berichtigung

in No. 10 Seite 289:
lies: R. Gerstl statt C. Gerstl.

Sitzung vom 11. October.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Der Präsident begrüsst die Gesellschaft bei ihrer ersten Vereinigung nach Ablauf der Ferien; auf seine Anfrage wird das Protocoll der Sitzung vom 26. Juli genehmigt.

Es werden darauf gewählt:

1) als einheimisches Mitglied

Hr. W. Otto, stud., Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren:

Alex. Crum Brown, Professor, Edinburgh.

A. Haase, Dr. phil., Rostock.

Th. Höpfner, Fabrikant, Breslau.

Osc. Kästner, Chemiker, Stassfurt.

W. Kellner, Dr. phil., Woolwich (England).

W. Louguinine, St. Petersburg.

C. Voit, Professor, München.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Grundriss der Thermochemie, von Prof. Dr. Alex. Naumann in Giessen, übersandt von der Vieweg'schen Verlagsbuchhandlung.

Der Präsident kündigt an, dass vor der nächsten Sitzung (25. October) eine ausserordentliche General-Versammlung stattfinden werde zur Beschlussnahme über die Anträge der Herren Oppenheim und Genossen (cf. „Berichte“ 1869, S. 386), sowie der Herren Baeyer und Rammelsberg (cf. „Berichte“ 1869, S. 326).

„Noch muss ich,“ sagt der Präsident nach Erledigung der rein geschäftlichen Vorlagen, „ehe wir unsere wissenschaftlichen Arbeiten wieder aufnehmen, eine traurige Pflicht erfüllen. Ich habe die Gesellschaft von dem schweren Verlust in Kenntniss zu setzen, welchen sie durch den Tod ihres Ehrenmitglieds, des Herrn Thomas Graham in London, erlitten hat. Am 16. September hat der berühmte englische Chemiker seine glorreiche Laufbahn beschlossen. Im Augenblick erwarten Sie von mir kaum mehr als diese kurze Anzeige. Ich hoffe aber, dass es mir in einer späteren Sitzung vergönnt sein möge, der Gesellschaft ein Bild von dem Leben des hervorragenden Forschers zu geben, um den Physik und Chemie in gleichem Maasse trauern.“

Graham war einer von den eigenartigen Geistern, deren Schaffen auf dem Gebiete der Wissenschaft neue Bahnen bricht. Die junge Deutsche Chemische Gesellschaft ist glücklich, diesen edlen Namen, an den sich so grosse Erinnerungen knüpfen, in ihren Registern zu besitzen. Ich fordere die Anwesenden auf, das Andenken unseres heimgegangenen Ehrenmitgliedes durch Erhebung von ihren Sitzen zu ehren.“

Die Versammlung erhebt sich.

Der Präsident legt der Gesellschaft schliesslich eine in Palladium-Wasserstoff geprägte Medaille vor, welche Graham nur wenige Tage vor seinem Tode Hr. Magnus, der sich gerade in London befand, für ihn eingehändigt hatte. Die Medaille hat die Grösse eines Zweigroschenstücks; sie trägt auf der einen Seite das Bildniss der Königin von England, auf der andern den Namen Graham mit der Randschrift Palladium-Hydrogenium 1869. Eine die Medaille begleitende Notiz besagt, dass dieselbe 147 Cubikcent. oder 900 Mal ihr eigenes Volum Wasserstoff enthält. Da die Medaille etwas mehr als 1 Millimeter Dicke hat, so ist demnach eine Wasserstoffsäule von nahezu Meterhöhe in derselben condensirt.

Vorträge.

164. C. Freese: Ueber chromsaure Salze.

Die Resultate einer auf Anregung des Herrn Prof. Rammelsberg von mir unternommenen Arbeit über chromsaure Salze erlaube ich mir der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorzulegen.

Von Chromaten des Silbers scheinen nur zwei zu existiren. Lösungen von K^2CrO^4 und $AgNO^3$ geben mit einander braunrothe Fällungen, die trotz ihres verschiedenen Aussehens, das durch Anwendung grosser Mengen der einen Lösung gegen sehr geringe der anderen bedingt ist, doch dieselbe Zusammensetzung, die des normalen Silberchromats haben. Ebenso erhält man aus Lösungen von $K^2Cr^2O^7$ und $AgNO^3$ stets das reine Bichromat des Silbers, mag man von der Chromlösung einen bedeutenden Ueberschuss oder nur Spuren anwenden.

Um die Existenz basischer Silberchromate auszumitteln, habe ich Ag^2O mit einer Lösung von K^2CrO^4 längere Zeit erhitzt; in dem dann mit heissem Wasser erschöpften grauschwarzen Niederschlag fand ich das Verhältniss von $Ag:Cr$ annähernd = 7:3. Seine Zusammensetzung nähert sich der des normalen Chromats so sehr, dass hier wohl keine besondere Sättigungsstufe, sondern nur normales

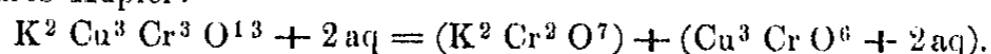
Silberchromat mit etwas beigemengtem Ag^2O anzunehmen ist. Die gleiche Behandlung von Ag^2O mit einer Lösung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ liefert das reine normale Silberchromat. Nach diesen Versuchen dürfte die Existenz basischer Silberchromate nicht wahrscheinlich sein.

Das normale Quecksilberoxydulchromat erhält man am sichersten durch Fällen von überschüssigem HgN^2O^6 mit $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$; der so erhaltene Niederschlag erleidet beim Auswaschen mit Wasser keine Zersetzung. Die Fällung aus HgN^2O^6 durch K^2CrO^4 dagegen behält nur beim Waschen mit verdünnter Salpetersäure die Zusammensetzung des normalen Chromats; beim Waschen mit Wasser verringert sich der Chromgehalt in dem Niederschlag, durch welchen Umstand wohl L. Gmelin, der zuerst die Zusammensetzung desselben ermittelte, verleitet wurde, die fragliche Fällung für dreiviertel-chromsaures Salz zu halten.

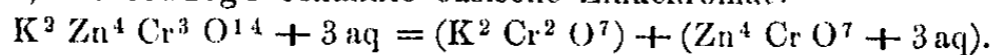
Von basischen Chromaten des Quecksilberoxyds scheint nur eins, das drittel-chromsaure Salz zu existiren, indem die verschiedensten Methoden, die ein basisches Chromat erwarten lassen, auf diese Sättigungsstufe führen; nach meinen Versuchen sind auch die Fällungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch K^2CrO^4 und durch $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ das fragliche Salz. Auch das von Geuther (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 244) beschriebene zweisiebentel-chromsaure Quecksilberoxyd ist wohl nur ein durch freies HgO oder durch basisches Nitrat resp. Sulfat verunreinigtes drittel-chromsaures Salz.

In älteren Werken findet man basische Kupferchromate von grüner Farbe beschrieben. Diese Niederschläge verdanken aber ihre grüne Farbe nur einem Gehalt an basischem Sulfat oder H^2CuO^2 . Das einzige bekannte basische Kupferchromat hat eine braune Farbe und ist ein drittel-chromsaures Salz = $\text{Cu}^3\text{CrO}^6 + 2\text{aq}$. Diese Zusammensetzung zeigen nicht allein die Niederschläge, welche man durch Mischen kochender Lösungen von CuSO^4 und K^2CrO^4 erhält (abgesehen davon, dass bei nicht starkem Vorwalten der Chromlösung ein Theil des Chroms in ihnen durch Schwefel ersetzt ist) und die von Malaguti und Sarzeau als viertel-chromsaures Kupfer = $\text{Cu}^4\text{CrO}^7 + 5\text{aq}$ beschrieben wurden, sondern man erhält auch das drittel-chromsaure Salz beim Versetzen von basischem Kupfercarbonat mit einer Chromsäurelösung, bis der Niederschlag frei von Carbonat ist, sowie durch Behandeln von H^2CuO^2 mit einer Lösung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ und nachheriges wiederholtes Auskochen mit Wasser. (Schon früher hat Viefhaus diese Sättigungsstufe durch Digeriren von chromsaurem Baryt mit einer Kupfervitriollösung erhalten.) Das basische Kupferchromat verliert seine 2 Mol. aq im Luftbade bei etwa 260^0 und nimmt solche beim Stehen an feuchter Luft langsam wieder auf.

Chromsaures Kupfer-Kali bildet sich nicht allein auf die früher von Knop angegebene Weise (Behandeln von H^2CuO^2 mit einer Lösung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$), sondern auch bei Einwirkung kalter Lösungen von CuSO^4 und K^2CrO^4 auf einander. Kochendes Wasser spaltet dieses Doppelsalz in $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ und drittel-chromsaures Kupfer:



Letztere Erscheinung finden wir auch bei dem entsprechenden Zinksalze; das bei Einwirkung kalter Lösungen von ZnSO^4 und K^2CrO^4 auf einander entstehende Doppelsalz, dessen Zusammensetzung $\text{K}^2\text{Zn}^4\text{Cr}^3\text{O}^{14} + 3\text{aq}$ ist, spaltet sich unter längerer Einwirkung kochenden Wassers in $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ und viertel-chromsaures Zink, das einzige bekannte basische Zinkchromat:



Beim Behandeln von Zinkoxyd mit einer kochenden Lösung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ resultirt ein gelber Niederschlag, der ebenso wie obiges Doppelsalz als eine Zusammenlagerung von $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ mit viertel-chromsaurem Zink aufzufassen ist.

Das basische Zinkchromat verliert seine 3 Mol. aq im Luftbade bei etwa 270° . Die sich auch bei diesem entwässerten Salz zeigende Wiederaufnahme des Wassers bei langem Stehen an feuchter Luft findet sich überhaupt bei sämtlichen von mir untersuchten ursprünglich wasserhaltigen, in höherer Temperatur wasserfrei gewordenen Chromaten.

Das basisch-chromsaure Cadmium, welches beim Mischen kochender Lösungen von CdSO^4 und K^2CrO^4 fällt, ist nicht, wie Malaguti und Sarzeau angegeben haben, zweifünftel-basisches Salz = $\text{Cd}^5\text{Cr}^2\text{O}^{11} + 8\text{aq}$, sondern halb-chromsaures Cadmium = $\text{Cd}^2\text{CrO}^5 + \text{aq}$, und zwar zeigt sich wie bei den basischen Chromaten des Kupfers und Zinks auch hier eine theilweise Vertretung des Chroms durch Schwefel, wenn nicht die Chromlösung in bedeutendem Ueberschuss angewandt worden ist, während die Sättigungsstufe dieselbe ist. Das Cadmiumsalz verliert sein Wasser bei etwa 260° .

Auch die früher von Malaguti und Sarzeau angegebene Zusammensetzung der basischen Chromate von Nickel und Kobalt, die durch Fällen kochender Lösungen des betreffenden Sulfats mit K^2CrO^4 erhalten werden, kann ich nicht bestätigen. Das Nickelsalz ist nach meinen Analysen drittel-chromsaures Salz = $\text{Ni}^3\text{CrO}^6 + 3\text{aq}$ (M. und S. beschrieben es als viertel-chromsaures Nickel = $\text{Ni}^4\text{CrO}^7 + 6\text{aq}$) und die analog dargestellte Kobaltverbindung ist halb-chromsaures Salz = $\text{Co}^2\text{CrO}^5 + 2\text{aq}$ (nach M. und S. soll sie drittel-chromsaures Kobalt = $\text{Co}^3\text{CrO}^6 + 4\text{aq}$ sein). Das Nickelsalz verliert von seinen 3 Mol. aq. eins schon bei 190° , den Rest erst bei etwa 300° ; aus dem Kobaltsalz geht die

Hälfte des Wassers beim Erhitzen auf wenig über 200° und das zweite Mol. bei 300° fort.

Das basisch-chromsaure Manganoxydul, welches beim Mischen kochender Lösungen von $MnSO^4$ und K^2CrO^4 niederfällt und bekanntlich halb-chromsaures Salz = $Mn^2CrO^5 + 2aq$ ist, verliert bei etwa 180° die Hälfte, aber erst über 300° hinaus erhitzt den Rest seines Wassers.

In Betreff der Details erlaube ich mir auf die demnächst in Poggendorff's Annalen erscheinende Abhandlung zu verweisen.

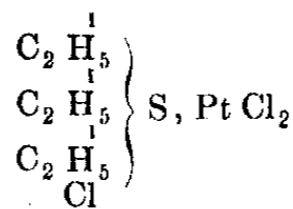
165. Fr. Dehn: Zur Kenntniss der Sulfinverbindungen.

Nachdem Oefele *) nachgewiesen hatte, dass bei Einwirkung von Aethylsulfür auf Jodäthyl durch directe Anlagerung die Jodverbindung eines in seinen Eigenschaften dem Ammoniak ähnlichen einatomigen Radicals entstehe, in dem Stickstoff durch Schwefel vertreten, und dass er Triäthylsulfin nannte, versuchte ich Verbindungen dieser Art mit zweiatomigen Alkoholradicalen darzustellen**), und diente mir als Ausgangspunkt hierzu das Aethylsulfür und Aethylenbromür.

Werden diese in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 124°—130° C. erhitzt, so tritt gegenseitige Einwirkung ein, die in erster Linie in einer theilweisen Umsetzung in Aethylensulfür und Bromäthyl beruht, welche beide in ziemlichen Mengen isolirt wurden. In zweiter Linie entstehen aber Verbindungen, die Additionsproducte sowohl der ursprünglich angewandten Körper unter sich, als auch mit den bei der ersten Einwirkung entstandenen neuen Verbindungen sind. Eine zweite Umsetzung lässt gleichzeitig aus Aethylenbromür und Wasser Aldehyd und Bromwasserstoff entstehen.

Von den Producten der Addition wurden zwei in der Form der Platinchlorid-Doppelsalze isolirt und untersucht:

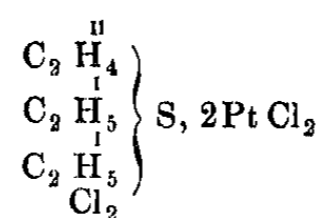
1) Das Triäthylsulfin-Platinchlorid



*) Annal. Chem. Pharm., CXXXII, 82.

**) Ebendasselbst, Suppl. IV, 83.

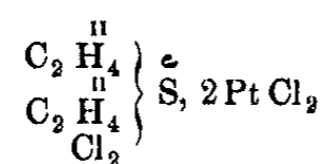
und 2) Das Aethylen-Diäthylsulfur-Platinchlorid



Das Triäthylsulfur repräsentirt in allen seinen Verbindungen wie ein wohlcharakterisirtes einatomiges Radical, während letztere Verbindung durch den Eintritt des Aethylens ausgesprochen zweiatomig sich verhält.

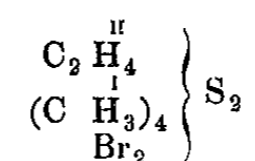
Bei allen Versuchen ihrer Bildung treten beide stets nebeneinander auf, erstere aber vorherrschend.

Zwar nicht sicher nachgewiesen, aber sehr wahrscheinlich gemacht wurde die Existenz einer dritten Verbindung: des Diäthylsulfurchlorürs, dessen Platin doppelsalz der Formel



entsprechend zusammengesetzt erscheint.

Widersprechend den Resultaten meiner Versuche giebt Cahours*) an, durch Einwirkung von Aethylenbromür auf Methylsulfur in zugeschmolzenen Röhren reichliche Mengen eines krystallisirten Körpers erhalten zu haben, dem er auf Grund der ausgeführten Analysen die Formel



giebt.

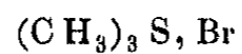
Es wurden deshalb die Versuche Cahours' genau nach seiner Angabe wiederholt und jene Krystalle auch in reichlicher Menge erhalten, die in Aether unlöslich, in kaltem absoluten Alkohol schwer, in Wasser und verdünntem Alkohol in der Kälte, sowie in heissem absoluten Alkohol leicht löslich sind und an feuchter Luft rasch zerfliessen. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure wurden ziemlich grosse glänzende rhombische Krystalle erhalten, die in ihrem Habitus vollständig mit denen des Triäthylsulfurjodürs übereinstimmten.

Zur Analyse wurden die Krystalle mehrere Tage im Vacuum getrocknet.

*) Annal. Chem. Pharm., CXXXVI, 151.

I. 0,3079 Grm. gaben 0,2548 Grm. CO₂ und 0,1608 Grm. H₂O
 II. 0,5583 - - - 0,4661 - - - 0,2860 - - -

Diese Daten führen zur Formel des Trimethylsulfimbromürs

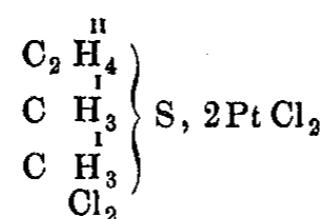


welche verlangt:		gefunden:		während Cahours' Formel	
				$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \overset{\text{H}}{\text{H}_4} \\ (\text{C H}_3)_4 \\ \text{Br}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2$	
		I.	II.	verlangt:	
C ₃	22,93%	22,57	22,73	C ₆	23,08
H ₉	5,73	5,80	5,70	H ₁₆	5,13
S	20,38	—	—	S ₂	20,51
Br	50,96	—	—	Br ₂	51,28

Ganz analog den früher beobachteten Fällen war auch hier der Bildung von Trimethylsulfimbromür eine partielle Umsetzung zwischen Aethylenbromür und Methylsulfür in Methylbromür und Aethylensulfür vorausgegangen.

Um die Identität der erhaltenen Krystalle noch weiter festzustellen, wurde sowohl aus ihnen, als auch aus reinem Trimethylsulfinjodür durch Ueberführen in die Chlorverbindung, Fällen mit überschüssigem Platinchlorid, Waschen des Niederschlags mit kaltem und Lösen in einer grösseren Menge heissen Wassers die Platindoppelverbindung dargestellt und durch Einstellen in heissen Sand einer sehr langsamen Abkühlung überlassen. Aus beiden Lösungen schieden sich ziemlich grosse, schön ausgebildete Krystalle aus, deren Grundform ein reguläres Octaëder in Combination mit Würfel ist; auch in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel stimmen beide Salze überein, so dass sie mit Recht als identisch bezeichnet werden können.

Wird die bei dem Versuche nach Cahours resultirende Mutterlauge durch Krystallisation möglichst von Trimethylsulfimbromür befreit, und kalt mit HCl und Platinchlorid versetzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der an kochendes Wasser nur etwas Trimethylsulfimchlorid abgibt, während der grösste Theil in kochendem Wasser unlöslich ist. Es ist das Platindoppelsalz einer Aethylen enthaltenden Verbindung, des Aethylendimethylsulfim-Platinchlorids

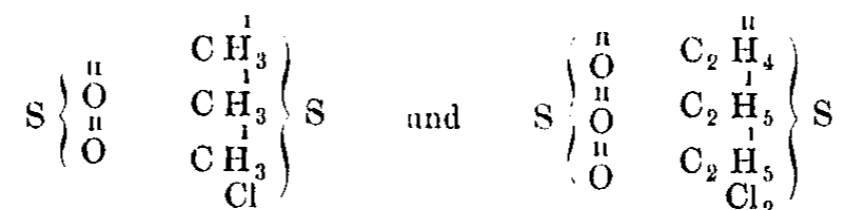


wahrscheinlich durch etwas Diäthylensulfim-Platinchlorid verunreinigt.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung, die der Formel Cahours' entspricht, existirt nach meinen Versuchen nicht, und beruhen die Angaben dieses Forschers möglicherweise auf einer mangelhaften Analyse.

Was die Constitution der Sulfinverbindungen betrifft, so lassen sich beide Formen, wie schon Cahours angiebt, mit der schwefligen und der Schwefel-Säure vergleichen.

Der schwefligen Säure würden die einatomigen Sulfinverbindungen entsprechen, in denen an Stelle von $2\overset{\text{II}}{\text{O}}$ drei einatomige Radikale und 1 Atom eines einatomigen Elementes lagern, während sich die zweiatomigen Sulfinverbindungen mit der Schwefelsäure vergleichen lassen.



Die Ansichten Kolbe's*) über die Aethylen-haltenden Sulfinverbindungen sind jedenfalls nur theoretische, denen ich bis jetzt nicht beitreten kann.

Durch Berufsgeschäfte genöthigt, für jetzt die weitere Untersuchung dieser Körper abzuschliessen, sei hier noch kurz ein Verfahren zur leichten Darstellung des Triäthylsulfinjodürs angegeben. Starke Flaschen von 400—500 Cubikcentim. Inhalt füllt man zu $\frac{1}{4}$ mit einer Mischung von gleichen Mol. Schwefeläthyl und Jodäthyl unter sehr schwachem Vorwalten des ersteren, erhitzt die Flaschen auf dem Dampfbad bis zum beginnenden Sieden der Mischung, setzt dann rasch einen Kork fest auf, überbindet denselben und überlässt die Flaschen im Dampfschrank sich selbst, bis die ganze Mischung in eine feste Krystallmasse umgewandelt ist, welche nach völligem Erkalten mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether gewaschen und nöthigenfalls aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird. Aus der alkoholisch-ätherischen Waschflüssigkeit setzen sich beim Stehen noch kleine Mengen von oft sehr schön ausgebildeten Krystallen ab.

166. Jul. Thomsen: Ueber Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

Hr. L. Hermann hat im Chemischen Centralblatt 1869 No. 34—35 die von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen der

*) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 813.

Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen einer Berechnung unterworfen, um etwaige Gesetzmäßigkeiten nachzuweisen. Die Grundlage seiner Berechnungen bilden die Ansichten der modernen Chemie: die Bindung der Atome und der Valenzen. Die erreichten Resultate scheinen beim ersten Anblick den neueren Ansichten eine bedeutende Stütze zu liefern, aber bei einer genaueren Kritik zeigt das Ganze sich als eine Illusion.

Hr. H. nimmt an, dass den einzelnen Valenzpaaren eine bestimmte Verbrennungswärme entspricht, und kommt dann, weil stets in homologen Reihen ein constanter Unterschied in der Zusammensetzung, also auch in den Valenzpaaren besteht, zu dem Schluss, dass in homologen Reihen die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der Molecüle der einzelnen Glieder den Differenzen in der Zusammensetzung proportional sind. Dieses ist aber ein Irrthum. Dass die Differenzen zwischen den physischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen den Differenzen zwischen der Zusammensetzung derselben approximativ proportional sind, ist schon lange erkannt; aber eine vollständige Proportionalität findet nicht statt; es zeigt dieses sowohl der Versuch als die Theorie. Die Sache lässt sich folgendermassen sehr leicht überschauen.

Wenn A das erste Glied einer homologen Reihe und B die constante Differenz zwischen zwei nach einander folgenden Gliedern bezeichnet, dann hat ein willkürliches Glied der Reihe, z. B. das n^{te} , die Zusammensetzung

$$A_n = A + (n - 1) B.$$

Wenn nun a_1 die Verbrennungswärme eines Molecüls der Verbindung A oder des ersten Gliedes der homologen Reihe und b die Verbrennungswärme der constanten Differenz B bezeichnet, wenn ferner die Wärmetönung*) bei der Bildung der Verbindung A_n aus den Bestandtheilen A und $(n-1) B$ durch $f[A, (n-1) B]$ bezeichnet wird, dann ist, übereinstimmend mit den jetzt überall, auch von Hrn. Hermann anerkannten Grundsätzen der Thermochemie, wie ich sie schon vor 15 Jahren entwickelt habe**), die Verbrennungswärme des Molecüls der Verbindung A_n durch

$$a_n = a_1 + (n - 1) b - f[A, (n - 1) B] \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

auszudrücken.

Da nun die Verbrennungswärme des ersten Gliedes der Reihe

*) Das Wort Wärmetönung habe ich schon seit Jahren benutzt, um gleichzeitig Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption zu bezeichnen.

**) Pogg. Ann. Bd. 88 p. 349.

gleich a_1 ist, wird die Differenz zwischen der Verbrennungswärme des n^{ten} und 1sten Gliedes

$$a_n - a_1 = (n - 1) b - f[A, (n - 1) B] \dots (2)$$

Hieraus folgt nun ganz einfach, dass die Differenzen zwischen der Verbrennungswärme der Molecüle zweier Glieder einer homologen Reihe **nur dann** proportional mit der Differenz in der Zusammensetzung der Glieder sind, wenn

$$\left. \begin{array}{l} \text{entweder } f[A, (n - 1) B] = 0 \\ \text{oder } f[A, (n - 1) B] = (n - 1) d \end{array} \right\} \dots (3)$$

das ist in Worten: wenn das Hinzutreten der constanten Differenz B entweder ohne Wärmetönung geschieht, oder die Wärmetönung stets dieselbe ist, wenn die Zusammensetzung der Verbindung um B wächst.

Vergleichen wir jetzt die empirischen Resultate mit dem oben Entwickelten. Ich benutzte die von Hrn. Hermann in der Tabelle I durch W bezeichneten Grössen, welche die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit der Körper im dampfförmigen Zustande bezeichnete. Multipliciren wir diese Grössen mit der Molecularzahl, so erhalten wir die Verbrennungswärme des Molecüls. Da diese Zahlen alle sehr gross sind, habe ich sie alle mit 1000 dividirt, und es bezeichnen demnach die Zahlen in der Spalte a_n , wie viele Kilogramm Wasser um einen Grad Celsius erwärmt werden können durch die Verbrennung eines Molecüls der Verbindung A_n , wenn die Atomzahl des Wasserstoffs gleich 1 Gramm gesetzt wird.

A_n	n	a_n	$a_n - a_1$	$\frac{a_n - a_1}{n - 1}$
Alkohole $C_n H_{2n+2} O$	1	160		
	2	309	149	149
	5	735	575	144
	16	2405	2245	150
Zusammengesetzte Aetherarten $C_{n+1} H_{2n+2} O_2$	1	240		
	2	370	130	130
	3	521	281	140
	4	650	410	137
	5	802	562	140
	6	964	724	145
	9	1374	1134	142
31	4639	4399	147	

In der Reihe der fetten Säuren und der Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$ fehlt uns das erste Glied. Freilich geben Favre und Silbermann eine Zahl für die Ameisensäure, sie ist aber durchaus falsch. Für diese Verbindungen haben wir:

A_n	n	a_n	$a_n - a_3$	$\frac{a_n - a_2}{n - 2}$
Säuren $C_n H_{2n} O_2$	2	199		
	4	465	266	133
	5	614	415	138
	16	2227	2028	145
Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$	2	310		
	5	756	446	149
	10	1487	1177	147
	11	1628	1318	146
	16	2318	2008	143
	20	2859	2549	142

Von den Aethern sind nur zwei untersucht und für diese erhielt man folgende Zahlen:

A_n	n	a_n	$a_n - a_3$	$\frac{a_n - a_3}{n - 3}$
Aether $C_{n+1} H_{2n+4} O$	3	622		
	9	1501	879	146

Alle diese Verbindungen gehören der grossen Gruppe der fetten Körper an; einige andere isolirt stehende Verbindungen, deren Homologe nicht untersucht worden sind, müssen wir ausser Acht lassen.

Der in der letzten Spalte dieser Tabellen enthaltene Werth ist zufolge Formel (2)

$$\frac{a_n - a_1}{n - 1} = b - \frac{f[A, (n - 1) B]}{n - 1} = \varphi_1$$

Dass φ_1 keine constante Grösse ist, zeigt schon ein flüchtiger Blick auf die erhaltenen Zahlen. In der Gruppe der zusammengesetzten Aetherarten variirt sie von 130 bis 147, steigt demnach gleichzeitig mit n oder mit der grösseren Molecularzahl der Verbindung. In der Gruppe der Alkohole variirt wohl der Werth von 144 bis 150, scheint aber von der Molecularzahl ziemlich unabhängig. In der Gruppe der Säuren und Kohlenwasserstoffe, für welche der Ausdruck

$$\frac{a_n - a_2}{n - 2} = b - \frac{f[A_2, (n - 2) B]}{n - 2} = \varphi_2$$

geschrieben werden muss, steigt der Werth von 133 bis 145 mit wachsender Molecularzahl, während er von 149 bis 142 regelmässig abnimmt in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe. Dass der Werth φ keine constante Grösse ist und dass er von der Molecularzahl abhängig ist, geht demnach deutlich aus den Versuchen hervor.

Hr. Hermann nimmt aber den Werth φ als constant an; es ist in seiner Tabelle 2

$$\varphi = 2u + v = 147$$

(oder richtiger 147000, weil da alle Zahlen das Tausendfache sind); dieses ist aber im Widerspruch mit den experimentellen Resultaten und kann nicht gestattet werden.

Die Variationen der Grösse φ sind nicht solche, dass sie allein als Beobachtungsfehler betrachtet werden können, denn es zeigen die Variationen eine bestimmte Regelmässigkeit, welche an ähnliche Verhältnisse in andern Gebieten der Thermochemie erinnern.

Die Grösse φ variirt von 130 bis 150; als Mittel von allen obigen Specialwerthen erhält man 143, während Hr. H. 147 als Mittelwerth annimmt. Da die Abweichungen vom Mittel nicht sehr bedeutend sind, kann man, den Werth als constant betrachtend, mit einer gewissen Approximation die Verbrennungswärme berechnen, wenn man diejenige eines Gliedes der homologen Reihe kennt.

Was ist nun aber die Verbrennungswärme des Molecüls? Bisher haben wir nämlich nur die muthmassliche Gesetzmässigkeit in den Differenzen der Verbrennungswärme betrachtet.

In den von Hr. H. berechneten Verbrennungswärmen der ersten Glieder der homologen Reihen haben wir den besten Beweis für die Unhaltbarkeit seiner Theorie. Er findet nämlich (Tabelle 2), dass die Verbrennungswärme des Molecüls Holzgeist, Ameisensäure-Methyläther und Grubengas sich wie 3:4:4 verhalte. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure wollen wir ganz ausser Acht lassen, weil der Versuch mit einem enormen Fehler behaftet ist. Für das Grubengas ist die Verbrennungswärme 187, und wir haben dann nach den oben stehenden Zahlen für

Holzgeist	$3u = 160$	$u = 53$
Ameisensäure-Methyläther	$4u = 240$	$u = 60$
Sumpfgas	$4u = 187$	$u = 47$

Die Abweichungen sind hier so bedeutend, dass von keiner Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung die Rede sein kann. Hr. H. ist deshalb genöthigt, der Theorie mehrere Correctionen einzuverleiben; aber hier befindet er sich ganz auf dem Gebiete der Willkür, und es lohnt sich nicht, ihm auf diesem Gebiete weiter zu folgen.

Ich werde dagegen jetzt die Gelegenheit benutzen, darauf aufmerksam zu machen, wie viel oder wie wenig sich aus den von Favre u. Silbermann gemachten Bestimmungen der Verbrennungswärme bezüglich der Gesetzmässigkeiten in den Wärmephänomenen bei organischen Körpern mit Sicherheit ableiten lässt.

Erstens folgt aus diesen Zahlen, dass die Differenzen der Ver-

brennungswärmen homologer Körper approximativ den Differenzen in der Zusammensetzung proportional sind.

Man kann demnach mit einer gewissen Approximation die fehlenden ersten Glieder in den Reihen der fetten Säuren und der entsprechenden Kohlenwasserstoffe berechnen. Es wird demnach die Verbrennungswärme des Molecüls der Ameisensäure

$$(\text{C H}_2 \text{ O}_2, \Theta) = 199 - 132 = 67^*).$$

Der Werth φ steigt nämlich in der Reihe der fetten Säuren von 133 bis 145; die Differenz zwischen den beiden ersten Gliedern wird demnach sehr wahrscheinlich 132.

Die Verbrennungswärme eines Molecüls Methylen wird, indem der Werth von φ regelmässig von 149 bis 142 abnimmt und deshalb für die beiden ersten Glieder sehr wahrscheinlich 150 sein wird,

$$(\text{C H}_2, \Theta_3) = 310 - 150 = 160.$$

Da nun die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds per Molecül

$$(\text{C O}, \Theta) = 67$$

ist, oder soweit die Genauigkeit der Versuche sich erstreckt, genau gleich derjenigen der Ameisensäure, folgt, dass die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser ohne Wärmetönung stattfindet.

Ganz dasselbe Verhältniss findet sich zwischen dem Methylalkohol und dem Methylen, es ist die Verbrennungswärme per Molecül ganz dieselbe, nämlich 160; und es folgt daraus, dass die Bildung des Methylalkohols aus Methylen und Wasser ohne Wärmetönung stattfindet. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die übrigen Alkohole, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

n	$\text{C}_n \text{ H}_{2n+2} \text{ O}$	$\text{C}_n \text{ H}_{2n}$	Differenz
1	160	160	0
2	309	310	+ 1
5	735	756	+ 21
16	2255	2318	- 87

Die Zahlen für die beiden ersten Glieder stimmen völlig überein; bei den beiden letzten tritt eine Differenz von 2,8 und 3,6 Proc. in verschiedener Richtung auf; dass hier Beobachtungsfehler eine bedeutende Rolle spielen, ist von vorn herein einleuchtend; denn eine solche Unregelmässigkeit, wie die Differenzen zeigen, ist nicht naturgemäss. Es lässt sich aus diesen Zahlen weiter nichts ableiten, als dass wahrscheinlich

$$(\text{C}_n \text{ H}_{2n}, \text{H}_2 \text{ O}) = 0$$

*) Die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit Ameisensäure wird demnach $\frac{67}{46} \cdot 1000 = 1457$.

oder dass die Bildung des Alkohols aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Wärmetönung geschieht.

Für die Aether zeigt sich ein ähnliches Phänomen, aber nur zwei Glieder sind untersucht:

n	$\epsilon_{2n} H_{4n+2} \Theta$	$2 \epsilon_n H_{2n}$	Differenz
2	622	620	- 2
5	1501	1512	+ 11

Die Uebereinstimmung ist grösser als die Genauigkeit der Versuche erwarten lässt, und ist demnach wahrscheinlich

$$(2 \epsilon_n H_{2n}, H_2 \Theta) = 0$$

oder dass die Bildung der Aether aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Wärmetönung stattfindet.

Eine unmittelbare Folge der beiden letzten Resultate wird dann, dass die Bildung der Aether aus den entsprechenden Alkoholen durch Austreten von Wasser ohne Wärmetönung stattfindet.

Es ist bei weitem meine Meinung nicht, dass diese Reactionen ohne Wärmetönung stattfinden, sondern dass die bekannten Versuche von Favre u. Silbermann darüber durchaus keine Auskunft geben.

Vergleichen wir ferner die Verbrennungswärme der zusammengesetzten Aetherarten mit denjenigen der Alkohole und Säuren, aus welchen sie durch Austreten von Wasser gebildet werden können, so erhalten wir die folgenden Resultate:

r	s	$\epsilon_r H_{2r+2} \Theta$	$\epsilon_s H_{2s} \Theta_2$	Summa	$\epsilon_{r+s} H_{2(r+s)} \Theta_2$	Differenz
1	1	160	67	227	240	- 13
1	2	160	199	359	372	- 13
2	1	309	67	376	368	+ 8
2	2	309	199	508	521	- 13
1	4	160	465	625	650	- 25
1	5	160	614	774	802	- 28
2	5	309	614	923	954	- 31
5	2	735	199	934	972	- 38
5	5	735	614	1349	1374	- 25
16	16	2405	2227	4632	4689	- 7

Die fünfte Spalte enthält die Summe der Verbrennungswärme des Molecüls der Säure und des Alkohols, welche unter Austreten von Wasser die zusammengesetzte Aetherart bilden, deren Verbrennungswärme in der 6ten Spalte enthalten ist. Die letzten Zahlen

sind alle mit einer Ausnahme grösser als die eben besprochene Summe, und wären die Versuche hinlänglich genau, so wird man daraus schliessen können, dass die Bildung der zusammengesetzten Aetherarten aus den entsprechenden Säuren und Alkoholen unter Austreten von Wasser von einer Wärmeabsorption begleitet ist, deren Grösse höchstens 6 Procent von der Verbrennungswärme des Molecüls beträgt.

Eben dieser Umstand, dass die Verbrennungswärme sehr bedeutend gegen die wahrscheinliche Absorption bei der Bildung der zusammengesetzten Aetherarten auf die angegebene Weise ist, erlaubt keine weiteren Schlüsse; man kann die Absorption per Molecül als constant oder mit der Molecularzahl als wachsend annehmen; aber aus den Versuchen lässt sich bezüglich darauf durchaus nichts ableiten, denn die Versuche besitzen die Genauigkeit nicht, dass man aus den nur wenigen Procenten der beobachteten Grössen betragenden Differenzen etwas Specielleres ableiten kann. Nur soviel scheint festgestellt zu sein, dass für die fetten Körper

- 1) das erste Glied der Säuren, Alkohole und Aether aus den Radikalen CO , CH_2 und H_2O ohne erhebliche Wärmetönung gebildet werden;
- 2) die zusammengesetzten Aether aus den entsprechenden Säuren und Alkoholen unter Wärmeabsorption gebildet werden;
- 3) dass die Bildung der Glieder einer homologen Reihe auf dem ersten Gliede durch Hinzutreten von CH_2 von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, die für jedes hinzutretende Molecül CH_2 etwa 10—30 beträgt, und
- 4) dass die Verbrennungswärme des Molecüls der Ameisensäure 67 und diejenige des Methylens 160 Wärmeeinheiten beträgt.

Es lässt sich leicht zeigen, dass mehrere muthmassliche Gesetzmässigkeiten, wie z. B. diejenige, dass die Verbrennungswärme der zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge proportional sei u. s. w., nur ganz approximativ sind und ihren wahren Grund in dem oben entwickelten haben, aber durchaus nichts über die die Bildung der Verbindungen begleitende Wärmeentwicklung lehren, und es ist eben nur diese, welche über die Constitution der Verbindungen Auskunft zu geben vermag.

Universitäts-Laboratorium in Kopenhagen, 30. Septbr. 1869.

167. L. Henry: Zur Geschichte der Salicylverbindungen.

Dritter Theil.

I. Salicylsäure-Nitril $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$

Die Salicylsäure $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COHO \end{smallmatrix}$ muss in ihrer Eigenschaft als einbasische Säure zwei Ammoniakderivate geben können, nämlich ein Amid $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COH_2N \end{smallmatrix}$ und ein Nitril = $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$

Diese beiden Körper sind schon ziemlich lange bekannt. Der erste wurde 1844 von Cahours dargestellt, sein Studium darauf wieder aufgenommen und vervollständigt von Limpricht*) 1856. Diesem gelang es auch, dasselbe zu entwässern durch Erhitzen auf ungefähr 270° und so die Verbindung $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$ zu erhalten.

Der damals herrschenden Idee gemäss, dass die Salicylsäure zwei-basisch sei, betrachtete Limpricht die von Cahours erhaltene Verbindung $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COH_2N \end{smallmatrix}$ als eine amidirte Säure, die Salicylamid-säure und deren Entwässerungsprodukte $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$ als ein Imid, als Salicylimid.

Diese Benennungen und die Folgerungen, die sich daran knüpfen über die chemische Constitution dieser Körper, sind nicht mehr übereinstimmend mit den heutigen Ansichten über die Salicylsäure; es müssen davon ebenso viele Ammoniakderivate und von derselben Constitution bestehen, als von der Benzoesäure, nur müssen dieselben neben den Funktionen eines Amids oder Nitrils auch die eines Phenols zeigen, wie die Salicylsäure selbst. — Die Sachlage ist einfach in Bezug auf die Verbindung $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COH_2N \end{smallmatrix}$, deren Eigenschaften soweit als Amid und Phenol gut bekannt sind; auch hat der Körper seit längerer Zeit seinen eigentlichen Namen Amid wieder. Ich will daher nur auf eine Reaktion aufmerksam machen, die seine eigentliche Natur deutlich zeigt und darin besteht, dass der Körper mit fünffach Chlorphosphor sich in Metachlorobenzonitril $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ CN \end{smallmatrix}$ verwandelt.

Der zweite Körper $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$ dagegen ist wenig bekannt und studirt. Seit Limpricht denselben entdeckte, 1856, ist nichts weiter über ihn bekannt geworden, auch ist er noch unter seiner ersten Be-

*) Annal. der Chemie und Pharmacie. B, 98, S. 256. 1856.

nennung „Salicylsäure-Imid“ in den neuesten Werken von Strecker*) und von Butlerow**) aufgeführt.

Dass die Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} HO \\ CN \end{matrix}$ das Salicylsäure-Nitril ist und die Gruppe (HO) einschliesst, geht aus seiner Bereitungsart auf Kosten des Salicylsäure-Amids, aus seiner Zusammensetzung und aus den Eigenschaften, die Limpricht festgestellt hat, hervor; seine Lösung giebt auch, wie das Salicylsäure-Amid, die betreffenden Niederschläge mit den verschiedenen Metallsalzlösungen. Sie besitzt überdies die so charakteristische Eigenschaft aller Salicylverbindungen, mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu geben.***) Die doppelte Eigenschaft als Phenol und Nitril dieses Körpers geht aber überdies und ganz besonders aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten gegen Benzoylchlorid und gegen fünffach Chlorphosphor hervor. Das Salicylsäure-Nitril bietet endlich noch folgende Eigenthümlichkeiten: Es ist sehr schwierig schmelzbar, bei 260° ist es noch halb fest, beginnt aber schon Dämpfe zu entwickeln; bei ungefähr 270° ist es dickflüssig, von bräunlicher Farbe und gesteht sehr schnell zu einer durchscheinenden bräunlichen Masse, die sich kurze Zeit darauf zersetzt und als eine pulverige, aus kleinen, glänzenden, krystallinischen, schmutzig-gelben Blättchen gebildete Masse darstellt. Diese Eigenthümlichkeit scheint charakteristisch für den Körper. Das Salicylsäure-Amid bildet nach dem Erkalten eine feste, blättrig krystallinische Masse, die sich aber nicht verändert. In einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich der Körper unter Wärme- aber ohne Gas-Entwicklung. Aus dieser dunkelrothen Lösung fällt Wasser einen dunkelgelben Körper, das Nitrosalicylsäure-Nitril $C_6H_3(NO_2) < \begin{matrix} HO \\ CN \end{matrix}$.

II. Benzoylsalicylsäure-Nitril $C_6H_4 < \begin{matrix} (C_7H_5O)O \\ CN \end{matrix}$

(Benzoylsalicylimid von Limpricht.)

Der Körper wird leicht erhalten, wenn man in einem kleinen Kolben, der mit einem Kühlapparat in Verbindung ist, ein Gemisch von gleichen Moleculen Salicylsäure-Nitril und Benzoylchlorür gelinde erhitzt. Obgleich das Nitril für sich sehr schwierig schmilzt, so tritt doch bei Gegenwart von Benzoylchlorür, indem es sich gleichsam darin auflöst, schon bei sehr gelinder Wärme Schmelzung ein. Man hört auf zu erwärmen, wenn sich keine Salzsäure mehr entwickelt; es bleibt dann eine braune, flüssige, schlüpfrige Masse zurück, die mit

*) Strecker, kurzes Lehrbuch der org. Chemie. 1868. S. 643.

**) Butlerow, Lehrbuch der org. Chemie. 1868. S. 591.

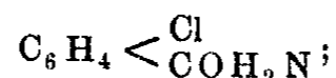
***) Ich muss bemerken, dass ich keine violette, sondern eine dunkelrothe Färbung erhielt.

kaltem Alkohol behandelt wird, um etwa zurückgebliebenes Benzoylchlorür zu entfernen. Die gelbe Masse wird durch Aufnehmen mittelst kochenden Alkohols und Behandeln mit Thierkohle in reinem krystallisirten Zustande erhalten. Das so dargestellte Benzoylsalicylsäure-Nitril stellt kleine, spröde, glänzende, schneeweiße Blättchen dar. Es ist schwierig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in kochendem. Von Wasser sind ungefähr 1100 Theile nöthig zu seiner Lösung. Die heiss bereitete alkoholische Lösung färbt sich roth durch Zusatz von Eisenchlorid. Es schmilzt bei 148—149° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die durch das Erkalten zu einer glasartigen, durchsichtigen und farblosen Masse wird.

III. Metachlorobenzonitril $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ CN \end{smallmatrix}$

Ich habe den Körper durch folgende Reaktionen erhalten:

- 1) durch Einwirkung von Fünffach-Chlor- und auch von Fünffach-Schwefelphosphor auf Metachlorobenzamid



- 2) durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Salicylsäure-Amid $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ COH_2N \end{smallmatrix}$ und

- 3) durch Einwirkung desselben Reagens auf das Salicylsäure-Nitril $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CN \end{smallmatrix}$

Bei allen diesen Reaktionen ist Anwendung von Wärme nöthig; sie verlaufen dann unter den gewöhnlichen Erscheinungen und liefern in allen drei Fällen ein identisches Produkt. Ich habe besonders mit dem Salicylsäure-Amid gearbeitet. Ein Molecül Chlorphosphor mit einem Molecül des Amids wurden zusammen gelinde erwärmt. Die Masse schmilzt leicht zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit unter Entwicklung von Salzsäure. Bei stärkerem Erwärmen bläht sich nun die Masse auf, tritt dann in's Kochen bei ungefähr 120° und lässt Phosphoroxychlorür überdestilliren.

Bei 150° geht etwas Fünffach-Chlorphosphor über, dann steigt die Temperatur rasch auf 260—270°, wo sie stationär bleibt, während ein farbloses, fast reines Produkt überdestillirt. Bei 280—290° tritt Verkohlung unter starkem Aufblähen ein. Das bei 260—270° übergegangene Produkt wird durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron u. s. w. gereinigt. Wie bei allen derartigen Reaktionen ist die Ausbeute geringer als der theoretischen Berechnung entspricht. Aus 29 Grammen Salicylsäure-Amid erhielt ich 8—9 Gr. Produkt; 8½ Nitril gaben 3—4 Gr. Die so geringe Ausbeute rührt jedenfalls von der Bildung von Phosphaten, durch Einwirkung des Oxychlorürs auf die Phenolseite des Amid- oder Nitrilmolecüls, her.

Das Metachlorbenzonnitril krystallisirt sowohl durch Erkalten der kochenden wässerigen, als durch Verdampfen der ätherischen Lösung in langen, prächtig weissen Nadeln. Es ist unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in kochendem Wasser; Alkohol und Aether lösen es leicht auf, sein Geruch ist der des Bittermandelöls oder des Benzonnitrils. Bei 42—43° schmilzt der Körper zu einer farblosen Flüssigkeit, die durch Erkalten zur krystallinischen Masse erstarrt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser bei ganz gelinder Wärme, sublimirt er in Nadeln, bei 232° (nicht corrigirt) kocht er ohne Zersetzung. Durch Auflösung in einem Gemisch von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure bildet sich Metachloronitrobenzonnitril $C_6H_3NO_2 < \begin{smallmatrix} Cl \\ CN \end{smallmatrix}$.

Während einiger Stunden in einem verschlossenen Rohre mit verdünnter Salzsäure auf circa 150° erhitzt, verwandelt er sich in Metachlorbenzoesäure (Chlorosalicylsäure), schmelzbar bei 137°.

So wie es drei gechlorte Benzoensäuren giebt, so müssen auch drei gechlorte Benzonnitrile bestehen, das soeben beschriebene Produkt gehört der Meta-Reihe an, und entspricht dem Nitril der Chlorosalicylsäure. Ein isomerer dieses Körpers ist schon bekannt, es ist das von Lemprecht und von Uslar*) durch Einwirkung von PCl_5 auf das Sulfobenzamid erhaltene Chlorbenzonnitril. Dieser Körper gehört jedenfalls der Ortho-Reihe an, in der That erhält man durch Einwirkung von PCl_5 auf Sulfobenzoesäure die Orthochlorbenzoesäure schmelzbar bei 152°. Das Nitril unterscheidet sich indess schon äusserlich von dem meinigen, indem es in abgeplatteten Prismen krystallisirt.

IV. Metachloronitrobenzonnitril $C_6H_3(NO_2) < \begin{smallmatrix} Cl \\ CN \end{smallmatrix}$

Durch Auflösen des vorher besprochenen Körpers in einem kalten Gemisch concentrirter, rauchender Salpeter- und Schwefelsäure erhält man unter starker Erwärmung, ohne dass sich ein Gas entwickelt, eine roth gefärbte Lösung. Daraus wird der jetzt zu besprechende Körper durch Wasser gefällt. Durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen krystallisirt er in kleinen seideglänzenden Nadeln. Er schmilzt bei 105—106° und erstarrt bei circa 90—92°. Er ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, aber leicht löslich in kochendem Alkohol. Dieser Körper ist das Nitril der Chloronitrosalicylsäure, dargestellt von Hübner, durch directe Nitrierung der Chlorosalicylsäure. Er gehört zur Meta-Reihe durch sein Chlor, zur Ortho-Reihe durch sein Azotyl NO_2 .

*) Annalen der Chem. u. Pharm. B. 106. S. 35. (1858.)

Alle hier besprochenen Körper sind analysirt worden und finden sich die Resultate in der in dem Bulletin der belgischen Akademie gedruckten Notiz.

Ich bin eben mit dem Studium der Nitrile der Anissäure, Oxybenzoesäure (Paraoxybenzoesäure) und deren Derivate beschäftigt, und gedenke die Resultate in einer nächsten Notiz niederzulegen.

Löwen, Juli 1869 (in Berlin eingegangen im October).

Nachtrag zur Notiz über das Salicylsäure-Nitril.

Obige Notiz ist der belgischen „Academie des sciences“ in ihrer Sitzung vom 10. Juli d. J. vorgelegt worden. Am 2. Juli hat Herr Grimaux in der Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Paris allgemeinere Mittheilungen gemacht über die Existenz des Salicylsäure-Nitrils und einige Eigenschaften dieses Körpers beschrieben. Der gedruckte Bericht dieser Sitzung erschien im Bulletin der Gesellschaft von September-October, welches in der Mitte des Monats September ausgegeben wurde. Wenn man somit die beiden Data vergleicht, so ist die absolute Unabhängigkeit meiner Arbeit von der des Hrn. Grimaux dargethan.

Ich füge indess noch bei, dass das Salicylsäure-Nitril nicht mehr zu entdecken war, es ist bereits bekannt seit 13 Jahren und es fehlte bloß Aufklärung über seine eigentliche chemische Bedeutung als Phenol und als Nitril. Meine Arbeit ging eben dahin, diese seine chemische Natur festzustellen, was sie, wie ich glaube, erreicht hat.

168. L. Henry: Ueber eine neue allgemeine Bildungsweise der Nitrile.

(Fortsetzung.)

In einer früheren Arbeit*) habe ich eine neue Methode der Darstellung der Nitrile mitgetheilt, die auf Entwässerung der Amide durch Phosphorpentasulfid basirt ist. Ich habe damals gleichzeitig die in dieser Weise ausgeführte Darstellung des Acetonitrils, C_2H_3N , des Benzonitrils, C_7H_5N , und des Cyans, C_2N_2 , besprochen.

Unterstützt von einem meiner früheren Schüler, Hrn. J. de l'Escaille, habe ich nun diese Reaction auf andere Amide ausgedehnt, um die Methode zu verallgemeinern.

Wir haben so das Butyronitril, C_4H_7N , das Valeronitril, C_5H_9N , das Capronitril, $C_6H_{11}N$, das Cumonitril, das Cin-

*) Diese Berichte, 1869, Heft 11, S. 805.

namonitril und das Metachlorbenzoesäurenitril dargestellt. Es wurde bei ihrer Darstellung wie bei der des Acetonitrils und Benzonitrils verfahren, auch zeigten sich bei den verschiedenen Reactionen dieselben Erscheinungen. Das Butyramid, Valeramid und Caproamid wurden durch Reaction der Chlorüre der entsprechenden Säuren auf gepulvertes kohlen-saures Ammoniak erhalten. Die feste Masse wurde mit kochendem absolutem Alkohol behandelt; dieser filtrirt und abdestillirt lässt das gebildete Amid zurück. Das Caproamid ist, soviel mir bekannt, noch nicht beschrieben worden. Es stellt eine feste weisse, perlmutterglänzende, aus kleinen krystallinischen Blättchen gebildete Masse dar. Es hat einen starken Geruch nach Fettsäure und kocht, ohne sich zu zersetzen, bei ungefähr 255° C.

Die Chlorverbindungen der Säure wurden dargestellt, indem man dreifach Chlorphosphor auf die entsprechenden Säuren reagiren liess, im Verhältnis von ungefähr drei Moleculen Säure auf zwei der Phosphorverbindung. Die Reaction findet nur durch Unterstützung von Wärme statt und es treten dabei die nämlichen Erscheinungen auf, wie bei der Darstellung des Chloracetyls nach derselben Methode.

Die kleinen Mengen der Nitrile die wir gewonnen hatten, haben wir unter anderm benutzt, um ihr Verhalten der Bromwasserstoffsäure gegenüber zu studiren. Dieselben verbinden sich in der That unter starker Wärmeentwicklung mit dieser Säure, angewandt im gasförmigen Zustande. Die Bromwasserstoffverbindungen des Butyro-, Valero-, Capro- und Cinnamonitrils sind fest und krystallisirbar. Diejenige des Cuminonitrils stellt eine amorphe glasartige Masse dar. Das Cinnamonitril, als nicht gesättigte Verbindung, schien uns besonders interessant in Bezug auf sein Verhalten gegenüber den Wasserstoffverbindungen der Halogene. Wir werden daher bei einer spätern Gelegenheit auf diesen Gegenstand zurückkommen.

In Hinsicht auf die neu ausgeführten Reactionen glauben wir zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf die Amide eine allgemeine Methode zur Gewinnung der Nitrile, wenigstens der einatomigen, darstellt.

Löwen, im Juli 1869 (in Berlin eingegangen im October).

169. L. Henry: Ueber einige geschwefelte Isopropylverbindungen

Gerade im Besitze einer, als Nebenproduct bei der Bereitung des Allyljodürs gewonnenen Quantität Isopropyljodür, habe ich mich entschlossen, die bis jetzt noch unbekannten geschwefelten Isopropyläther daraus darzustellen. Ich habe das Monoisopropylsulfür, das Hydro-

isopropylsulfür und das Cyanoisopropylsulfür bereitet. Diese Körper wurden durch die gewöhnliche Methode gewonnen, nämlich Einwirkung des Isopropyljodürs auf das Monoschwefelkalium, das Hydroschwefel- und endlich das Schwefelcyankalium in betreffender alkoholischer Lösung. Zur Gewinnung der Monoschwefel- und der Schwefelcyan-Verbindung muss das Gemisch in wohl verschlossenen starken Flaschen während einiger Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt werden. Die Darstellung der Hydroschwefelverbindung geht viel leichter von Statten; sie gelingt durch gelinde Erwärmung des Gemisches an einem aufwärts gerichteten Destillirapparat. Der gebildete Aether wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser niedergeschlagen, die nun oben aufschwimmende ölige Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet über Chlorcalcium und rectificirt.

Die so gewonnenen Körper stellen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sowie in Aether. Im Allgemeinen sind sie den entsprechenden Aethylverbindungen zum Verwechseln ähnlich, so haben sie denselben unangenehmen stinkenden Geruch, sind leichter wie Wasser und geben dieselben Reactionen, nur sind sie etwas weniger flüchtig als die entsprechenden Aethylverbindungen. Es ist indessen bekannt, dass der Isopropylalkohol sich überhaupt nur durch den um einige Grade höher gelegenen Siedepunkt vom Aethylalkohol unterscheidet.

Schwefelcyan-Isopropyl, $C_3 H_7 \cdot C N S$.

Dieses kocht in constanter Weise bei 149—151° C. Sein specifisches Gewicht ist = 0,963 bei 20°. Aehnlich wie die Schwefelcyan-Verbindung des Methyls gehört auch diese nicht in die Gruppe des Senföls, denn sie verbindet sich nicht mit Ammoniak. Nach wochenlangem Stehen in Berührung mit wässrigem Ammoniak war keine Veränderung eingetreten. Dieser Umstand ist ziemlich auffallend, da das nach derselben Methode bereitete Schwefelcyanallyl sich dem natürlichen Senföl identisch verhält.

Schwefelisopropyl, $(C_3 H_7)_2 S$.

Sein Siedepunkt liegt bei 105°. Wie das Schwefeläthyl bildet es mit verschiedenen Chlormetallen krystallinische Verbindungen. So bildet es in einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen, aus krystallinischen Nadeln gebildeten Niederschlag, entsprechend der Formel: $(C_3 H_7)_2 S; Hg Cl_2$.

Hydroschwefel- oder Mercaptanisopropyl, $(C_3 H_7) H S$.

Sein Siedepunkt liegt bei 45°. Es reagirt energisch auf Quecksilberoxyd und giebt ein weisses Pulver, das sich in kochendem Alkohol löst und durch Erkalten in weissen Blättchen krystallisirt. Diese

entsprechen der Formel $(C_3H_7)_2HgS_2$. Die alkoholische Lösung des Mercaptanisopropyls fällt die Bleisalze gelb, essigsaures Kupfer weiss, die Quecksilberoxydverbindungen ebenfalls weiss u. s. w.

170. K. A. Heintz: Ueber einige Derivate der Oxybenzoesäure.

Oxybenzoesäure, die nach der Barth'schen Methode durch Schmelzen von sulfobenzoesaurem Kalium mit Kalihydrat dargestellt wurde, liefert ihren Diäthyläther, wenn 1 Mol. der Säure mit 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 140° erhitzt wird. Dieser Aether $C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot COOC_2H_5$, ein klares, farbloses Oel, siedet bei 263° . Aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung scheidet er sich in mikroskopisch kleinen Krystallen ab. Sein spec. Gew. ist bei 0° 1,0875, bei 20° 1,0725, bezogen auf Wasser der entsprechenden Temperatur. Der Ausdehnungscoefficient des flüssigen Aethers berechnet sich somit auf 0,000735.

Durch Verseifung der beschriebenen Substanz mit Kalilauge, besser mit alkoholischer Kalilösung, entsteht das Kalisalz der Aethoxybenzoesäure, aus welchem die Säure selbst $C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot COOH$ durch Mineralsäuren leicht gefällt wird. Sie schmilzt bei 137° , ist unzersetzt sublimirbar und stellt weisse Prismen dar. Ihre Alkalisalze sind sehr schwer krystallisirt zu erhalten, bedeutend leichter und zur Analyse geeignet das Barium-, Calcium- und Silbersalz.

Der bereits auf anderem Wege dargestellte Oxybenzoesäuremonäthyläther $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOC_2H_5$ bildet sich auch durch Erhitzen von Oxybenzoesäure und Kalihydrat, oder — vortheilhafter — trockenem oxybenzoesaurem Kalium, mit Jodäthyl als ziemlich farbloses, dickflüssiges Liquidum, das bei etwa -12° zu weissen Krystallen erstarrt. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigte der feste Aether den Schmelzpunkt 72° .

Acetoxybenzoesäure $C_6H_4 \cdot OOCCH_3 \cdot COOH$ lässt sich durch Einwirkung von Chloracetyl auf Oxybenzoesäure und ebenso auf oxybenzoesaures Natrium leicht darstellen. Die meistens schwach gelblich gefärbten Krystalle schmelzen bei $126-127^\circ$, lassen sich nicht ohne Zersetzung sublimiren und werden von Alkalien und alkalischen Erden mit grösster Leichtigkeit unter Bildung von acetoxybenzoesauren Salzen gelöst.

Mehrere Versuche, Oxybenzoesäure-Abkömmlinge zu gewinnen, welche Kraut's Salicylosalicylsäure, Tri- oder Heptasalicylsäure isomer wären, blieben erfolglos.

Dr. A. Ladenburg's Laboratorium.

Heidelberg, im Juli 1869 (in Berlin eingegangen im October).

171. H. L. Buff: Ueber die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Sulfcabanilid und Sulfcabtoluidid bei höherer Temperatur.*)

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Die von den Herren V. Merz und W. Weith**) ausgeführte Entschwefelung von Sulfcabanilid und Sulfcabtoluidid durch Erhitzen mit metallischem Kupfer, veranlasste mich zu untersuchen, ob bei Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Kupfers gleichzeitig Entschwefelung und Chlorirung der organischen Verbindungen eintreten würde.

Erhitzt man ein Gemenge von feingepulvertem Quecksilberchlorid (etwa 3 Gewichtsth.) und Sulfcabanilid (etwa 3 Gewichtsth.) im trocknen Zustande im Oelbade auf 140–150°, so tritt zuerst Schmelzung, dann Aufschäumen und lebhaftere Entwicklung von Salzsäuregas, gemengt mit Schwefelwasserstoffgas ein. Nach beendigter Reaction, welche mehrere Stunden in Anspruch nahm, besass die Schmelze den Geruch des Phenylsenföles, und im Halse des Kolbens, in welchem die Reaction ausgeführt war, befanden sich einige Krystalle salzsauren Anilins. Die Schmelze wurde zuerst mittelst kochenden Wassers, und nachdem dieses nichts mehr aufnahm, durch Alkohol ausgelaugt. Hierbei blieb ein schweres Pulver, bestehend aus Quecksilber, Schwefel und Chlor (etwa 2 Gewichtsth.) ungelöst.

Die zuerst erhaltenen wässrigen Auszüge gaben auf Zusatz von Natronlauge gelbe, die später erhaltenen weisse Niederschläge. Dieselben wurden abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, mit kochendem Alkohol behandelt, wobei Quecksilberoxyd ungelöst blieb, während eine organische Base in Lösung ging. Sie wurde in Krystallen erhalten, welche Hr. Dr. Groth die Güte hatte, zu messen. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:

„Die dünnen Nadeln sind rhombische sechsseitige Prismen, gebildet von dem Prisma p und der Abstumpfung der stumpfen Kanten b. Auf die letzteren grade aufgesetzt ein Doma q, welches wegen der Kleinheit der Flächen nur ganz angenähert gemessen werden konnte. Ich fand:

	berechnet	beobachtet
p:p an a	= 112° 20'	112° 30'
p:b		123 50
q:q		79½° ungef.
q:p	122 5	123 -

Daraus folgt das Axenverhältniß (Brachydiag.: Makrod.: Vertic.):
a:b:c = 0,6703:1:0,5575.

Die rhombische Basis ist die optische Axenebene.“

*) Das Erscheinen der im August übergebenen Abhandlung wurde durch die krystallographischen Bestimmungen verzögert.

**) Zeitschrift f. Chem. N. F. IV. 513 und 609.

Die Form der Krystalle der von mir erhaltenen Base ist genau diejenige der Verbindung, welche die Hrn. Merz und Weith als Tricarbohexanilid beschrieben haben und welche kürzlich durch Hrn. A. W. Hofmann*) als Triphenylguanidin erkannt worden ist.

Das von mir erhaltene Triphenylguanidin schmilzt bei 145°, bei welcher Temperatur auch eine reine Probe der nach der Methode der Hrn. Merz und Weith dargestellten Verbindung schmilzt. Beim Erhitzen der Base mit concentr. Schwefelsäure bildet sich Sulfanilsäure, unter Entwicklung von Kohlensäure. Das salzsaure Salz der Base gab 10,43 und 10,77 Proc. Chlor, das Platinsalz 19,96 und 19,77 Proc. Platin. Es berechnen sich für die entsprechenden Verbindungen des Triphenylguanidins 10,97 Proc. Chlor und 20,0 Proc. Platin.

Beim Verbrennen des Platinsalzes sublimirte salzsaures Anilin.

Der alkoholische Auszug der Schmelze gab schöne, lange, glänzende, das Licht auffallend stark brechende, farblose, spröde Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 235° und deren Erstarrungspunkt bei 210° gefunden wurde. Sie entwickelten beim Erhitzen mit concentr. Schwefelsäure Kohlensäure unter Bildung von Sulfanilsäure; beim Kochen mit concentr. Natronlauge destillirte Anilin über.

Hiernach characterisirte sich die Substanz als ein phenylirter Harnstoff. Es konnte Diphenylharnstoff sein, aber gegen diese Annahme sprach der beobachtete Schmelzpunkt, indem nach Angabe des Hrn. A. W. Hofmann**) dieser Körper, durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Sulfcabanilid mit Quecksilberoxyd erhalten, bei 205° schmelzen soll. Dieser Angabe liegt aber offenbar ein Druckfehler zu Grunde, ich habe mich nämlich überzeugt, dass Diphenylharnstoff, nach der Methode des Hrn. Hofmann bereitet, ebenfalls bei 235° schmilzt, bei 210° erstarrt und in jeder anderen Beziehung vollkommen identisch mit dem von mir erhaltenen Körper ist.

Sulfcabtoluidid gab bei gleicher Behandlung die entsprechenden Verbindungen. Es wurden 2 Gewichtsth. Sulfcabtoluidid und 5 Gewichtsth. Quecksilberchlorid zusammen geschmolzen; die Reaction erfolgte in diesem Falle bei einer etwas höheren Temperatur, nämlich bei 165—180°, sie währte etwa drei Stunden. Die erhaltene Schmelze roch stark nach Anis, wodurch sich die Anwesenheit von Toluylsenföhl zu erkennen gab. Sie war nur sehr wenig löslich in Wasser und wurde daher gleich mittelst kochenden Alkohols extrahirt; Natronlauge bewirkte in der alkoholischen Lösung die Fällung eines röthlich gelben voluminösen Niederschlages, der auf Zusatz von Wasser sich vergrößerte. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde er mit kochendem Alkohol behandelt. Hierbei blieb nur wenig Quecksilber-

*) Diese Berichte II., 452 u. 455.

**) Ann. Chem. Pharm. LXX., 129.

oxyd ungelöst zurück. Die Lösung wurde mit concentr. Salzsäure bis zur starksauren Reaction versetzt, dann Wasser hinzugefügt und der Alkohol abdestillirt. Ein Theil der im Alkohol gelöst gewesenen Substanz war nun ausgeschieden, während ein anderer Theil sich noch in Lösung befand. Dieser wurde abfiltrirt, das nicht gelöste noch einige Male mit Wasser ausgekocht und endlich aus der Lösung durch Zusatz von Natronlauge eine Base gefällt. Dieselbe wurde in Krystallen erhalten, deren Untersuchung Hr. Dr. Groth auszuführen die Güte hatte:

„Die Krystalle des Tritolylguanidins sind triklinische Combinationen der drei Pinakoidflächen a, b, c; nur einmal wurde eine Octaëderfläche o und eine zweite x, die Abstumpfung der Kante o:a bildend, beobachtet. Dieselben waren so klein und matt, dass ihre Neigung gegen die übrigen Flächen kaum auf einige Grade genau bestimmt werden konnte. Es ist daher von einer Berechnung des daraus folgenden Axenverhältnisses abgesehen worden. Die Resultate der Messungen sind folgende:

	beobachtet
a:b	= 72° 55'
a:c	= 116 37
b:c	= 95 7
o:a	= 119 50 ungef.
o:b	74 20 -
o:c	111 40 -
o:x	145 40 -
x:a	154 10 - "

Hr. Dr. Groth hatte ferner noch die Güte, die Form der Krystalle von Sulfcabtoluidid zu bestimmen:

„Das Sulfcabtoluidid bildet dünne Nadeln, bestehend aus dem monoklinen Prisma p, der Abstumpfung der stumpfen Kanten a, und eine auf diese aufgesetzte vordere Hemipyramide o. Das Axenverhältniss (Klinodiag. : Orthod. : Verticalaxe) ist:

$$a : b : c = 0,841 : 1 : 0,651$$

$$\gamma = 87^{\circ} 2'$$

und die Kantenwinkel:

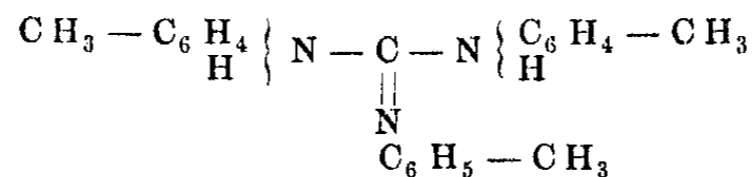
	beobachtet
p : p an a	= 99° 58'
o : o vorn	= 127½° ungef.
o : p	= 136½ -

Die Messungen sind wegen der Kleinheit der Krystalle ebenfalls nur ganz ungefähre.“

Die Base schmilzt bei 125°, und erstarrt dann zu einer amorphen, spröden, durchscheinenden Masse. Ihr salzsaures Salz ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, woraus es in weissen, glänzen-

den, schuppenförmigen Nadeln, welche zu Büscheln und blumenkohlartigen Massen vereinigt sind, krystallisirt. Die Chlorbestimmung des Salzes ergab 9,73 Proc. Das Platinsalz der Base krystallisirt in gelben Blättchen und Prismen, es gab 18,37 Proc. Platin.

Diese analytischen Bestimmungen ergaben die Richtigkeit der aus der Bildungsweise der Base zu ziehenden Folgerung, wonach sie als Tritolylguanidin:



anzusprechen ist. Die entsprechenden Salze dieser Verbindung verlangen nämlich 9,71 Proc. Chlor und 18,44 Proc. Platin.

Mit Oxalsäure giebt die Base, welche die Hrn. Merz und Weith schon als Tricarboxatoluidid beschrieben haben, ein in Alkohol schwer lösliches, in schuppigen Nadeln krystallisirendes Salz.

Die in wässriger Salzsäure unlösliche Substanz krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden, weissen, spröden Nadeln. Sie sublimirt ohne vorher zu schmelzen bei 265°. Beim Erhitzen mit Natronhydrat und etwas Wasser gab sie Toluidin, und beim Erhitzen mit concentr. Schwefelsäure Sulftoluidsäure, unter Abscheidung von Kohlensäure. Hierdurch war die Verbindung als ein toluilirter Harnstoff characterisirt. Ihre Eigenschaften stimmten überein mit denjenigen des Bitoluylharnstoffs, welchen Hr. Eug. Sell*) beschrieben hat. Zum Vergleich stellte ich diese Verbindung nach der Methode des Hrn. A. Baeyer**) durch Erhitzen von Toluidin mit Harnstoff dar, und ergab sich, dass auch die auf diesem Wege erhaltene Verbindung vollkommen übereinstimmte mit derjenigen, welche ich durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Sulfcabtoluidid erhalten habe.

Sulfcabanilid gab nur eine geringe Menge des Harnstoffs, während Sulfcabtoluidid nur geringe Menge Base, aber eine grosse Quantität des Harnstoffs lieferte, und dem entsprechend war im ersten Falle wenig Quecksilberchlorid zersetzt, während im anderen Falle nur wenig unzersetzt zurückblieb. Lässt man bei der Einwirkung des Quecksilberchlorids auf die geschwefelten Harnstoffe die Temperatur höher als angegeben ist steigen, so bilden sich grosse Mengen theer- und harzartiger Producte, welche die Gewinnung der beschriebenen Körper sehr erschweren.

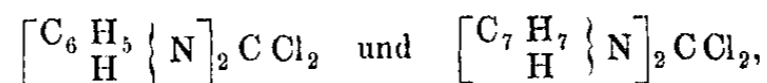
Nach der Untersuchung des Hrn. Hofmann (l. c.) beruht das Entstehen der Senföle und Guanidine, so wie die des beobachteten

*) Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVI., 153.

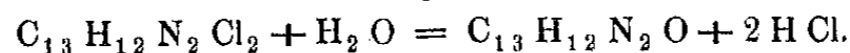
**) Ann. Chem. u. Pharm. CXXXI., 251.

Anilins offenbar auch hier auf blosser Einwirkung der Wärme auf die geschwefelten Harnstoffe.

Zur Erklärung der Bildung der Harnstoffe aber scheint es nöthig zu sein, in der Schmelze die gechlorten Harnstoffe:



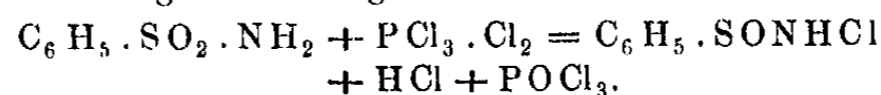
anzunehmen, weil die Substanzen, welche zusammengeschmolzen werden, keinen Sauerstoff enthalten und also auch keine Harnstoffe bilden können. Diese würden dann erst bei der nachfolgenden Behandlung der Schmelze mit Lösungsmitteln entstehen, wobei Wasser auf die gechlorten Harnstoffe, wie folgt, einwirkt.



Die Isolirung der in den Schmelzen vorausgesetzten gechlorten Harnstoffe ist mir bis jetzt noch nicht geglückt.

172. H. Wichelhaus: Ueber ein neues Phosphamid.

Auf Grund der Untersuchungen von Fittig und von Gerhardt über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzolsulfamid nimmt man — wenn auch nicht ohne Bedenken*) — an, dass das Product dieser Reaction „Benzolsulfamidchlorür“ sei, welches nach folgender Gleichung entstanden gedacht wird:



Ein solcher Verlauf kann aber nur für hydroxyhaltige Körper angenommen werden; es schien mir daher nöthig, die bezüglichen Versuche aufzunehmen, um über die Wirkungsweise des Phosphorsuperchlorids auch in diesem Falle keinen Zweifel zu lassen.

Gerhardt giebt an**), dass er das Product der Einwirkung der erwähnten Körper auf 150° erhitzt habe, um das gebildete Phosphorochlorid zu entfernen. Man findet aber, wenn ein Apparat zur Condensation dieser Flüssigkeit vorgelegt wird, dass noch höher (bis etwa 180°) erhitzt werden kann, ohne dass auch nur ein Tropfen destillirte. Es ergibt sich ferner bei näherer Untersuchung, dass eine durch Aether ausziehbare Kohlenstoffverbindung Phosphor enthält: der Verlauf der Reaction ist also offenbar ein ganz anderer.

Um die entstandene Phosphorverbindung rein zu erhalten, verfährt man am Besten in folgender Weise: das Rohproduct der Einwirkung

*) S. Kekulé, Lehrb. d. org. Chemie. Bd. III. S. 200.

**) Ann. Chem. u. Pharm. CVIII., 220.

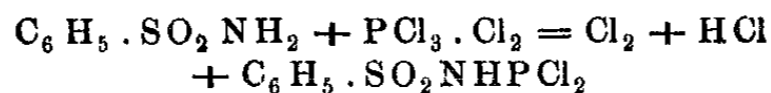
wird, so lange es noch warm ist, auf eine poröse Platte gegossen und so unter einer Glocke neben Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen. Dasselbe wird nach dem ersten Erstarren wieder halbflüssig und giebt allmählich eine ölige Beimengung an die Platte ab, die sich sonst sehr schwer entfernen lässt. Die nach einigen Tagen zurückgebliebene bröcklige Masse wird in reinem, trockenem Aether gelöst und scheidet sich daraus in grossen, wohlausgebildeten, glänzenden Krystallen ab, die sogleich eingeschmolzen werden müssen, wenn sie sich nicht verändern sollen. Dieselben schmelzen bei 130—131° und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

- 1) 0,3409 Grms. gaben 0,3474 Kohlensäure und 0,0853 Wasser, entsprechend 0,0947 C und 0,00946 H;
- 2) 0,3551 Grms. gaben 0,3319 BaSO₄, entsprechend 0,045 Grms. S;
- 3) 0,3665 Grms. lieferten Platinsalmiak, der beim Glühen 0,1399 Grms. Platin hinterliess, entsprechend 0,0192 Grms. N;
- 4) 0,3617 Grms. lieferten 0,3972 Grms. AgCl und 0,1437 Grms. PO₃ Mg, entsprechend 0,0982 Grms. Cl und 0,0432 Grms. P.

Daraus ergeben sich Zahlen, die zu der Formel C₆H₅.SO₂NHPCl₂ führen:

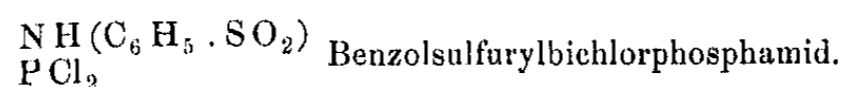
	berechnet:	gefunden:
C ₆ = 72	27,91 $\frac{1}{2}$	27,79
H ₅ = 5	2,32	2,78
S = 32	12,41	12,68
O ₂ = 32	12,41	—
N = 14	5,42	5,26
P = 31	12,01	11,95
Cl ₂ = 71	27,52	27,16
258	100,00	

Hiernach ist der Verlauf der Reaction durch folgende Gleichung anzudeuten:



Dass dabei Chlor entweicht, wurde besonders nachgewiesen; doch scheint ein Theil desselben zur Wirkung zu kommen und die öligen Nebenproducte zu erzeugen, die oben erwähnt wurden. Jedenfalls zeigt dieser Fall, dass Phosphorsuperchlorid unter Umständen auch wie blosses Phosphorchlorid wirken kann. Andererseits reagirt dasselbe, wie ich früher hervorhob, auf gewisse Körper wie freies Chlor; man kann also ganz allgemein sagen, dass die Bestandtheile des Doppelmoleküls PCl₃.Cl₂ entweder getrennt reagiren, oder gemeinsam, d. h. unmittelbar nach einander: in dem letzteren Falle erscheint die Reaction einheitlich; sie ist es nie.

Der aus dem Benzolsulfamid entstehende Körper ist, wie mir scheint, als ein Phosphamid aufzufassen:



Das demselben zu Grunde liegende Bichlorphosphamid: $\text{Cl}_2\text{P}-\text{NH}_2$ könnte in analoger Weise bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Ammoniak entstehen. In der That lassen sich die Resultate der Analysen des sogenannten Chlorphosphorstickstoffs zum Theil sehr wohl mit dieser Auffassung in Einklang bringen. Laurent hat bekanntlich die Formel PNCl_2 für diesen Körper berechnet; der Procentgehalt an Wasserstoff, der sich für PCl_2NH_2 berechnet, ist so gering, dass es gerathen erscheint, die betreffenden Versuche mit Rücksicht hierauf zu wiederholen.

Das Benzolsulfurylbichlorphosphamid verwanbelt sich schon an feuchter Luft und noch leichter durch Einwirkung von Wasser oder Alkohol wieder in Benzolsulfamid. Dasselbe ist der Fall bei Einwirkung von Ammoniak. Da nach Gerhardt durch letzteres Reagens aus dem vermeintlichen Benzolsulfamidchlorür ein neues Amid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{NHNH}_2$ entstehen soll, so wurden diese Versuche mit besonderer Sorgfalt ausgeführt; nicht nur mit dem in oben beschriebener Weise gereinigten Körper, sondern auch mit dem Rohproduct der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids: dieselben haben aber nur dazu geführt, die Angaben von Fittig zu bestätigen, nach welchen stets wieder Benzolsulfamid entsteht. Darnach kann dem Gerhardt'schen Amid ebenso wenig eine wirkliche Existenz zuerkannt werden, als dem „Benzolsulfamidchlorür.“

Correspondenzen.

173. L. Schad, aus Warrington am 6. October 1869.

(Englische Patente.)

No. 3665. C. D. Abel, Chancery Lane, London.

„Gusseisen.“ Datirt 23. November 1868.

Dieser Process besteht im Zusammenmischen von geschmolzenem Gusseisen mit Eisenoxyd. Der Erfinder bringt zuerst auf den Boden einer aus zwei Stücken bestehenden, mit Bändern zusammengehaltenen Form eine kleine Menge Eisenerz und giesst darauf gleichzeitig geschmolzenes Gusseisen und fein gepulvertes Eisenerz. Das Eingiessen beider geschieht so stetig wie möglich, und innige Mischung wird durch fortwährendes Umrühren mit einem Stück Holz bewerkstelligt.

No. 3633. J. L. Norton, Belle Sauvage-yard, Ludgate-hill.
„Färben und Drucken.“ Datirt 28. November 1868.

Der Erfinder substituirt für Sumach den Extract der Rinde der Hemlocktanne, womit er ein besseres und billigeres Resultat erzielt.*

No. 3850. C. Liebermann & C. Graebe, Berlin.
„Farbstoff.“ Datirt 18. December 1868.

Zur Darstellung von Oxanthracen verfahren die Erfinder in der folgenden Weise:

1 Gewichtstheil Anthracen, $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile saures chromsaures Kali und 10—15 Theile concentrirte Essigsäure werden in einem Gefäss von Glas oder Porcellan auf 100—120° C. erhitzt, bis beinahe alles Chromsalz aufgelöst ist und die Flüssigkeit eine tiefgrüne Farbe angenommen hat. Die bei der Reaction nicht verbrauchte Essigsäure wird durch Destillation wiedergewonnen und aus dem Rückstand das essigsaure Chromoxyd durch Wasser entfernt. Aus der unlöslichen Masse wird das reine Oxanthracen durch Destillation in einer Retorte von Glas oder Eisen erhalten. Anstatt der Essigsäure kann auch Schwefelsäure, die mit 1—2 Theilen Wasser verdünnt ist, angewendet werden, und anstatt des chromsauren Kalis irgend ein anderes Chromsalz oder Chromsäure.

Eine andere Methode ist folgende:

Anthracen wird in einem Gefäss von Glas oder Porcellan mit 10 Theilen concentrirter Essigsäure auf 100° C. oder höher erhitzt und Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. hinzugefügt, bis die stürmische Reaction vorüber ist. Nachdem die Essigsäure abdestillirt worden ist, wird der Rückstand, wie vorher angegeben, gereinigt.

Das Oxanthracen oder Anthrachinon, nach einer dieser Methoden bereitet, wird nun in Bibromanthrachinon übergeführt. Zu diesem Zweck werden 3 Theile Anthrachinon und 5 Theile Brom in einem passenden Gefäss von Glas oder emaillirtem Eisen während 10—12 Stunden auf 100° C. erhitzt, oder bis beinahe alles Brom verschwunden ist. Der Apparat wird hierauf abgekühlt und geöffnet, um die gebildete Bromwasserstoffsäure entweichen zu lassen, die durch Auffangen in Wasser oder alkalischen Lösungen wiedergewonnen werden kann. Das im Gefäss zurückbleibende Bibromanthrachinon wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

Anstatt der eben beschriebenen Methode zur Darstellung des Bibromanthrachinons wird auch die folgende angewendet:

Das zunächst in Tetrabromanthracen verwandelte Anthracen wird im Verhältniss von einem Theil zu ungefähr 5 Theilen Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. auf 100° C. in einer Glas- oder Porcellanretorte so lange erhitzt, als Bromdämpfe auftreten. Nachdem der grössere Theil der Salpetersäure abdestillirt worden ist, wird der Rückstand

mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise wird das Bibromanthrachinon wie vorher als eine gelbe feste Masse erhalten.

Hierauf folgt die Zersetzung des Bibromanthrachinons in Alizarin. Zu diesem Zweck wird 1 Theil Bibromanthrachinon mit 2—3 Theilen kaustischer Potasche oder Soda in möglichst wenig Wasser gelöst, eine Stunde lang in einem offenen Gefäss von Glas, emaillirtem Eisen oder Silber auf 180° — 260° C. erhitzt, oder bis die Masse eine tief blaue Farbe angenommen hat.

Nach Auflösung in Wasser wird die violette Lösung filtrirt, und das Alizarin mit Hülfe einer anorganischen oder organischen Säure niedergeschlagen. Die auf einem Filter gesammelten und mit Wasser gewaschenen gelben Flocken von Alizarin können ebenso angewendet werden, wie die verschiedenen Krapppräparate.

Anstatt des Broms kann auch Chlor gebraucht werden, die Proceße verlaufen mit letzterem jedoch nicht so glatt.

No. 3870. P. Spence, Manchester.

„Alaun.“ Datirt 19. December 1868.

Der erste Theil der Erfindung hat zum Zweck, aus Alaunerzen mit verhältnissmässiger Geschwindigkeit eine klare Lösung von schwefelsaurer Thonerde zu erhalten, die nachher in bekannter Weise zu Alaun verarbeitet wird. Um dies auszuführen, werden die gerösteten Erze zunächst so zerkleinert, dass sie ein Sieb passiren, welches 8—12 Maschen auf den Längenzoll hat; die Bildung von Staub muss dabei so viel wie möglich vermieden werden. Das granulirte Erz wird hierauf in einer Bleipfanne mit Hülfe einer Schlangenhöhre, in welcher Dampf von 25—40 Pfund Pression circulirt, erhitzt, Schwefelsäure von 1,375 spec. Gew. zugefügt und auf einer Temperatur von 107° — 113° C. gehalten. Der zweite Theil bezieht sich auf die Verarbeitung von rohen granulirten Alaunerzen, die vorher von Eisen befreit, zur Darstellung von schwefelsaurer Thonerde oder anderen Thonerdeverbindungen dienen sollen.

Die Ausführung ist folgendé:

Die Alaunerze, 25—33 $\frac{1}{8}$ Thonerde und wenig Eisen enthaltend, werden im unverwitterten Zustande so zerkleinert, dass sie ein Sieb von 8—12 Maschen auf den Längenzoll passiren; der beim Mahlen erzeugte Staub wird abgesiebt. Die so vorbereitete Substanz wird in ein 10—20 Tonnen haltendes hölzernes Gefäss gebracht und mit Wasser übergossen, welches $7\frac{1}{2}$ $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Erzes an käuflicher Salzsäure enthält. Nachdem das Ganze 2 Tage gestanden, lässt man die Lösung ab und wäscht den Rückstand mit Wasser. Dieser wird nach dem Abtropfenlassen bei einer im Dunkeln kaum sichtbaren Rothgluth calcinirt, und ist dann zur Extraction der Thonerde fertig.

No. 3959. G. T. Bonsfield, Brixton.

„Farbextraction.“ Datirt 29. December 1868.

Der Patentinhaber hat gefunden, dass der Krappfarbstoff durch Behandlung der Krappwurzel mit Wasser bei einer Temperatur von 150° C. löslich wird und aus der heissen Lösung beim Erkalten in Flocken niederfällt.

No. 9. F. Perry, Fenchurch Street, London.

„Praeserviren.“ Datirt 1. Januar 1869.

Der Erfinder wendet eine Lösung von saurem schwefligsaurem Kalk an, von 1.02 — 1.08 spec. Gew.

No. 42. K. Walter, Wicklow.

„Schwefelsäure.“ Datirt 6. Januar 1869.

Das Patent bezieht sich auf die Anwendung von Ammoniak oder kohlsaurem Ammoniak zur Absorbirung der Salpetersäure, welche aus der Schwefelsäurekammer entweicht.

Zu diesem Zweck bringt der Erfinder die entweichenden Gase mit Ammoniak oder kohlsaurem Ammoniak in einem Coksthurm zusammen, zersetzt die hierbei erhaltene Flüssigkeit nachher mit Schwefelsäure und leitet die Salpetergase wieder in die Kammern.

No. 89. L. Darmstädter und H. Wichelhaus, Berlin.

Darstellung von Farben aus Naphtalin. Datirt 12. Januar 1869.

Zur Ausführung verfährt man folgendermassen:

Ungefähr gleiche Gewichtstheile von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure werden so lange zusammen auf 100° C. erhitzt, bis der grösste Theil des Naphtalins in Sulphonaphtalinsäure verwandelt ist. Die wässrige Lösung der letzteren wird mit einem Alkali neutralisirt. Die so erhaltenen sulphonaphtalinsauren Salze werden zur Trockne verdampft und liefern beim Schmelzen mit einem Alkali Naphtyl-Alkoholverbindungen, aus deren wässriger Lösung verdünnte Säuren krystallinischen Naphtylalkohol oder Naphtol abscheiden. Zu dem in etwa einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure aufgelösten Naphtol wird hierauf nach und nach verdünnte Salpetersäure gegeben und dabei die Mischung etwas erwärmt. Die Lösung geht durch verschiedene Farben, bis sie zuletzt eine gelbe annimmt. Beim Abkühlen krystallisirt die gelbe Substanz aus der Lösung heraus und ist nach Entfernung der Mutterlauge zum Gebrauch fertig. Man bezeichnet sie mit dem Namen Dinitronaphtylalkohol oder Dinitronaphtol.

No. 130. P. Spence, Manchester.

„Schwefelsaures Kali.“ Datirt 11. Januar 1869.

Der Erfinder zersetzt Chlorkalium mit einer Quantität Schwefelsäure, die 50 Proc. mehr als ein Aequivalent beträgt in einem ähn-

lichen Gefäss, wie es zur Chlorentwicklung aus Braunstein und Salzsäure angewendet wird.

Die Erhitzung geschieht mittelst einer Dampfrohre während 3—5 Stunden oder, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist. Die erhaltene Lösung, die aus schwefelsaurem Kali und freier Schwefelsäure besteht, wird in die Pfanne gebracht, in welcher Alaunerze mit Schwefelsäure behandelt werden, und bildet dort Alaun.

No. 574. J. Vanghan, Kensal-green.

„Benutzung der Abfall-Laugen aus Weissblech-Fabriken.“ Datirt 24. Februar 1869.

Die Laugen, welche aus Eisenvitriol und freier Schwefelsäure bestehen, werden mit Magnesit zersetzt, abgedampft und geröstet. Die Lösung liefert schwefelsaure Magnesia und der Rückstand, durch das Rösten in Eisenoxyd verwandelt, wird als Farbe oder zum Poliren benutzt.

No. 488. W. B. Lake, Southampton Buildings.

„Abscheidung von Benzol und seinen Homologen aus Steinkohlengas.“ — Eine Mittheilung — Datirt 17. Februar 1869.

Der Erfinder bringt Steinkohlengas mit Substanzen in Contact, die als Lösungsmittel für Benzol und seine Homologen dienen, ohne letztere chemisch zu verändern. Petroleum oder die höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers eignen sich vorzugsweise zu diesem Zweck. Das Benzol wird durch Destillation aus dem Lösungsmittel gewonnen und letzteres von Neuem benutzt.

No. 598. G. J. Hinde, Wolverhampton.

„Ueberziehen mit Kupfer.“ Datirt 26. Februar 1869.

Nachdem die Gegenstände sorgfältig gereinigt sind, werden sie in eine geschmolzene Mischung getaucht, die auf 5—6 Theile Zink 1 Theil Kupfer enthält. Nach kurzer Zeit werden sie herausgenommen, das Zink in einer Muffel abdestillirt und der zurückbleibende Ueberzug von Kupfer polirt.

174. V. von Richter, aus St. Petersburg am 7. October.

Von der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit der Correspondenz für Russland beauftragt, habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, Sie von allen in Russland veröffentlichten, in das Gebiet der Chemie einschlagenden Untersuchungen so rasch als möglich in Kenntniss zu setzen. Es wird dies dadurch ermöglicht, dass die russische chemische Gesellschaft in St. Petersburg als der Vereinigungspunkt aller chemischen Bestrebungen in Russland gelten kann. Das Bedürfniss eines gegenseitigen anregenden Meinungs-Aus-

tausches hatte bisher in freien Vereinigungen der Chemiker in St. Petersburg Ausdruck gefunden. In letzter Zeit, da das Studium der Chemie in Russland eine grössere Ausbreitung gewonnen und die Zahl der russischen Chemiker in raschem Anwachsen begriffen ist, stellte sich das Bedürfniss nach einer organisirten chemischen Gesellschaft immer dringender dar. Am $\frac{28. \text{December } 1867}{9. \text{Januar } 1868}$ wurde in St. Petersburg die erste allgemeine russische Naturforscherversammlung eröffnet. Die chemische Section derselben beschloss die Gründung einer russischen chemischen Gesellschaft, deren Bestätigung durch den Herrn Minister der Volksaufklärung am 28. October 1868 erfolgte.

Die russische chemische Gesellschaft hat ihren Sitz in St. Petersburg, und nimmt nur Solche zu Mitgliedern auf, die sich wissenschaftlich mit Chemie beschäftigen; das Institut der Ehrenmitgliedschaft ist nicht aufgenommen worden. Der Präsident wird auf 5 Jahre gewählt; gegenwärtiger Präsident ist unser hochverehrter Senior der russischen Chemiker N. Zinin. In Abwesenheit des Präsidenten fungiren als Vorsitzende der Versammlungen alle Mitglieder abwechselnd. Sekretär der Gesellschaft ist gegenwärtig Menschutkin, Professor der kaiserl. Universität zu St. Petersburg. Die Sitzungen der Gesellschaft finden mit Ausnahme der drei Sommermonate einmal monatlich statt. Die Gesellschaft giebt eine Zeitschrift heraus „Journal der russischen chemischen Gesellschaft“, welche in monatlichen Lieferungen erscheint.

Die erste Sitzung der Gesellschaft nach den Sommerferien fand am 11/23. September statt. Da ich von einer Ferienreise noch nicht zurückgekehrt war, und daher nicht persönliche Eindrücke referiren kann, theile ich Ihnen diesmal einen Auszug aus dem Protokoll dieser Sitzung mit.

N. Menschutkin theilte im Namen von N. Bunge einige Untersuchungen mit, welche Letzterer im Laboratorium von Hrn. Baeyer in Berlin ausgeführt hat. Dieselben beziehen sich auf die von Baeyer vermuthete Umlagerung der Elemente bei der Substitution der Ammoniakderivate. Durch Einwirkung von Jod auf die in Aceton gelöste Silberverbindung des Succinimid's erhielt Bunge das Jodsuccinimid, welches in Formen des quadratischen Systems krystallisirt; es zersetzt sich bei 153°C . und regenerirt bei vielen Reactionen Succinimid. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Succinimids wurde übereinstimmend mit Erlenmeyer bei 125°C . gefunden. Auf die Natriumverbindungen des Form- und Acet-Anilides wirkt Jod nicht ein. Bei der Einwirkung von Brom auf Benzoesäuresilber erhielt Bunge Benzoesäure und Brombenzoesäure; Oxalsäuresilber zerfällt in Bromsilber und Kohlensäure.

N. Zinin theilte mit, dass das Benzimid von Laurent, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren in Bittermandelöl und das Amid einer noch nicht bestimmten Säure zerfällt.

F. Beilstein und H. Kuhlberg zeigten einige Präparate von festem und flüssigem Nitrotoluol vor; sie haben darüber eine ausführliche Untersuchung der russischen Naturforscherversammlung in Moskau mitgeteilt. Das feste Nitrotoluol siedet bei 237° C., das flüssige bei 221° C.; letzteres giebt flüssiges Isotoluidin, ersteres dagegen gewöhnliches festes Toluidin.

A. Engelhardt und P. Latschinoff wiesen einige schöne Präparate vor, die sie aus dem Thymol erhalten haben. Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid zerfällt das Thymol zu Propylen und γ -Kresol; es ist dieses Kresol verschieden von den beiden Kresolen (α u. β), die aus den zwei Toluolsulfosäuren erhalten werden. Die Siedepunkte der drei Kresole liegen alle bei etwa 190° C. Dieselben unterscheiden sich hauptsächlich durch die Benzoylderivate; es entsprechen ihnen drei verschiedene Kresotinsäuren.

Ende August hat in Moskau die zweite russische Naturforscherversammlung stattgefunden. Es sind in der chemischen Section derselben einige interessante Mittheilungen vorgetragen worden; ich werde Ihnen einiges Nähere darüber berichten, sobald das Protokoll der Sitzungen erschienen ist.

Mittheilungen. *)

175. J. Kachler: Ueber Aethyleisenchlorür.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Hlasiwetz in Wien.)

Wenn man eine ätherische Lösung von Eisenchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 140 bis 150° C. erhitzt, so findet man die Flüssigkeit, die ihre Farbe in ein liches Graugrün verwandelt hat, mehr oder weniger reichlich durchsetzt mit etwas graulichweiss gefärbten dünnen Nadeln, während ein anderer Theil der gebildeten Substanz die Wände mit einer Incrustation bedeckt.

Diese Substanz ist nicht, wie man glauben möchte, nur Eisenchlorür.

Mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet, liefert sie, im Sauerstoffstrom erhitzt, oder geradezu mit Kupferoxyd verbrannt, Kohlensäure und Wasser, neben Salzsäure und einem Rückstande von Eisenoxyd. Sie ist also eine organische Verbindung.

Erhitzt man sie in einer evacuirten Röhre, so erhält man neben etwas sich condensirendem Wasser ein Gas, welches über Quecksilber aufgefangen wurde.

*) Während der Gesellschafts-Ferien eingegangen.

Dasselbe wurde nach dem Trocknen von rauchender Schwefelsäure nicht absorbiert, aber es war mit grün gesäumter Flamme brennbar.

Leichter und gut krystallisiert erhält man diese Verbindung, wenn man der ätherischen Eisenchloridlösung etwas Phosphor, in Schwefelkohlenstoff gelöst, zusetzt und dieses Gemisch erhitzt.

Hiezu genügt die Hitze des Wasserbades, in dem man so beschickte Röhren 6 bis 8 Stunden lang erhält.

Die lichtgrünlich gewordene Flüssigkeit enthält dann oft eine ziemliche Menge farbloser Prismen oder flache lange Blättchen.

Beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas.

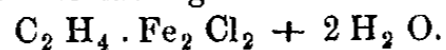
Die angewandte Lösung von Eisenchlorid enthielt 5 Grm. auf 50 Grm. gewöhnlichen Aether. Für 10 CC. derselben war 1 Grm. Phosphor, in 3 CC Schwefelkohlenstoff gelöst, zugegeben worden.

Die Krystalle wurden in ein Becherglas gespült, die Flüssigkeit abgossen, und die ersteren zuerst mit warmem Schwefelkohlenstoff, zuletzt mit wasserfreiem Aether vollständig abgewaschen.

Zwischen Papier abgedrückt und an der Luft schnell getrocknet, erschienen sie glanzlos, fast ungefärbt, spröde und leicht löslich im Wasser. Sie sind nicht allzu hygroskopisch; erst nach längerem Liegen an der Luft werden sie backend, feucht und färben sich unter Oxydation gelb.

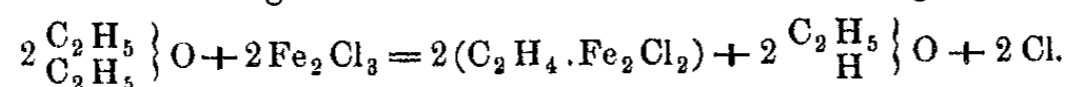
Die frisch bereitete wässrige Lösung zeigt die Eisenoxydulreactionen und oxydirt sich mit derselben Leichtigkeit wie Eisenchlorür. Die Krystalle enthalten Wasser, welches im Wasserbade entweicht, dabei färben sie sich gelb bis bräunlich.

Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:



Der Krystallwassergehalt ist berechnet 18.8 Perc., gefunden 17.6. Demnach reiht sich die Verbindung dem von Zeise entdeckten Äthylenplatinchlorür an ($\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$), welches in letzterer Zeit wieder Gegenstand der Untersuchungen von Griess und Martius*) und Birnbaum**) war.

Ihrer Bildung scheint die Reaction zu Grunde zu liegen:



Ist der Aether ganz wasserfrei, so erhält man die Krystalle nicht; statt ihrer entstehen graue missfarbige Ausscheidungen. Es wurde auch vergeblich versucht, sie statt mit Aether, mit Alkohol darzustellen.

Die beschriebene Reaction könnte von einiger Bedeutung werden,

*) Annal. d. Chem. 120. 324.

**) Annal. d. Chem. 145. 67.

wenn sich durch sie das Chlorid des Aluminiums in derselben Weise zu einer Chlorürverbindung reduciren liesse.

Ein Aluminiumchlorür ist noch nicht bekannt, seine Existenz aber steht gewiss nicht ausser Frage.

Ich beabsichtige, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

176. J. Kachler: Ueber den Perubalsam.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Hlasiwetz in Wien.)

Die nicht ganz übereinstimmenden Resultate der über den Perubalsam vorliegenden Untersuchungen sind zuletzt von Kraut*) zusammengestellt und mit grosser Wahrscheinlichkeit dahin gedeutet worden, dass der Balsam neben seinen harzigen Bestandtheilen vornehmlich zimtsauren Benzilalkohol enthalte.

Diese Zusammensetzung habe das Oel, Cinnamëin oder zimtsaures Peruvin genannt, welches Fremy, Plantamour und E. Kopp mehr oder weniger rein daraus dargestellt haben, aus welchen zuletzt Scharling das Peruvin abschied und als Benzilalkohol erkannte.

Als Zersetzungsproducte dieser Körper finde man noch etwas Toluol und Benzoësäure. Scharling hatte auch Styracin nachgewiesen.

Das Cinnamëin ist schon wegen des natürlichen Vorkommens des Benzilalkohols, den man sonst noch nirgends gefunden hat, ein interessanter Körper, und es schien der Mühe werth, zu versuchen, ob die Gewinnung desselben auch vor der aus Bittermandelöl Vortheile bietet.

Eine Veranlassung die ich hatte, grössere Mengen Benzilalkohol für eine andere Untersuchung darzustellen, führte zur Anstellung der hier zu beschreibenden Versuche. Sie haben die Frage günstig beantwortet und lassen über die Zusammensetzung des Balsams selbst, wie ich glaube, keinen Zweifel mehr.

Der Balsam (gewöhnliche braune Sorte) war ganz verlässlichen Bezugsquellen entnommen und befand sich noch in der Original-Verpackung. Zwei von verschiedenen Handlungen erhaltene Proben verhielten sich gleich.

Das einfachste und beste Verfahren, ihn zu verarbeiten, ist folgendes:

In einer geräumigen Flasche wird er mit dem doppelten Volumen Kalilauge von 1.2 spec. Gew. tüchtig durchgeschüttelt und die erhaltene emulsionartige Lösung in demselben Gefäss mit Aether so lange behandelt, als dieser noch etwas aufnimmt.

*) Annal. d. Chem. 107. 208.

Mittelst eines Scheidetrichters getrennt, wird der ganze ätherische Auszug, der nur schwach gelblich gefärbt ist, abdestillirt und der Rückstand auf einer Schale im Wasserbade so lange erwärmt, als zur Verjagung des letzten Aetherantheils nöthig ist. So erhält man eine ansehnliche Menge eines gelblich gefärbten Oels, von sehr angenehmen narcissenartigem Geruche, welches durch Destillation zu reinigen versucht wurde.

Die Thermometerbeobachtungen und andere Erscheinungen zeigten bald, dass dies ohne Zersetzung eines Theils desselben nicht möglich ist. Das Sieden begann wenig über 100° und das Thermometer stieg ununterbrochen, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit, bevor noch die Hälfte abdestillirt war, so hoch wurde, dass es entfernt werden musste.

Als die Temperatur bis 290° gestiegen war, destillirten Partien, aus denen sich Krystallblättchen abschieden, ein Beweis, dass eine entschiedene Zersetzung eingetreten war. Die Fraction von 290 bis 295° erstarrte geradezu breiig.

Es musste also von einer Reinigung dieses rohen Oels durch Destillation abgesehen und seine Zusammensetzung durch seine Spaltungsproducte zu bestätigen gesucht werden.

Rohes, nicht destillirtes Oel sowohl, wie rectificirtes erstarrt bald zu einer seifenartigen Masse, wenn man es in einem weithalsigen verschliessbaren Gefäss mit concentrirter alkoholischer Kalilösung (1 Vol. Oel: 2 Vol. Kalilösung) mischt. Die Anfangs trübe Mischung klärt sich beim Umschütteln und bald darauf erstarrt die Masse.

Das Kalisalz von nicht destillirtem Oel nach 24 Stunden abgepresst und in siedendem Alkohol gelöst, schießt aus der filtrirten Lösung in kleinen, undeutlichen, krümligen Krystallen an.

Von der Lauge getrennt und an der Luft getrocknet, erschien es matt und kreideweiss.

Es löste sich in Wasser vollkommen klar auf und gab, mit Salzsäure zersetzt, einen krystallinischen Brei, der mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem umkrystallisirt wurde.

Die Säure fiel aus der heissen Lösung in glänzenden kleinen benzoessäureartigen Blättchen heraus.

Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in einem Becherglase oder Kolben entstehen grössere wohlausgebildete Tafeln des monoklinoëdrischen Systems. Sie schmelzen bei 132° C.

Das Kalisalz gab ferner mit Silbersalpeter versetzt einen voluminösen weissen Niederschlag des in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, ziemlich lichtbeständigen Silbersalzes.

Die Analysen dieser Producte bewiesen ihre Identität mit der Zimmtsäure und ihren Salzen.

Löst man die mit alkoholischer Kalilösung aus dem nicht destil-

lirten Oel entstandene Seife in warmem Wasser, statt wie vorhin sie zu pressen, so scheidet sich ein Oel aus, welches mit der Bürette getrennt werden kann. Es ist inzwischen keine reine Substanz und enthält immer noch viel unzersetzte frühere Verbindung, denn es wird bei neuem Zusammenschütteln mit alkoholischer Kalilösung wieder, wenn auch nicht fest, doch breiig, butterartig.

Den Benzilalkohol erhält man aus dem nicht destillirten Oel rein, wenn man dasselbe mit etwa dem 4fachen Volum wässriger Kalilauge von 1.3 spec. Gew. so lange erhitzt, bis die früher getrennten Schichten sich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst haben. Diese ist meistens noch stark gefärbt und erstarrt beim Ausgiessen in eine Schale zu einem weichen Brei perlmuttartig glänzender Krystalle des Kalisalzes.

Dies wurde zwischen Leinwand in einer Presse abgepresst, und die abgelaufene Flüssigkeit gab nun verdünnt und so lange in einem Destillirapparat gekocht, als das Destillat noch milchig trübe übergang, den Alkohol, welcher zum Theil mit der Bürette von der Flüssigkeit getrennt, zum andern aus der letzteren mit Aether ausgeschüttelt werden konnte.

Die ätherische Lösung wurde im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in einer Schale erwärmt, bis er ätherfrei war. Dann wurde alles vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Schon ursprünglich nur sehr schwach gefärbt, destillirte jetzt der Benzilalkohol fast bis zum letzten Tropfen zwischen 202 und 205° völlig wasserklar über (der Siedepunkt des reinen Alkohols ist 204°) und ergab die von der Formel C_7H_8O verlangte Zusammensetzung.

Untersucht man aber die Säure aus dem beim Erhitzen des rohen Oels mit wässriger Aetzlauge gleichzeitig gebildeten Kalisalz, so findet man nicht mehr den Schmelzpunkt, die Zusammensetzung und die äusseren Eigenschaften der reinen Zimmtsäure, trotz eines täuschend reinen Aussehens der Substanz. Nur sind die Blättchen der Säure oft kleiner ausgebildet, weniger glänzend, und verworrener krystallisirt.

Da ich im Anfang mich des so eben beschriebenen Verfahrens bediente, das zimmtsäure Benziloxyd zu zersetzen, so war ich nicht gleich über die Natur dieser Säure im Klaren, die sich fast genau so wie die der Zimmtsäure isomere Atropasäure verhielt.

Die Verschiedenheit derselben von der reinen Zimmtsäure ist aber nur bedingt durch eine, je nach der Dauer des Kochens des Oels mit der Lauge wechselnde kleine Menge von Benzoesäure, die sich aus dem Benzilalkohol bildet und zu deren vollständiger Abtrennung es kein Mittel giebt.

Der Nachweis der Benzoesäure liess sich dadurch liefern, dass zunächst eine grössere Partie der gemischten Säure in Alkohol ge-

löst, und die Lösung in einem Kolben der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde.

Hiebei schießt im Anfange nur Zimmtsäure in den schönst ausgebildeten Krystallen an, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen. Die davon abgessene alkoholische Mutterlauge wurde mit Salzsäure ätherifizirt, der Aether mit Wasser gefällt, gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt.

Die Fraction, deren Siedepunkt dem des Benzoeäthers am nächsten kam (zwischen 200 und 215° C.) wurde mit Kalilauge zersetzt, aus der alkalischen Lösung die Säure abgeschieden, und diese nun anhaltend mit viel Wasser destillirt.

Das Destillat wurde mit Soda gesättigt, eingedampft und wieder mit Salzsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren völlig die Eigenschaften der Benzoesäure, deren Schmelzpunkt und Zusammensetzung. Sie gab C = 69.0, H = 4.9; berechnet C = 68.9, H = 4.9. Nach diesem Verfahren haben Beilstein und Reichenbach*) die Salylsäure als Benzoesäure erkannt, und es ist seitdem öfters beobachtet worden, wie solche kleine Verunreinigungen über die Natur ähnlicher Verbindungen täuschen können. Besonders trügerisch sind in solchen Fällen die Schmelzpunkte, und die nachstehende Tabelle der (uncorrigirten) Schmelzpunkte von Gemischen aus Zimmtsäure und Benzoesäure, die ich bestimmt habe, mag das noch näher aufweisen:

Zimmtsäure.	Benzoësäure.	Schmelzpunkt.
100%	0%	133.3° C.
99	1	131.8
90	10	126.6
80	20	118.0
70	30	108.2
60	40	98.7
50	50	84.3
40	60	87.1
30	70	101.4
20	80	106.4
10	90	111.5
1	99	118.2
0	100	123.3

Die benzoësäurereichsten Partien der Zimmtsäure sind begreiflicherweise diejenigen, welche aus der, von der ersten Krystallisation des

*) Annal. d. Chem. 182. 315.

Kalisalzes abgepressten Mutterlauge gewonnen werden, nachdem von dieser der Benzilalkohol abdestillirt wurde. Sie sind zugleich die gefärbtesten, lassen sich jedoch mit Thierkohle leicht reinigen. Ihrem Schmelzpunkt nach enthalten sie etwa 40 $\frac{0}{8}$ Benzoësäure.

Da die hier auftretende Benzoësäure offenbar erst durch eine theilweise Oxydation des Benzilalkohols entstanden ist, und nicht etwa als benzoesaurer Benziläther schon in dem, der Zersetzung unterworfenen Oel enthalten war (denn zersetzt man dasselbe mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte, so erhält man reine Zimmtsäure), so könnte es vortheilhafter erscheinen, den Benzilalkohol nicht durch Destillation mit den Wasserdämpfen überzutreiben, sondern sofort nach der Zersetzung des zusammengesetzten Aethers durch die Lauge, mit Aether auszuschütteln.

So erhält man allerdings reine Zimmtsäure, allein das Ausschütteln dieser alkalischen Flüssigkeit ist darum misslich, weil der Aether sich so in die Flüssigkeit vertheilt, dass er erst nach sehr langem Stehen sich trennt. Ueberdiess nimmt er Färbendes mit und liefert weiterhin bei der Rectification nicht so völlig farblosen Benzilalkohol wie nach dem andern Verfahren.

Es ist oben gesagt, dass sich das rohe Oel, welches so in Benzilalkohol und Zimmtsäure zerlegt wurde, für sich beim Destilliren zersetzt.

Als das Product dieser Destillation mit Kalilauge gekocht wurde, verschwand es zunächst viel träger.

Nachdem das Kalisalz auskrystallisirt war, wurde abgepresst und die Mutterlauge destillirt, um, wie vorhin, den Benzilalkohol abzuscheiden.

Hierbei erschienen nach einiger Zeit Oeltröpfchen, die schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrten. Das ganze Destillat bestand aus einem, in Wasser untersinkendem Oel (Benzilalkohol) und milchiger Flüssigkeit mit solchen halberstarrten butterigen Krystallmassen.

Es konnte von den Krystallen so viel erhalten werden, dass sie näher untersucht werden konnten. Sie sind nicht, wie man hätte vermuthen können, Benzoësäure, sondern Stilben.

Sie liessen sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren, und es genügt zu sagen, dass alle ihre Eigenschaften auf Stilben passten und bei der Analyse die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{14}H_{12}$ gefunden wurde. Schmelzpunkt 120.7, Fittig fand 119.5 $^{\circ}$.

Das aus dem Kalisalz abgeschiedene Säuregemisch war sehr reich an Benzoësäure und auch an Zimmtsäure.

Auch als das durch Destillation theilweise zersetzte Oel mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte verseift wurde, wurde ein sehr benzoësäurereiches Gemisch, einmal geradezu nur Benzoësäure erhalten.

In diesem Falle scheint die Benzoensäure aus der Zersetzung der Zimmtsäure hervorgegangen zu sein.

Das Harz des Perubalsams. Die alkalische Lösung des Perubalsams, aus der man mit Aether den zimmtsäuren Benziläther ausgelöst hat, lässt, nachdem die Aetherreste verjagt wurden, auf Zusatz von Salzsäure ein weiches braunes Harz fallen, etwas durchsetzt mit Krystallen gleichzeitig sich ausscheidender, roher, wenig benzoösäurehaltiger Zimmtsäure, die mit der sauren Flüssigkeit abgegossen und für sich gereinigt werden kann.

Das Harz von schwachem Vanillegeruch wurde mit Wasser ausgekocht und erschien dann in der Kälte fest, spröde und glanzlos. Seine concentrirte alkoholische Lösung mischte sich mit concentrirter alkoholischer Kalilösung ohne Ausscheidung eines Kalisalzes.

Mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine Probe, in Wasser gelöst und abgesättigt, nicht viel Ausscheidung mehr gab, dann die ganze Masse so behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, wurde nach dem Abdestilliren des letzteren ein krystallisirbarer Rückstand erhalten, aus dem sich mit Schwefelkohlenstoff etwas Benzoösäure ausziehen liess.

Was der Schwefelkohlenstoff ungelöst gelassen hatte, betrug an zwei Drittel des Ganzen und erwies sich nach dem Reinigen mit Thierkohle allen Eigenschaften und der Analyse nach als Protokatechusäure.

Die bei 110° getrocknete Substanz gab $C = 54.2$, $H = 4.1$ berechnet ist $C = 54.5$, $H = 3.9$.

Die Ausbeute an Benzilalkohol aus dem Perubalsam ist so beträchtlich, dass bei der leichten Ausführbarkeit des Verfahrens ihn abzuschneiden, und der Reinheit in der man ihn sofort erhält, der Balsam als ein sehr gutes Material für seine Gewinnung empfohlen werden kann.

Im Mittel mehrerer Versuche gaben 100 Theile Balsam 20 Theile Benzilalkohol, 46 Theile rohe Zimmtsäure und 32 Theile Harz.

Nachschrift.

Marc Delafontaine theilt in einer während des Druckes dieser Mittheilung (welche der Wiener Akademie am 11. März vorgelegt wurde) erschienenen Arbeit über denselben Gegenstand mit (Zeitschrift für Chemie, 1869, 156), das aus dem Balsam durch Kali abscheidbare rohe Oel enthalte ausser Zimmtsäure-Benziläther auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) und es zerlege sich beim Verseifen mit Kali in zimmtsäures Kali und ein Gemisch von Benzilalkohol und Zimmtalkohol, welche beide Alkohole er durch Destillation trennt.

Demnach müssen die Balsamsorten des Handels von wechselnder Zusammensetzung sein, denn ich meinestheils habe die mitgetheilten Operationen mehrmals ausgeführt und stets nur Benzilalkohol erhalten, der sich gerade durch seine Reinheit und Constanz des Siedepunktes auszeichnete, so dass das, was ich als „rohes Oel“ bezeichnete (nach dem Mischen des Balsams mit Kali durch Ausziehen mit Aether erhalten), nur ein Gemenge von Zimmtsäure-Benziläther und Benzilalkohol gewesen sein kann.

Reiner Zimmtsäure-Benziläther ist nach der kürzlich erschienenen Untersuchung von E. Grimaux (Chem. Zeitschrift, 1869, 157) eine krystallisirende, bei 39° schmelzende Substanz.

Befremdlich ist nur, dass Delafontaine angiebt, der von ihm aus dem Balsam erhaltene Zimmtalkohol sei ein farbloses Oel vom Siedepunkt 222°, während man weiss, dass der Zimmtalkohol (Styron) krystallisirt und bei 250° siedet.

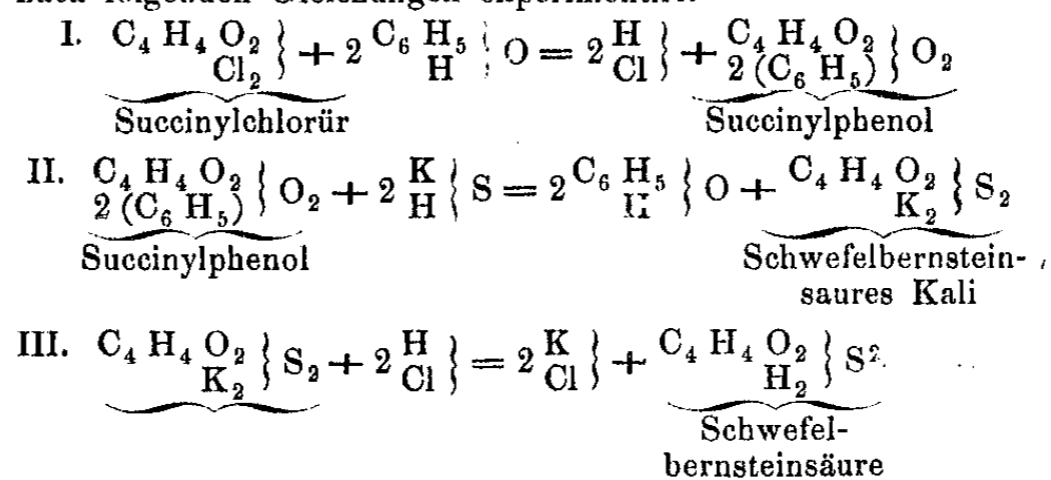
177. P. Weselsky: Ueber einige Succinyl-derivate.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Hlasiwetz in Wien.)

Nach einer Beobachtung von Kekulé setzen sich essigsaures Phenol und Kaliumsulfhydrat nicht, wie man erwarten könnte, in essigsaures Kali und Sulfophenylalkohol, sondern in Phenol und thiacet-saures Kali um. *)

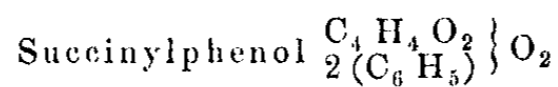
Diese zunächst zur Charakterisirung der chemischen Natur des sogenannten Phenylalkohols von Kekulé ausgeführte Reaction zeigt auch zugleich einen Weg zur Darstellung schwefelhaltiger Säuren, von denen bis jetzt nur einige und zwar nur einbasische bekannt sind.

Ich habe versucht, auf demselben Wege zu der der zweibasischen Bernsteinsäure entsprechenden Schwefelbernteinsäure zu gelangen, und nach folgenden Gleichungen experimentirt:



*) Zeitschrift für Chemie, Jahrg. 1867, S. 196.

Ich werde im Folgenden beschreiben, dass die Umsetzung der betreffenden Verbindungen so erfolgt, wie die Schemata I. und II. erwarten lassen, dass der Verlauf der Reaction III. jedoch ein etwas verschiedener ist.



Succinylchlorür und Phenylalkohol wurden in dem Verhältnisse von 20 zu 25 in einem mit einem Rücklaufkühler versehenen Kolben im Wasserbade erwärmt. Die bald eintretende Zersetzung verläuft unter reichlicher Salzsäure-Entwicklung, und vollendet sich etwa in einer Stunde.

Beim Abkühlen wird der Inhalt des Kolbens fest und krystallinisch. Er wurde vor dem Umkrystallisiren durch Abpressen zwischen Leinwand und Papier von einer kleinen Menge eines öligen Antheiles befreit.

In siedendem absoluten Alkohol löst er sich leicht auf, und die filtrirte Lösung lässt während des Abkühlens schon die Verbindung in schönen perlmutterglänzenden Blättchen fallen, die nach wiederholter Krystallisation vollständig farblos und chemisch rein sind.

Succinylphenol ist im Wasser unlöslich, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schmilzt bei 118° C. und ist bei 330° C. unzersetzt destillirbar.

Brom wirkt auf die Verbindung heftig ein; das Ende der Reaction, welche in einem Kolben vorgenommen wurde, kennzeichnet sich durch eine Verflüssigung der ganzen rothbraunen Masse, der bald eine fast völlige Erstarrung folgt. Das stark gefärbte Rohproduct lässt sich zerrieben auf einem Filter mit Aether ganz farblos waschen, es hinterbleibt dann das Bromsuccinylphenol als ein kreideweisses Krystallmehl, welches nur in grossen Mengen siedenden Alkohols löslich ist und daraus in zarten weissen Nadelchen wieder erhalten wird.

Der Analyse nach sind Br₃ für H₃ eingetreten.

Weingeistige Kalilösung zersetzt beim Sieden die Verbindung schnell. Dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ein, löst den Rückstand wieder in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, und schüttelt mit Aether aus, so erhält man als Zersetzungsproducte Bernsteinsäure und Bibromphenol, die aus dem Aetherrückstand durch Wasser getrennt werden können.

Das Bibromphenol wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und analysirt. Es wurden erhalten C = 27.7; H = 1.8; Br = 62.8, statt C = 28.5; H = 1.6; Br = 63.4.

Ich werde bei einer anderen Gelegenheit auf diese Verbindung und ihre Zersetzungsweise zurückkommen.

Von Chloracetyl wird das Succinylphenol selbst unter höherem Drucke und bei der Temperatur des Wasserbades nicht angegriffen.

Es löst sich darin auf und krystallisirt in sehr schön ausgebildeten grösseren Krystallen wieder heraus.

Schwefelbernsteinsaures Kali.

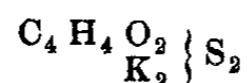
Es ist nicht gleichgültig, wie man die Umsetzung des Succinylphenols mit dem Kaliumsulfhydrat ausführt. Kocht man dasselbe mit einer wässrigen Lösung des letzteren, so wird es zwar allmählig aufgelöst, allein man findet bei entsprechender Behandlung der Flüssigkeit in derselben nur Bernsteinsäure und Phenylalkohol neben Schwefelkalium.

Die Schwefelbernsteinsäure und ihre Verbindungen werden beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen schnell zersetzt, sie sind aber, in absolutem Alkohol gelöst haltbar. Man muss eine Lösung des krystallisirten Kaliumsulfhydrates in absolutem Alkohol auf Succinylphenol oder eine eben solche Lösung desselben einwirken lassen.

In einem Kolben mit einem Verdichtungskühler bis zur Kochhitze des Wassers erwärmt, tritt nach vorausgegangener Lösung ziemlich schnell eine reichlich sich vermehrende Krystallbildung ein, die endlich die ganze Flüssigkeit breiig erstarren macht; man kühlt schnell ab, seihet den Brei durch feine Leinwand und presst ihn schnell in einer Presse trocken, zerreibt die völlig farblose Masse und trocknet unter der Luftpumpe.

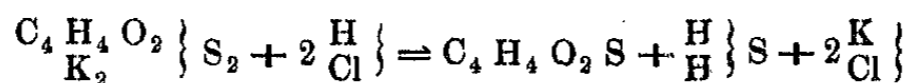
Die Verbindung erscheint unter dem Mikroskope als gruppen- oder bündelweise vereinigte spitze Nadeln, löst sich unter Kälteerzeugung mit grösster Leichtigkeit im Wasser auf und wird auch von Weingeist und Aether leicht gelöst. Die Lösungen besonders die wässrige, zersetzen sich beim freiwilligen Verdunsten an der Luft und hinterlassen schmierige, lauchartig riechende Rückstände. Eine frisch bereitete Lösung reagirt auf Metallsalze, wie die Lösung eines Schwefelalkalis. Alle Säuren zersetzen sie rasch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; waren sie concentrirt, so scheidet sich Schwefelbernsteinsäure als ölige, bald krystallinisch erstarrende Tropfen aus.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz führte zu der Formel



Schwefelbernsteinsäure.

Das Auftreten des Schwefelwasserstoffes beim Zusammenbringen des eben beschriebenen Kalisalzes mit einer Säure, z. B. Salzsäure, beweist schon, dass auf diesem Wege kein Schwefelbernsteinsäurehydrat entstehen kann. In der That findet man, dass die Zersetzung nach der Gleichung



erfolgt, und also Schwefelbernsteinsäureanhydrid, oder was dasselbe ist, Sulfosuccinyl gebildet wird.

Das Product wird in folgender Weise rein erhalten. Man säuert in einer verschliessbaren Flasche die wässrige Lösung der Kaliverbindung mit Schwefelsäure an, schüttelt hierauf mit Aether, trennt den Aetherauszug und trocknet ihn mit Chlorcalcium; nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein öliger Rückstand, welcher, über Aetzkali unter der Luftpumpe stehen gelassen, bald zu einer grosstrahlig blätterigen, aber lange feucht bleibenden Krystallmasse erstarrt, die meist etwas gelblich gefärbt ist; sie wird aber völlig farblos, trocken und geruchlos, wenn man sie nun in einer Presse von einer kleinen Menge eines lauchartig riechenden Nebenbestandtheiles befreit.

Sulfosuccinyl löst sich gleich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt stark sauer, besitzt einen sehr süssen, hinterher Bernsteinsäure ähnlichen Geschmack und schmilzt bei 31° C.; seine Lösung giebt, mit Bleizuckerlösung versetzt, einen eigelben, schnell braun werdenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt und spiegelnd an die Gefässwand ansetzt.

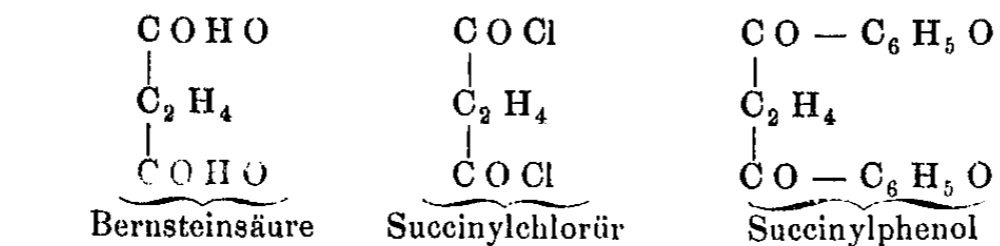
Mit einer Kupfervitriollösung entsteht sofort eine Fällung von Schwefelkupfer.

Der mit Silbernitrat erzeugte Niederschlag ist Anfangs weiss, wird schnell gelb, braun und endlich schwarz.

Eisenchlorid lässt die Lösung Anfangs klar, dann erscheint eine milchige Trübung, die sich zu einem weissen Niederschlage vermehrt. Dieser Niederschlag wird beim Erwärmen grau und auf Zusatz von etwas Ammoniak schwarz.

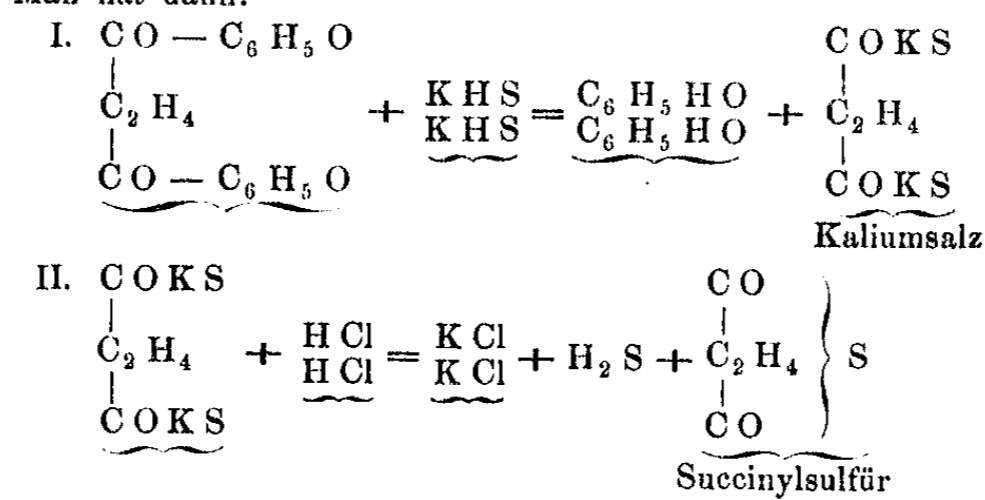
Die Analyse bewies die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$.

Nach diesen Erfahrungen scheint es, dass ein Schwefelbernsteinsäurehydrat und vielleicht die Hydrate solcher schwefelhaltigen mehrbasigen Säuren überhaupt entweder gar nicht existirt, oder einen ganz ephemeren Bestand hat. Die Theorie des Vorganges wird noch etwas klarer, wenn man für die hier in Reaction tretenden Substanzen die näheren Formeln:



gebraucht.

Man hat dann:



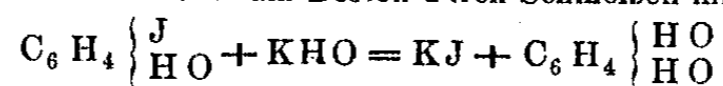
Die vorstehenden Reactionen auf die Oxalsäure ausgedehnt, müssten zu dem Sulfoxalyl oder dem Anhydrid einer Schwefeloxalsäure $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}$ führen, einer Verbindung, die dem Kohlenoxysulfid von Than analog constituirt wäre.

Ich bin im Begriff, Versuche in dieser Richtung auszuführen, und noch einige mehrbasische Säuren in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

178. H. Hlasiwetz und P. Weselsky: Ueber das Bijodphenol.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz in Wien.)

Es sind drei isomere Monojodphenole bekannt, die bei der Auswechslung des Jodes durch HO drei isomere Bihydroxylphenole liefern. Die Reaction vollzieht sich am Besten durch Schmelzen mit Kalihydrat.



In dieser Weise lieferte das Orthojodphenol Hydrochinon; das Parajodphenol Resorcin und das Metajodphenol Brenzcatechin. (Körner, Annal. der Chemie CXXXVII. pag. 215.)

Von den drei theoretisch möglichen Bijodphenolen ist bis jetzt bloß eines, und dieses noch ziemlich unvollkommen gekannt. Es entsteht nach Schützenberger und Sengenwald bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenol, nachheriger Behandlung der braunen Masse mit Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Auskochen des niederfallenden Rohproductes mit Alkohol.

Consequenterweise müsste nun von den drei Bijodphenolen zu den drei isomeren Trihydroxylphenolen zu gelangen sein, von denen das eine die Pyrogallussäure, das andere das Phloroglucin sein könnte; das dritte wäre noch zu entdecken.

Um diese Frage durch den Versuch entscheiden zu können, haben wir zuerst eine andere Methode versucht, Jodsubstitutionsproducte des

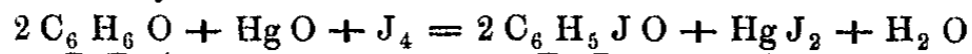
Phenols zu erzielen, und da diese das gewünschte Resultat gegeben hat, und wahrscheinlich einer grösseren Anwendung fähig ist, so beschreiben wir diese zunächst, und werden in einer späteren Mittheilung auf die Umwandlungsproducte der so gewonnenen jodirten Verbindungen näher eingehen.

Was zunächst das Phenol betrifft, so sind bis jetzt vier Verfahrungsweisen befolgt, den Wasserstoff durch Jod zu ersetzen.

- 1) die Einwirkung von Jod und Jodsäure auf eine alkalische Lösung des Phenols (Kekulé, Körner);
- 2) die Zersetzung des Schwefelsäure-Diazo- und Paradiazojodbenzols durch siedendes Wasser (Griess und Körner);
- 3) die Einwirkung des Chlorjodes auf Phenol (Schützenberger und Sengenwald);
- 4) die Zersetzung der Jodsalicylsäure (Lautemann, Kekulé);

Von diesen Methoden ist die praktisch vortheilhafteste offenbar die erste, nach Beobachtungen von Kekulé durch Körner eingeführte*). In ihrem Wesen lässt sich auch die Reaction 3 und das bei der Jodirung der Salicylsäure von Lautemann angewendete Verfahren auf die Methode 1 zurückführen, Jod bei Gegenwart von Alkalien auf die zu substituierende Verbindung einwirken zu lassen.

Noch vortheilhafter und glatter aber schien der Vorgang verlaufen zu müssen, wenn das Jod bei Gegenwart eines leichter reducibaren Metalloxydes, dessen Jodür zudem unlöslich ist, auf die organische Verbindung reagirt, so dass man z. B. bei Anwendung von Quecksilberoxyd denselben ausdrücken könnte durch:



Nach unserer Erfahrung vollzieht sich der Process wirklich so, und zwar am besten, wenn man die Materialien in den theoretischen Verhältnissen bei Gegenwart von Weingeist auf einander wirken lässt. (Nur von Quecksilberoxyd wird etwas mehr gebraucht, als die Theorie verlangt.)**)

Man operirt in einem Kolben und trägt in die alkoholische Phenollösung Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Portionen ein; von Quecksilberoxyd (auf nassem Wege dargestellt) immer so viel, dass die braune Flüssigkeit sich wieder entfärbt; nach beendigter Reaction die in kürzester Zeit unter Erwärmen der Flüssigkeit (die man durch Abkühlen des Gefässes etwas

*) L. c. 213.

***) E. Lippmann, der eine interessante Studie über die Einwirkung des Jod und Quecksilberoxyd auf Amylen gemacht hat (Zeitschrift für Chemie 1867, pag. 17), findet, dass durch dieselbe mehrere Jodhydrine gebildet werden, die sich auf eine vorausgehende Bildung von unterjodiger Säure zurückführen lassen.

Ob die Bildung dieses Zwischengliedes auch in unserem Falle angenommen werden müsste, mag dahin gestellt sein. Beweisen lässt sie sich nicht.

mässigt) verläuft, wird filtrirt und der Schlamm von Jodquecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd mit Weingeist ausgewaschen.

Es muss gleich bemerkt werden, dass sich nach diesem Verfahren besonders leicht Bijodphenol bildet, und selbst wenn man mit den für das Monojodphenol berechneten Quantitäten der Materialien operirt, entsteht neben Monojodphenol, welches sich vornehmlich in dem weingeistigen Filtrat findet, eine gewisse Quantität Bijodphenol, welches als schwerer löslich bei dem abfiltrirten Jodquecksilber zurückbleibt, von welchem es durch Behandeln dieses Rückstandes mit ganz verdünntem Aetzkali oder besser noch Pottaschenlösung und Fällen des Filtrates mit Salzsäure gewonnen werden kann. Die alkoholische Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdestilliren des Weingeistes ein bräunliches Oel von dem penetranten haftenden Geruch des Monojodphenols, welches man, wie Körner*) angiebt, reinigen kann.

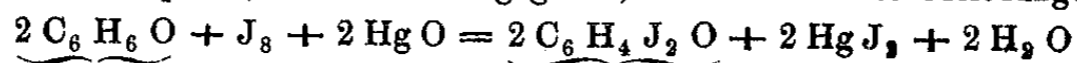
Es besteht, nach seiner Zersetzung mit Kalihydrat zu schliessen, vornehmlich aus Parajodphenol, welches Körner nur aus Paradiazojodbenzol darstellen konnte, daneben muss sich eine kleine Menge Metajodphenol gebildet haben, denn schmilzt man das Product mit Kalihydrat so lange, bis eine herausgenommene abgesättigte Probe keine Ausscheidung mehr giebt, und verfährt im Uebrigen in bekannter Weise, so erhält man ein Gemenge von viel Resorcin mit wenig Brenzcatechin, welches sich von dem ersteren durch Bleizuckerlösung abtrennen lässt. Das Resorcin, zuletzt durch Destillation gereinigt, wurde analysirt.

	$C_6H_6O_2$	Gefunden
C . . .	65.5	65.1
H . . .	5.5	5.7

Das Brenzcatechin konnte nur durch qualitative Reaction constatirt werden.

Bijodphenol.

Man operirt, wie vorhin angegeben, mit der von der Gleichung:



ausgedrückten Menge von Phenol und Jod, und erhält einen Theil des Productes in der alkoholischen Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des Alkohols bald krystallinisch erstarrt, während ein anderer beim Jodquecksilberrückstand hinterbleibt, woraus er durch Auskochen mit kohlenaurer Kalilösung und Fällung mit Salzsäure erhalten wird.

Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle werden von der dicken Mutterlauge durch Pressen befreit und von einer Quantität mitgelösten und krystallisirten Jodquecksilbers ebenso durch

*) L. c. 214.

Behandlung mit kohlensaurem Kali getrennt. Endlich wird das vereinigte Rohproduct aus verdünntem Weingeist wiederholt umkrystallirt.

Das Bijodphenol kann vollkommen farblos erhalten werden, hat jedoch meistens einen Stich ins Graue; die Krystalle aus verdünnter Lösung erhalten, sind weich, seidenglänzend, verfilzt. Sie besitzen einen schwachen aber haftenden, dem Monojodphenol ähnlichen Geruch und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie sind sublimirbar, werden erst bei hoher Temperatur zersetzt und schmelzen bei 150° C.

Die Analysen von Producten verschiedener Bereitung bestätigten die Formel.

Das Bijodphenol kann mit concentrirtester wässeriger oder alkoholischer Aetzkaliösung stundenlang gekocht werden, ohne sich merklich zu zersetzen. Schmilzt man es mit Kalihydrat in einer Silber- schale so lange, bis herausgenommene Proben, in Wasser gelöst und mit einer Säure gesättiget, nicht mehr gefällt werden, behandelt dann die gelöste und abgesättigte Schmelze mit Aether und destillirt diesen ab, so hinterbleibt eine nicht bedeutende Menge eines dickflüssigen braunen Rückstandes, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war, und von dem wir heute nur angeben können, dass er sicher kein Phloroglucin, dagegen kleine Mengen Brenzcatechin enthält, neben einem dritten der Menge nach geringen Körper, welchen wir noch nicht in einem für die Analyse brauchbaren Zustand darstellen konnten, und von dem wir glauben, dass er nicht sowohl das reine Product der Reaction als vielmehr deren secundäres Zersetzungsproduct ist. Die Gegenwart der Pyrogallussäure bemühten wir uns vergebens festzustellen.

Mit demselben Resultate verläuft der Vorgang mit Bibromphenol, wie Hr. Reim im hiesigen Laboratorium gefunden hat.

179. L. Barth: Ueber die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Erhitzt man toluolsulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren, so beobachtet man nach einiger Zeit in der Schmelze vereinzelte dunklere Punkte und Flecken, die sich rasch vermehren. Wenn man in diesem Stadium den Process unterbricht und die mit Schwefelsäure übersättigte Masse mit Aether auszieht, so hinterlässt derselbe nach dem Verdunsten eine dunkelbraune ölige Masse, in der nach einigen Stunden sich Krystallansätze zeigen. Destillirt man diese Masse für sich, so erhält man ein ziemlich farbloses Oel vom Geruche des Phenols, das mit Eisenchlorid eine inten-

siv violettrothe Farbenreaction giebt. Auch in diesem Destillate bemerkt man, namentlich in den letzten Partien, häufig Krystallansätze. Dieses Oel hielt ich für Kresol*), zumal der Siedepunkt desselben annähernd mit dem des Kresols übereinstimmte. Die Analysen aber zeigten, dass hier ein Gemisch vorliegen musste.

In der That enthält das ursprüngliche Product mehrere Körper; Paraoxybenzoesäure, Salicylsäure, Kresol (wahrscheinlich in zwei isomeren Modificationen) und etwas Phenol.

Zur Trennung dieser Körper wurde folgender Weg eingeschlagen. Die ganze nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Masse wird zunächst mehrmals mit kohlensaurem Ammon durchgeschüttelt, die ammoniakalische Lösung von dem Ungelösten getrennt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht (wobei übrigens stets der Geruch nach Phenol auftritt), dann mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten noch etwas gefärbte Krystalle, die durch Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden können.

Schon mit freiem Auge liessen sich darin zwei verschiedene Formen erkennen: lange, dünne Nadeln und kürzere dicke Prismen. Eine mechanische Trennung der beiden Körper schien nicht wohl möglich, und da dieselben nach dem äusseren Ansehen und der Eisenreaction ein Gemisch von Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure zu sein schienen, so wurde zunächst versucht, die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation zu trennen.

In der That bestanden die bei nochmaligem Umkrystallisiren zuerst anschliessenden Krystalle fast nur aus Paraoxybenzoesäure, während die zweite und dritte Krystallisation wieder ein Gemisch beider Körper lieferte. Der Grund, warum die viel leichter lösliche Paraoxybenzoesäure dennoch zuerst auskrystallisirt, liegt offenbar darin, dass sie ihrer relativen Menge nach weit überwiegend ist.

Die zuerst erhaltenen Krystalle wurden wiederholt umkrystallisirt, und auf diese Weise ein Körper in blendend weissen, ziemlich grossen Prismen erhalten, der alle Eigenschaften der Paraoxybenzoesäure besass.

Mit Eisenchlorid gab er eine gelblich-bräunliche Färbung, wurde von Metallsalzen nicht gefällt, sein Schmelzpunkt lag bei 210° . Die lufttrockene Substanz gab bei 100° getrocknet 11.6 Proc. Wasser, die getrocknete bei der Verbrennung 60.8 Proc. Kohlenstoff und 4.3 Proc. Wasserstoff.

Um nun die Salicylsäure, deren Anwesenheit wegen der prachtvoll violetten Eisenreaction der später anschliessenden Krystalle sehr

*) Annal. d. Chemie, Bd. 143, S. 35. Anmerkung.

wahrscheinlich war, nachzuweisen, digerirte ich das ganze Gemische*) mit einem Ueberschusse von Kalkmilch, wobei, wie Gräbe gefunden hat, sich calciumsalicylsaures Calcium bildet, das wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidet, während das unter diesen Umständen entstehende Salz der Paraoxybenzoesäure viel leichter löslich ist.

Die Masse wurde filtrirt, das auf dem Filter Gebliebene mit heissem Wasser nachgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Aether mehrere Male ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus Wasser krystallisirt, zolllange, farblose, dünne Nadeln ansetzte, in ihrem äusseren Habitus vollkommen den Formen entsprechend, wie sie die Salicylsäure unter diesen Bedingungen zeigt.

Die Reaction mit Eisenchlorid und der Schmelzpunkt derselben, der bei 156° lag, liessen keinen Zweifel über die Identität derselben mit Salicylsäure. Eine Elementar-Analyse konnte ich der geringen Menge des vorhandenen Materiales wegen nicht anstellen.

Das vom calciumsalicylsauren Calcium, sowie vom überschüssigen Kalk getrennte Filtrat lieferte nach dem Ansäuern und Behandeln mit Aether noch eine gewisse Menge Paraoxybenzoesäure, die nach dem Umkrystallisiren rein weiss erschien und durch Zusatz von Eisenchlorid kaum einen Stich ins Röthliche erhielt.

Die von kohlen saurem Ammon nicht gelöste dunkelgefärbte Masse, welche Kresol enthalten sollte, wurde in Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Da die sich ausscheidenden Oeltröpfchen nicht leicht zu vereinigen waren, wurde die Flüssigkeit ebenfalls mit Aether geschüttelt, der ätherische Auszug von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, der Aether im Wasserbade verjagt, und der Rückstand für sich destillirt. Es ging nur gelbliches Oel vom Geruche des Phenols über, das beim Rectificiren keinen constanten Siedepunkt zeigte und mit dem seiner nicht grossen Menge wegen keine fractionirte Destillation vorgenommen werden konnte.

Zwei Elementaranalysen gaben Gehalte von C und H, die zwischen denen des Kresols und Phenols lagen.

Da nun das Oel seiner Entstehung nach wahrscheinlich ausser Phenol zwei isomere Körper C_7H_8O enthielt, so musste auf seine Reinigung unter diesen Umständen verzichtet werden. — Es gelang nicht die Bedingungen zu finden, unter denen das toluolsulfosaure Kali vornehmlich Kresol oder die zwei Säuren liefert. Durch sehr gelindes Erhitzen wurde das toluolsulfosaure Kali gar nicht zersetzt, und so

*) Dieses Gemisch enthält noch eine sehr geringe Menge durch Bleizucker fällbarer Substanz, die man vor dem Behandeln mit Kalkmilch entfernen kann, obwohl ihre Anwesenheit auf den Gang des Processes keinen hindernden Einfluss ausübt. Sie giebt eine bräunlichrothe Eisenreaction, aber die erhaltene Quantität gestattete keine nähere Untersuchung.

wie Reaction eintrat, waren auch immer schon die Säuren gebildet. Dagegen konnte selbst durch sehr langes Schmelzen der ölige, nach Phenol riechende Körper nicht entfernt werden. Da nun Paraoxybenzoesäure sowohl als auch Salicylsäure beim Schmelzen mit einem grossen Ueberschusse von Kalihydrat auch nach längerer Zeit sich nicht merklich in Phenol und Kohlensäure zersetzen, so kann das gebildete Phenol möglicher Weise einer geringen Menge von Benzol im verwendeten Toluol*) seinen Ursprung verdanken.

Ich werde zunächst versuchen, die zwei isomeren Toluolsulfosäuren, die sich ursprünglich bei der Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure gebildet haben mussten, zu trennen und rein darzustellen, da bisher nur das Gemische beider als einheitlicher Körper bekannt und beschrieben war. Ich werde weiter versuchen, die Zersetzung derselben durch Kalihydrat so zu leiten, dass die Ausbeute an Kresol eine einigermaassen bedeutende wird, um die so entstandenen Körper mit den schon bekannten Kresolen vergleichen zu können.

Es wäre ferner interessant zu erfahren, ob bei Zersetzungen von mit SHO_3 , Br. u. s. w. substituirten Homologen des Benzols durch Kali unter gewissen Bedingungen neben der Einführung von OH auch eine oder mehrere Seitenketten oxydirt werden, und ob in dieser Beziehung irgend welche Gesetzmässigkeiten aufgefunden werden können.**).

180. L. Barth: Ueber die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Die der Phloretinsäure isomeren Säuren, die Melilotsäure und die Hydroparacumarsäure, liefern beim Erhitzen mit Kalihydrat Essigsäure und je eine Oxybenzoesäure, die erstere Salicylsäure, die letztere Paraoxybenzoesäure. Es schien mir von Interesse, dieselbe Reaction auch mit Phloretinsäure zu wiederholen, um dadurch Aufschluss über ihre Constitution zu erlangen. Erhitzt man Phloretinsäure***) mit über-

*) Das Toluol war aus der chem. Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen und vor seiner Verwendung nochmals rectificirt worden.

**) Wurtz hat bekanntlich früher schon aus Xylol zwei isomere Phenole dargestellt und in neuester Zeit auch Pott aus Cymol auf diese Weise β Thymol erhalten, in keinem Falle geschieht aber einer dabei sich bildenden Säure Erwähnung. Dagegen haben ebenfalls ganz vor kurzem Fittig und Hoogewerff bei der Oxydation des mesitylensulfosauren Kali's Oxymesitylsäure erhalten, also auch die Oxydation einer Seitenkette beobachtet.

***) Das Präparat war der Sammlung des hiesigen Laboratoriums entnommen und war von Prof. Hlasiwetz bei Gelegenheit seiner ausgezeichneten Untersuchung über die Phloretinsäure dargestellt worden.

schüssigem Kalihydrat (1 Thl. Säure auf 5—6 Thl. $\text{KH}\Theta$) anhaltend, zieht dann die angesäuerte Masse mit Aether aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle, die nach dem Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle als vollkommen farblose Prismen erscheinen. Die Analyse der Krystalle führte zur Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° getrocknet 11.4 Proc. Wasser, und die getrocknete gab bei der Analyse:

	Gefunden	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$
C	60.8	60.9
H	4.3	4.3

Für die lufttrockene Säure ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) berechnen sich 11.5 Proc. Krystallwasser.

Die Reactionen, der Schmelzpunkt, der bei 210° lag, und der äussere Habitus der Krystalle charakterisiren sie als Paraoxybenzoesäure.

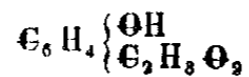
Beim Lösen des ätherischen Auszuges der Schmelze in Wasser und Einengen der Lösung bemerkte man ferner deutlich den Geruch nach Essigsäure.

Diese Thatsache erscheint bemerkenswerth, wenn man sich eine Vorstellung von der Constitution dieser isomeren Säuren zu machen bestrebt ist.

Betrachtet man dieselben nach den jetzt herrschenden Theorien, so erscheint zunächst, dass alle nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten und weiter, dass bei der Oxydation mit Kali wie bei der mit Salpetersäure, die Länge der Seitenkette ohne Einfluss auf das Endproduct ist, indem sich die Seitenkette auf COOH reducirt*). Wären mehrere Seitenketten vorhanden, so würden sie entweder alle in COOH übergehen, die entstehenden Säuren müssten dann mehr Kohlenstoff enthalten und zwei- oder dreibasisch sein; oder wenn die Seitenketten auch nicht sämmtlich oxydirt werden, müssten sie jedenfalls als solche erhalten bleiben, da bei dem Oxydationsprocesse durch Kali ein Auslösen derselben und eine Substitution durch Wasserstoff nicht wohl angenommen werden kann.

Es erscheint nun eigenthümlich, dass nach dieser Auffassung zwei Säuren $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \end{array}\right.$ existiren, welche beide durch Oxydation Paraoxybenzoesäure liefern, während man vielmehr erwarten sollte,

*) Unterbricht man das Schmelzen der Phloretinsäure mit Kali zu frühe, so erhält man eine Substanz, die ein Gemisch von Phloretinsäure und Paraoxybenzoesäure ist, wovon man sich leicht durch eine Schmelzpunktbestimmung überzeugen kann, aber niemals eine Säure



dass von den drei Oxyphenylpropionsäuren jede einer der drei bekannten Oxybenzoesäuren entsprechen sollte.

In dem mir soeben zugekommenen 7. Hefte der Zeitschrift für Chemie 1869 haben Buchanan und Glaser in ihrer interessanten Abhandlung über die Synthese der Hydroparacumarsäure der letzteren Vermuthung Ausdruck gegeben und die Phloretinsäure als der Orthoreihe angehörig und der Oxybenzoesäure entsprechend bezeichnet. Nach dem oben mitgetheilten Versuche ist diese Auffassung der Phloretinsäure jedoch unzulässig, und es muss die Säure noch gefunden werden, welche wirklich der Orthoreihe entspricht. Vielleicht ist es die von Rochleder neuerlich entdeckte Isophloretinsäure.

Zugleich sieht man, dass es vorläufig nicht möglich ist, den eigentlichen Grund der Isomerie von Phloretinsäure und Hydroparacumarsäure anzugeben, und man muss entweder die bisherige Theorie als nicht ausreichend zur Erklärung dieser Isomerie ansehen, oder man kann sich die letztere auf die Weise erklären, dass der Rest Oxyphenyl C_6H_4OH verschiedene Wasserstoffe in der Propionsäure ersetzt, ähnlich wie z. B. eine α und β Chlorpropionsäure bekannt sind.

Versuche, die ich in dieser Richtung ausführen will, werde ich seinerzeit, wenn sie ein positives Resultat ergeben haben werden, mittheilen.

Im Anschlusse an diese Bemerkungen über die Phloretinsäure sei es mir noch gestattet, einige Worte über das Tyrosin zu sagen, einen Körper, der nach Versuchen von Hüfner als Amidophloretinsäure anzusprechen wäre.

Da die Phloretinsäure auch Paraoxybenzoesäure liefert, wie das Tyrosin, so konnte diese Ansicht noch mehr an Bedeutung gewinnen.

Das sicherste Mittel, die Identität oder Nichtidentität des letzteren Körpers mit Amidophloretinsäure zu zeigen, die Darstellung derselben und der Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen des Tyrosins, scheiterte an der Unmöglichkeit, eine Mononitrophloretinsäure zu erhalten (wie dies schon Hlasiwetz gefunden hatte), aus der dann eine Amidosäure hätte gebildet werden können.

Gegen die Ansicht Hüfner's, ebenso wie gegen meine eigene frühere, wornach das Tyrosin als $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ NH C_2H_5 \\ CO OH \end{cases}$ Aethylamidopara-

oxybenzoesäure betrachtet wurde, spricht das Verhalten amidirter aromatischer Säuren gegen schmelzendes Kalihydrat. Es wird dadurch nämlich keineswegs die Gruppe NH_2 durch H ersetzt, sondern die Reaction verläuft entweder unter Substitution von OH statt NH_2 oder unter weitergehender Zersetzung, wobei braune, grösstentheils nicht krystallisirende Producte erhalten werden. Ich habe diese Versuche

mit Amidobenzoensäure, Amidoparaoxybenzoensäure, Amidosalicylsäure und Amidophenylpropionsäure (Amidohydrozimmtsäure) angestellt.

Die erstgenannte Amidosäure liefert dabei sehr wenig Oxybenzoensäure neben viel einer unkrystallisirbaren, schmierigen Masse, aber keine Benzoensäure. Die zweite und dritte scheinen überhaupt grösstentheils flüchtige Producte zu geben, allerdings neben Spuren von Paraoxybenzoensäure resp. Salicylsäure*) und einer kleinen Menge durch Blei fällbarer Substanz. Die Amidohydrozimmtsäure gibt dagegen neben Essigsäure eine sehr reichliche Menge von Paraoxybenzoensäure fast ohne andere Nebenproducte**). Es scheint daher, als ob eine kohlenstoffhaltige Seitenkette, welche beim Schmelzen in $\text{C}\equiv\text{O}\text{H}$ verwandelt wird, auch die Ersetzung von NH_2 durch OH begünstige.

Ich habe absichtlich auch eine Amidosäure mit kohlenstoffreicherer Seitenkette zu diesen Versuchen gewählt, um mich zu überzeugen, dass auch in diesem Falle keine Rücksubstitution von H statt NH_2 eintrete; wie man vielleicht einwerfen könnte, wenn nur die drei erstgenannten Amidosäuren der Behandlung mit Kalihydrat unterzogen worden wären. Denn die Ansicht war von vorneherein nicht zu verwerfen, dass eine solche Rücksubstitution bei solchen Substanzen eher eintreten könne, weil der freiwerdende Sauerstoff leichter die Nebenkette als den Benzolkern oxydirt. Der Versuch hat, wie ersichtlich ist, gezeigt, dass diese letztere Ansicht nicht haltbar ist.

Reines Tyrosin liefert aber fast ganz genau die theoretische Menge Paraoxybenzoensäure, welche die Gleichung verlangt.

Nimmt man nun diese Thatsachen zu Hilfe, so erscheint es am wahrscheinlichsten, dass das Tyrosin als eine Oxyphenylamidopropionsäure zu betrachten ist, womit seine Eigenschaften, seine Entstehung neben andern Amidosäuren der fetten Säurereihe, und auch die Beobachtung von Hüfner übereinstimmt, wornach es mit Jodwasserstoff nur Ammoniak liefert. Geht die Zersetzung, wie Hüfner annimmt, weiter, so wird sich unter Kohlensäureausscheidung allerdings Phlorol

*) Diese Spuren konnten ebenso leicht der Nitrirung und Amidirung entgangen und daher nicht aus den Amidosäuren durch Kali entstanden sein.

***) Die Säure, auf gewöhnliche Weise aus der geschmolzenen Masse gewonnen, zeigte schon vor dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der Paraoxybenzoensäure. Um zu erfahren, ob sich nicht doch vielleicht eine Spur Benzoensäure gebildet hatte, wurde die Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Nachdem derselbe von den ungelösten Krystallen abgeseigt und verdampft war, blieb im Schälchen ein fast unwägbarer Rückstand, der beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern ein paar feine Nadelchen als Sublimat lieferte, die aber nicht Benzoensäure, sondern der Eisenreaction nach Salicylsäure waren, welche aus Spuren einer der Hauptmasse beige-mengten isomeren Amidosäure entstanden sein musste. Die Hauptmasse der ungelösten Paraoxybenzoensäure wurde aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und dadurch ganz rein erhalten. Bei der Analyse gab die bei 100° getrocknete Substanz: $\text{C} = 60.9$ — $\text{H} = 4.5$ Pct.; die lufttrockene verlor 11.7 Pct. Wasser; berechnet $\text{C} = 60.9$ — $\text{H} = 4.3$ — $\text{H}_2\text{O} = 11.5$ Pct.

oder ein Isomeres bilden können. Die Basis, welche Schmitt und Nasse durch vorsichtiges Erhitzen aus Tyrosin erhalten haben, wäre

dann natürlich nicht Amidophlorol $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ NH_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$ (Hüfner), sondern

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ C_2H_4NH_2 \end{array} \right.$ Der Unterschied der letzteren Formel von der der genannten Chemiker $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ NH.C_2H_5 \end{array} \right.$ bestünde darin, dass der Stickstoff nicht direct mit dem Benzolkerne verbunden, sondern an die Seitenkette angelagert wäre. Eine Behandlung dieser Basis mit Oxydationsmitteln, wobei, wenn die von mir mitgetheilte Ansicht richtig ist, wahrscheinlich Paraoxybenzoesäure entstehen musste, konnte genaueren Aufschluss über ihre Constitution geben.

Ich habe daher aus reinem Tyrosin die Basis von Schmitt und Nasse dargestellt, und sie mit Kalihydrat erhitzt.

Die Substanz verschmilzt nicht ganz leicht, es scheiden sich anfangs dunkle ölige Tropfen an der Oberfläche der Schmelze aus, nach und nach verschwinden sie, man nimmt den Geruch nach Ammoniak wahr, und die Masse fängt beträchtlich zu schäumen an. In diesem Zeitpunkte unterbricht man die Reaction, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether, der nach dem Abheben und Verdunsten Krystalle hinterlässt, die leicht als Paraoxybenzoesäure erkannt werden. Nach dem Umkrystallisiren zeigten sie einen Schmelzpunkt von 210—211° und genau dieselbe Krystallgestalt, wie die reine Paraoxybenzoesäure. Dies Verhalten zeigt deutlich, dass nicht die Gruppe $NH.C_2H_5$, sondern $C_2H_4.NH_2$ Wasserstoff im Benzolkerne substituirt.

Aus den früheren Auseinandersetzungen ist es ferner ersichtlich, dass das Tyrosin eben so gut von der Hydroparacumarsäure als von der Phloretinsäure durch Substitution von NH_2 in der Seitenkette abgeleitet werden kann.

Trotzdem, dass bisher alle Versuche, die ich zur Synthese des Tyrosins angestellt habe, vergeblich waren, beabsichtige ich dennoch dieselben auf Grundlage der soeben mitgetheilten Anschauungsweise fortzusetzen.

181. Carl Senhofer: Ueber die Sulfoxybenzoesäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Die Sulfoxybenzoesäure war bisher noch nicht rein dargestellt worden. In seinen Untersuchungen über die Oxybenzoesäure*) hat Prof. Barth derselben Erwähnung gethan als Zwischenglied bei der

*) Annal. Bd. 148, S. 80.

Ueberführung der Oxybenzoesäure in Protokatechusäure, und auf seine Veranlassung habe ich nachstehende Versuche zu ihrer Reindarstellung unternommen, sowie einige Salze derselben analysirt.

Dem Verfahren zur Bereitung der Sulfoxybenzoesäure habe ich wenig Neues mehr hinzuzufügen. Die Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure wurden in einen Kolben geleitet, der ganz reine, mehrmals umkrystallisirte, dann zerriebene und getrocknete Oxybenzoesäure enthält. Die Vorlage wurde nicht gekühlt, so dass die Temperatur darin circa 100°) erreichte.

Die Einwirkung geht Anfangs ziemlich rasch vor sich, die Masse wird von oben nach unten braun und zähe, schließt aber allmählig die noch unzersetzte Oxybenzoesäure so ein, dass es nur schwierig gelingt, die Reste der letzteren zu zersetzen.

Wenn neue Mengen wasserfreier Schwefelsäure keine merkliche Einwirkung mehr zeigen, wird die ganze Masse, bestehend aus gebildeter Sulfoxybenzoesäure, unzersetzter Oxybenzoesäure und überschüssiger Schwefelsäure, vorsichtig mit dem 10—12fachen Volumen Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit erhält dabei eine entschiedene grünbraune Farbe.

Durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt man die Oxybenzoesäure. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde zuerst mit kohlensaurem Baryt gekocht, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und im Filtrat der gelöste Baryt möglichst genau wieder mit Schwefelsäure ausgefällt; doch erwies sich diese Methode als nicht geeignet zur Darstellung der freien Säure, da dieselbe sich stets stark aschenhaltig zeigte. Ein besseres, wenn gleich auch nicht vollkommen entsprechendes Resultat erzielt man dadurch, dass man die Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Blei ausfällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, den dadurch entstehenden fleischrothen Niederschlag, nachdem er zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter gut ausgewaschen wurde, mit heißem Wasser anrührt und durch mehrere Stunden, während er auf 100° erhitzt wird, einen Strom von Schwefelwasserstoff durchleitet. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist goldgelb und giebt, nachdem man sie im Wasserbade ziemlich stark eingedampft und dann längere Zeit sich selbst überlassen hat, schmutziggelbe Krystallkrusten.

Die so dargestellte Säure enthält noch ziemlich viel Asche, kann aber davon zum größten Theil befreit werden, indem man sie wiederholt gut getrocknet mit einer Mischung von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Aether behandelt, worin sich die reine Substanz, wenn auch schwierig, löst, und die Lösung vom Rückstande abfiltrirt.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure in zeisiggrünen nadelförmigen Krystallen. Sie wird im unreinen Zustande an der Luft rasch feucht, rein besitzt sie diese Eigen-

schaft in geringerem Mafse. Mit Eisenchlorid giebt sie eine weinrothe Reaction, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet.

Durch Bleizucker wird sie nicht gefällt, wohl aber, wie ihre Darstellung zeigt, durch Bleiessig. In Wasser ist sie zerfließlich, Weingeist löst sie ebenfalls sehr leicht, in Aether ist sie fast ganz unlöslich.

Das Wasser verliert sie erst bei 160° .

Die Analyse ergab die Formel $C_7H_7SO_6$.

Die Bestimmung des Krystallwassers führte zu keinen genügenden Resultaten, da die Substanz zu schwierig lufttrocken zu erhalten ist. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab beim Trocknen einen Wasserverlust, der annähernd $1\frac{1}{2}H_2O$ entspricht.

Die reine Säure schmilzt bei 208° zu einer schwarzen breiigen Masse.

Zur Controle wurde das Barytsalz analysirt.

Es entspricht getrocknet der Formel $C_7H_4BaSO_6$.

Der Wasserverlust des lufttrockenen Salzes betrug bei 160° in Procenten 20.81; für $4\frac{1}{2}H_2O$ berechnet sich 20.86.

Das Barytsalz war aus dem Anfangs erwähnten Gemisch von Schwefelsäure und Sulfoxybenzoësäure nach Entfernung der Oxybenzoësäure durch Aether, durch Absättigen desselben mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze erhalten worden.

Es tritt dabei vorübergehend eine rothe Färbung ein, die von Spuren des Baryt verunreinigenden Eisens herrührt und wieder verschwindet, sobald die Flüssigkeit neutral geworden ist.

Der gebildete Niederschlag von kohlen- und schwefelsaurem Baryt wird erst nach wiederholtem Auskochen entfernt, da auch der sulfoxybenzoësäure Baryt ziemlich schwierig löslich ist.

Die abgelaufene Flüssigkeit zeigt eine hellrothgelbe Farbe und giebt beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur Anfangs drusig vereinigte kleinere, später gröfsere, gleichmäfsiger ausgebildete prismatische Krystalle von mehr oder weniger röthlicher Farbe.

Zur Reinigung wurden letztere mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat nach einem geringen Aetzbaryt-Zusatz durch Schwefelwasserstoff die Spuren vorhandenen Eisens entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt, der Barytüberschuss durch Kohlensäure beseitigt. Die so erhaltene, fast wasserhelle Flüssigkeit giebt beim Verdunsten schön farblose, durchsichtige, 2—3 Linien lange Krystalle, die an der Luft bald opak werden und sich dann leicht zwischen den Fingern zerreiben lassen.

Ihre Lösung giebt gleich der freien Säure eine rothe Eisenreaction, die beim Stehen etwas verblasst.

Bleisalz. Der durch Fällen der freien Säure mit Bleiessig entstehende fleischrothe Niederschlag ist voluminös, wird beim Stehen

unter der Flüssigkeit wenig dichter und trocknet zu einer amorphen, blassrothen, lockeren Masse ein.

Sein Bleigehalt entspricht der Formel $C_{14}H_6Pb_3S_2O_{12}$, es ist daher ein basisches Salz, worin auch der Hydroxylwasserstoff durch Blei ersetzt ist.

Gefunden 58.59, berechnet 59.08 Pct. Blei.

Cadmiumsalz. Kohlensaures Cadmium in die wässrige kochende Lösung der Säure eingetragen, wird Anfangs rasch gelöst, ohne dass sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit ändert. Nachdem das Filtrat stark eingengt und lange sich selbst überlassen worden war, war es zu strohgelben Warzen eingetrocknet, die unter dem Mikroskop nur Spuren von Krystallisation zeigten. Beim Trocknen wird die Farbe des Salzes etwas dunkler. Im Wasser ist es zerfließlich, und seine Lösung giebt mit Eisenchlorid gleichfalls eine weinrothe Reaction.

Es ist ein saures Salz, das, wie die Cadmiumbestimmung zeigt, getrocknet der Formel $2(C_7H_5SO_6)Cd$ am nächsten kommt.

0.6125 Gr. getrocknete Substanz gab 0.152 Cadmiumoxyd = 24.98 Pct. Cadmium. Die obige Formel verlangt 20.51.

Die lufttrockene Substanz gab bei 125° getrocknet 12.84 Pct. Wasser. Der Formel $2(C_7H_5SO_6)Cd + 2HO_2$ entspricht 13.59 Pct.

Wie man aus den Zahlen ersieht, war die Substanz wahrscheinlich mit etwas des neutralen Salzes verunreinigt.

Die Salze der Alkalien zur Analyse darzustellen versuchte ich auf zwei Wegen, einmal durch Absättigung der freien Säure mit kohlensauren Alkalien, dann durch Wechselersetzung von schwefelsauren Alkalien und dem Barytsalz, doch erhält man beim Eindampfen stets syrupartige Massen, die namentlich im ersteren Falle sich stark bräunten und in keine zur Analyse taugliche Form gebracht werden konnten.

182. Georg Malin: Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Zum Zwecke der Ausführung einiger Versuche mit Protocatechusäure, namentlich zur Darstellung von Methyl- und Aethylprotocatechusäure benötigte ich eine etwas grössere Menge derselben.

Die vielen Methoden, welche bis jetzt bekannt sind, liefern sämmtlich eine verhältnissmässig geringe Ausbeute.*)

*) Ich habe bei dieser Gelegenheit, um die von Prof. Barth bereits ausgesprochene Identität von Protocatechusäure mit Carbohydrochinonsäure auch durch das Experiment festzustellen, letztere nach der Angabe von Hesse aus Chinasäure

Indem ich nach einer neuen suchte, benützte ich die Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium in Bezug auf die Darstellung von Protocatechusäure aus Bromanisssäure und von Oxybenzoesäure aus Sulfobenzoesäure gemacht waren. Ich versuchte nämlich aus Sulfanisssäure durch schmelzendes Kali Protocatechusäure zu erzeugen.

Sulfanisssäure wurde nach der Methode von Zervas*) dargestellt und mit überschüssigem Kalihydrat so lange erhitzt, bis das starke Schäumen vorüber war.

Aether entzog der angesäuerten Lösung der Schmelze eine Substanz, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischen Krusten zurückblieb und nach mehrmaligen Umkrystallisiren die Formen und Reactionen der Protocatechusäure zeigte. Namentlich wurde die Veränderung der Formen der Krystalle beim Stehen in der Mutterlauge und die schön grüne auf vorsichtigen Sodazusatz zuerst blau dann roth werdende Farbenreaction mit Eisenchlorid beobachtet. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 198° .

Die Analyse ergab $C=54.7$, $H=4.0$ statt der berechneten $C=54.5$, $H=3.9$. Die lufttrockene Substanz verlor, bei 100° getrocknet, 10.5 Pct. Wasser, berechnet 10.3

Die Ausbeute beträgt ungefähr 2 Gr. reiner Substanz Säure aus 1 Loth Sulfanisssäure.

Das Erhitzen mit Kali muss, wenn man die eben erwähnte Menge Protocatechusäure erhalten will, öfters geübt werden, um die Dauer desselben sowie die Temperatur richtig ermessen zu können. Erhitzt man zu lange, so bildet sich leicht Brenzcatechin (Hydrochinon) neben unkrystallisirbaren schmierigen Producten. Erhitzt man aber zu kurze Zeit, so findet man häufig einen Theil der Sulfanisssäure noch unzersetzt. Etwas Brenzcatechin bildet sich übrigens stets, auch bei vorsichtigem Erhitzen und aus eingetrockneter Mutterlauge sublimirt es von selbst in weissen flimmernden Blättchen, die sich an der Oberfläche der Masse absetzen.

Im Ganzen scheint die Ersetzung von SHO_3 durch OH und der Austritt von CH_3 ziemlich gleichzeitig zu erfolgen, und es gelang durch früheres Unterbrechen der Schmelzung weder Sulfoparaoxybenzoesäure noch Methylprotocatechusäure abzuscheiden.

Was die Versuche sur Darstellung der Methyl- und Aethylprotocatechusäure betrifft, mit denen ich augenblicklich beschäftigt bin, so

durch Behandeln derselben mit Brom dargestellt, und gefunden, dass sie in allen Reactionen und im Schmelzpunkte mit der Protocatechusäure übereinstimmt. Die grüne Reaction mit Eisenchlorid, die auf Zusatz von Soda durch Blau in Roth übergeht, die Reactionen auf alkalische Kupferoxydlösung und auf salpetersaures Silber, welche als bei beiden Säuren verschieden angegeben wurden, stimmten, mit reinen Materialien angestellt, vollkommen überein, indem beide Säuren zwar Silberlösung, nicht aber Kupferoxydlösung reducirten.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 338.

erwähne ich nur, dass die Reaction innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu verlaufen scheint, indem ich fast jedesmal statt der erwarteten Säure ein Oel von sehr angenehmem, an Guajacol erinnernden Geruche erhielt, das höchst wahrscheinlich aus Methylprotocatechusäure unter Austritt von CO_2 entstanden war.

Aus Aethyl- oder Bimethylprotocatechusäure müsste auf diese Weise ein Oel entstehen, das identisch oder isomer mit Veratrol oder Kreosol wäre.

Ich hoffe nächstens darüber berichten zu können.

Nächste Sitzung: Montag den 25. October.

Vor derselben:

7 Uhr präcise: Ausserordentliche General-Versammlung.

Ausserordentliche General-Versammlung vom 25. October.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Der Antrag des Hrn. Oppenheim und Genossen, betreffend Abänderungen der Statuten (s. „Berichte“ f. 1869, S. 387 u. 388) wird nach längerer Debatte auf Vorschlag des Hrn. A. Baeyer in zwei Theilen durch den Präsidenten zur Abstimmung gebracht. Die beiden ersten Sätze desselben, welche sich auf die Wahl von Ehrenmitgliedern beziehen, finden Annahme. Der die Wahl der auswärtigen Ausschussmitglieder betreffende Theil wird dagegen abgelehnt.

Hr. Baeyer begründet dann auf Aufforderung des Präsidenten seinen Antrag, welcher dahin geht, die statutenmässige Beschränkung bei der Präsidenten-Wahl aufzuheben (s. „Berichte“ f. 1869, S. 326). Der Vorschlag wird von den HH. Gräbe, Oppenheim und Krämer befürwortet. Die HH. Liebreich, Scheibler, Martius und Wichelhaus, sowie der Präsident selbst sprechen sich mit Entschiedenheit dagegen aus. Bei der Abstimmung ergiebt sich eine Majorität für den Vorschlag: die oben erwähnte Beschränkung ist daher aufgehoben.

Im Namen des Vorstandes bringt darauf der Präsident noch mehrere Vorschläge ein. Der erste derselben geht dahin, Hrn. E. Meusel, den bisherigen Londoner Correspondenten der Gesellschaft, welcher bei Niederlegung dieses Amtes das ihm zukommende Honorar abgelehnt hat, in Anerkennung seiner Verdienste zum lebenslänglichen, nicht zahlenden Mitgliede zu ernennen. Der Vorschlag wird angenommen.

Die weiteren Anträge gehen auf Abänderung der Statuten; dieselben werden daher vorläufig nur verlesen und hierdurch zur Kenntniss der Mitglieder gebracht.

Der Vorstand beantragt, die Gesellschaft wolle in der diesjährigen ordentlichen General-Versammlung beschliessen:

- 1) der Schlusssatz von §. 5 der Statuten lautet künftig, wie folgt:
„Die Zahlung des Beitrages beginnt für die in Berlin wohnenden Mitglieder mit dem laufenden Halbjahre und geschieht *pränumerando* in jährlichen oder halbjährlichen Raten. Aus-

wärtige können nur unter Zahlung des ganzen Jahresbeitrages eintreten und zahlen in einer Rate.“

2) die Schlussbestimmung von §. 6 der Statuten wird in folgender Weise erweitert:

„Einheimische Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 100 Thalern leisten, sind von allen weiteren Zahlungen frei; auswärtige erlangen dieselbe Freiheit von weiteren Zahlungen durch einmalige Zahlung von 50 Thalern.“

Der Präsident schliesst hierauf die General-Versammlung.

Sitzung vom 25. October.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

Jul. Lohmeyer, Berlin.
 Alb. Schnell, stud. chem., Berlin.
 Jul. Wichelhaus, stud. agron., Berlin.
 Ed. G. Wittenstein, Dr. phil., Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

Charles Blas, Professor, Löwen.
 L. Carius, Professor, Marburg.
 C. F. Chandler, Professor, New-York.
 W. Kubel, Dr. phil., Braunschweig.
 W. Lossen, Docent, Heidelberg.
 B. Rathke, Docent, Halle.
 N. Socoloff, Professor, Odessa.
 J. Volhard, Professor, München.
 J. Weinzierl, Chemiker, Stettin.
 H. Zwick, Dr. phil., Coblenz.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass Hr. Prof. von Baumhauer in Harlem eine regelmässige Berichterstattung über alle in Holland auf dem Gebiete der Chemie erscheinenden Arbeiten der Gesellschaft zugesagt habe.

Ausserdem legte er Proben theilweise krystallisirten Zinns vor, welche Hr. v. Fritzsche in Petersburg übersendet. Die Krystalli-

sation sei Folge von Kältung, welche Hr. v. Fritzsche in der Art bewerkstelligte, dass er das Metall drei Stunden lang in einem Carréschen Apparate der Gefriertemperatur des Quecksilbers aussetzte. Er zeigte ferner das dunkelgraue Pulver, zu welchem das Metall bei längerer Einwirkung der Kälte zerfällt, und das weissgraue Pulver, in welches sich das dunkel gefärbte beim Erwärmen auf 100° verwandelt, sowie Photographien theilweise krystallinisch gewordener Orgelpfeifen, welche von dem jüngst verstorbenen Prof. Erdmann in Leipzig beobachtet und an Hrn. v. Fritzsche übersendet worden waren. Die Gesellschaft begrüsst diese Mittheilung als einen erfreulichen Beweis, dass Hr. v. Fritzsche sich von seiner schweren Krankheit rasch wieder erholte.

Der Präsident legt schliesslich Proben mit Jodgrün gefärbter Wollenstoffe vor, welche Hr. Theodor Peters in Chemnitz der Gesellschaft übersendet, sowie Circulare in deutscher, französischer und englischer Sprache über das Färben von Wolle mit Jodgrün, welche Hr. Peters die Mitglieder der Gesellschaft entgegenzunehmen bittet.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Das Wasserstoffsperoxyd und seine Beziehungen zu den Elementen, von Ed. Schaer.

Beiträge zur Geschichte der Chemie, 2. Stück, von Prof. Dr. H. Kopp.

Journal of Applied Chemistry, New-York, Philadelphia, Boston.

Moniteur scientifique du Dr. Quesneville; mit dem Vorschlage des regelmässigen Austausches gegen die „Berichte“.

Vorträge.

183. Dan. Müller und Rich. Paul: Ueber Darstellung von Chloralhydrat.

Vor einigen Monaten machte Herr Dr. Liebreich auf die Wirkungen des Chlorals im thierischen Organismus aufmerksam und führte das Chloralhydrat in die Medicin ein.

Eine Methode, diesen interessanten Körper einfach und billig darzustellen, ist bis jetzt nicht veröffentlicht. Es mag dies der Grund sein, warum derselbe bis jetzt in gewünschter Menge nicht zu beschaffen war.

Nach einigen Umwegen ist es uns gelungen, einen einfachen Weg zu finden, das Chloralhydrat in zuverlässiger Weise einfach und sehr billig darzustellen.

Das Hauptmoment dabei ist das Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol so lange, bis der Inhalt des Kolbens zu einer festen, weissen krystallinischen Masse geseht. Es ist hierzu nöthig, dass ein starker Strom getrockneten Chlors, je nach Umständen, 60 bis 70 Stunden lang in den Alkohol eingeführt werde. Verfäht man dabei mit Umsicht, so erhält man stets ein gleiches Resultat und eine grosse Ausbeute von fast reinem Chloralhydrat.

Durch frühere Versuche hatten wir uns bereits überzeugt, dass Chloralhydrat sich sehr leicht überdestilliren lässt und sich leicht an den Wandungen des Apparats in feinen Nadeln ansetzt.

Wir stellten nun einen Sublimationsapparat her, indem wir zwei Trichter aufeinanderstellten. Das Ende des einen Trichters mündet in einen kleinen Kolben, der etwas rohes Chloralhydrat enthält, das Rohr des zweiten Trichters dient als Abzugsrohr. Der Kolben wird über einem Drathnetze erwärmt, das Chloralhydrat legt sich an den Wandungen der Trichter in schönen nadelförmigen Krystallen fest an. Diese, nach dem Erkalten mittelst eines Hornspatels abgeschabt, liefern ein schneeweisses, trockenes, neutrales Krystallpulver.

Eine Analyse haben wir noch nicht ausgeführt, zweifeln aber keinen Augenblick, dass diese Krystalle aus chemisch reinem Chloralhydrat bestehen.

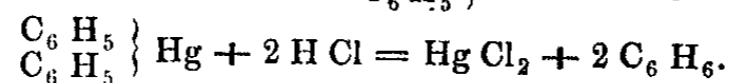
184. E. Dreher und R. Otto: Die Beziehungen des Quecksilberphenyls zur aromatischen Reihe.

Da von den metallorganischen Verbindungen der aromatischen Reihe bisher nur das Quecksilbernaphtyl (oberflächlich) bekannt ist, so schien es uns nicht uninteressant, die entsprechende Verbindung des Anfangsgliedes dieser Reihe, also das Quecksilberphenyl, näher zu betrachten. —

Das Quecksilberphenyl bildet sich durch Einwirkung von HgNa_2 auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$: $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) + \text{HgNa}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Hg} + 2\text{NaBr}$.

Ein geringer Zusatz von Essigsäureäther beschleunigt die Umsetzung bedeutend.

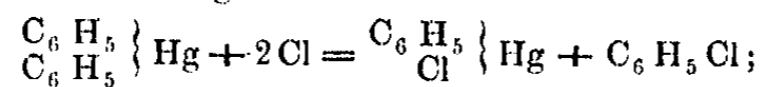
• ClH , JH und BrH zersetzen das $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$ nach folgender Gleichung:



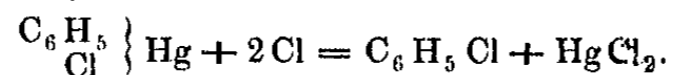
Schwache Salpetersäure liefert Benzol und salpetersaures Quecksilber (oxyd).

Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, war es unmöglich, chlorirte, bromirte und jodirte Producte des Quecksilberphenyls zu erhalten.

Folgende Zersetzungen finden statt:

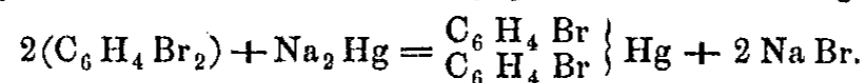


Wirkte ferner Chlor auf $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix} \left\{ \text{Hg} \right.$ ein, so bildete sich Quecksilberchlorid und Phenylchlorür:



Im analogen Sinne wirkt Brom und Jod auf Quecksilberphenyl ein.

Es wäre denkbar, durch Behandlung von Dibrombenzol mit HgNa_2 bromirte Producte des Phenylquecksilbers zu erlangen. Wie:

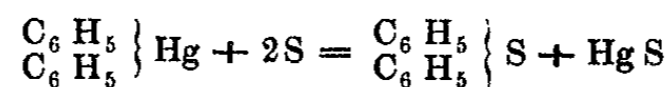


Ebenso war es unmöglich, nitrirte Producte des Quecksilberphenyls zu erhalten.

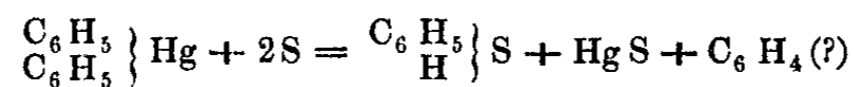
Rauchende Salpetersäure zersetzt augenblicklich das Quecksilberphenyl unter Abscheidung von Kohle. Unter den Zersetzungsproducten finden sich Benzol, Nitrobenzol und salpetersaures Quecksilber (oxyd). Kältemischungen milderten kaum die Lebhaftigkeit der Reaction. Ein anderer Weg nitrirte Producte des Quecksilberphenyls durch Behandlung von Bromnitrobenzol mit HgNa_2 zu erhalten, blieb gleichfalls erfolglos. Es fand eingreifende Spaltung statt und Humuskörper traten auf.

Die Einwirkung des Schwefels in der Glühhitze auf Quecksilberphenyl lieferte schwefelhaltige Derivate des Phenyls. Unter diesen sind mit Sicherheit Phenylsulfür und Phenylsulfhydrat nachgewiesen worden. Je nach den Bedingungen mussten also zwei Reactionen verlaufen:

I.

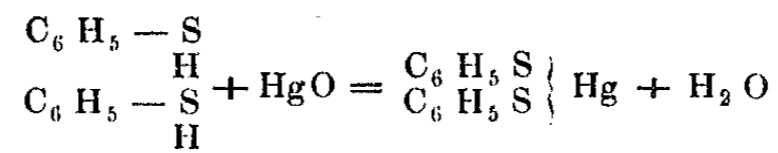


II.

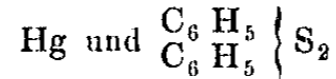


also Phenylsulfhydrat, Schwefelquecksilber und Phenylen. Dass diese letzte (hypothetische) Gleichung ihre Berechtigung hat, wird durch später anzugebende Versuche nachgewiesen werden.

Der Phenylsulfhydrat wurde durch Quecksilberoxyd in die Quecksilberverbindung übergeführt.



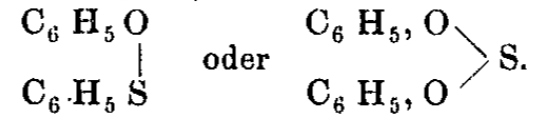
Diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen in



also in Quecksilber und Phenylbisulfür.

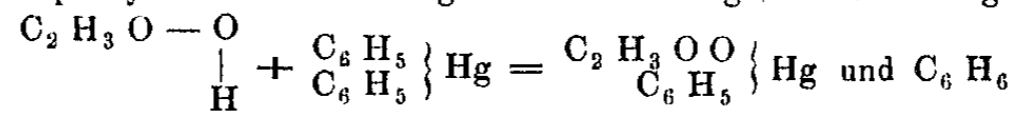
Die entsprechende Bleiverbindung zerfällt (wie Kekulé nachgewiesen) unter denselben Bedingungen in Schwefelblei und Phenylsulfür.

Durch Einwirkung von Sauerstoff war es nicht möglich, Oxyverbindungen des Quecksilberphenyls zu erhalten, wie etwa:

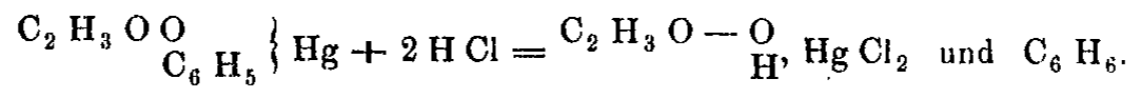


Silberoxyd mit einer Lösung von Quecksilberphenyl gekocht, zersetzte sich kaum. Uebermangansaures Kali veranlasste tiefer eingreifende Spaltungen. —

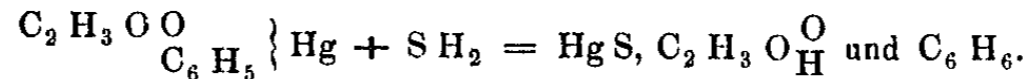
Eigenthümlich ist die Zersetzung, welche Essigsäure auf Quecksilberphenyl hervorruft. Sie geschieht nach folgender Gleichung:



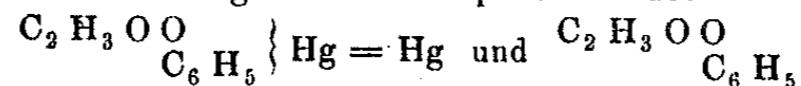
d. h. Essigsäure-Phenylquecksilber und Benzol. Beim Kochen mit HCl zersetzt sich diese Quecksilberverbindung in Essigsäure, Quecksilberchlorid und Benzol.



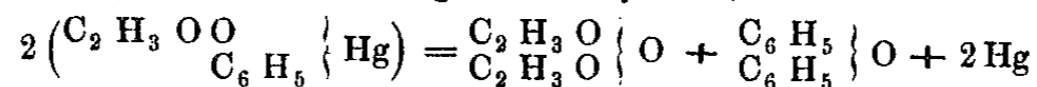
Durch lange anhaltende Einwirkung von Schwefelwasserstoff bildet sich aus dem Essigsäure-Phenylquecksilber Schwefelquecksilber, Essigsäure und Benzol.



Es liess sich vermuthen, dass sich dieses Essigsäure-Phenylquecksilber beim Erhitzen folgendermassen spalten würde:



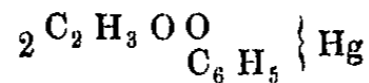
also in Quecksilber und Essigsäure-Phenyläther; oder



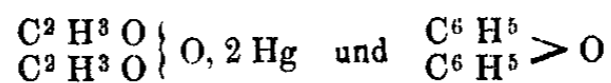
d. h. in Essigsäureanhydrid, Phenyläther und Quecksilber. Der Versuch zeigte jedoch, dass die Reaction in einem andern Sinne verlief. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung, alsdann findet lebhaftere Reac-

tion statt und unter Ausscheidung von Kohle destillirt ein Gemisch von Benzol, Essigsäure und Diphenyl über.

Diese eigenthümliche Zersetzung veranlasste gleich zu beschreibende Versuche, nach denen sich die Umsetzung folgendermassen deuten lässt:



zersetzt sich in



Der Sauerstoff greift $\text{C}_6 \text{H}_5$, $\text{C}_6 \text{H}_5$ an und bildet Wasser und Phenylen.

Das Phenylen zerfällt bei diesen Bedingungen, wie gleich nachgewiesen werden soll, in Benzol, Kohle und Diphenyl.

Beim vorsichtigen Erhitzen destillirt das Quecksilberphenyl unverändert über. Anders jedoch, wenn man die Dämpfe desselben durch eine mit Bimsteinstücken gefüllte glühende Röhre leitet.

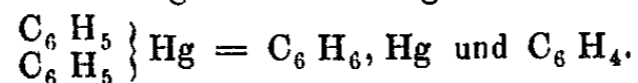
Alsdann scheidet sich Kohle ab; Benzol, Diphenyl und Quecksilber destilliren über. — Man könnte geneigt sein, diese Reaction folgendermassen zu deuten:

Das Quecksilberphenyl zersetzte sich in Hg und Diphenyl. Ein Theil des Diphenyl zersetzte sich alsdann in Kohle und Benzol.

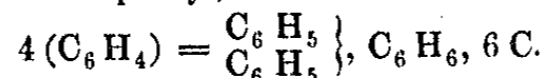
Hiernach würde das Benzol erst einer zweiten Zersetzungsphase seine Entstehung verdanken.

Wäre diese Annahme richtig, so müsste Diphenyl denselben Bedingungen unterworfen in Kohle und Benzol zerfallen. Bei diesem Glühversuch jedoch wurde Diphenyl nicht verändert.

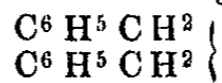
Man muss also die Entstehung des Diphenyls in anderer Weise deuten und annehmen, dass dasselbe nicht als ein unmittelbares Entstehungsproduct, sondern sich als ein secundäres aus dem Quecksilberphenyl bildet und so das Benzol primär bei der Zersetzung auftritt. Hiernach ergibt sich folgende Zersetzung:



Das Phenylen, unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähig, zerlegt sich in Diphenyl, Benzol und Kohle.



Um diese Erklärung mehr zu bestätigen, wurde Dibenzyl



durch glühende Röhren geleitet und in der That zerfiel dasselbe in Toluol und Toluylen.

185. A. Emmerling und B. Lengyel: Ueber Phosgen.

1) Umwandlung von Kohlenoxysulfid in Phosgen.

Chlor wirkt bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur auf Kohlenoxysulfid nicht ein; es war jedoch zu erwarten, dass bei höherer Temperatur eine Einwirkung stattfindet. Um uns hiervon zu überzeugen, leiteten wir das trockne Gemenge beider Gase durch ein mit Porzellanstückchen gefülltes, zur Rothgluth erhitztes Porzellanrohr. Es resultirte eine Gemenge von CO , COCl_2 , SCl_2 neben unverändertem Cl und COS . Um das Phosgen erkennen und seine Quantität bestimmen zu können, leiteten wir das Gasgemenge durch Röhren, welche mit Stückchen von käuflichem Schwefelantimon gefüllt und so eingerichtet waren, dass die flüssigen Einwirkungsproducte des Chlors und Chlorschwefels abtropfen konnten. Hiedurch konnte das Gas von den beiden letzteren Beimengungen vollständig befreit werden und die Eigenschaften des Phosgens traten nun deutlich zu Tage. Zur Analyse wurde das Gas in Röhren aufgefangen, deren eine ein dünnwandiges, mit Kalilauge gefülltes Glaskügelchen enthielt. Nach dem Abschmelzen der Spitzen wurde das Kügelchen zerschellt, einige Zeit stehen gelassen und in der herausgespülten Flüssigkeit das Verhältniss des Chlors zum Schwefel bestimmt. In einer zweiten Portion wurde die relative Menge von Kohlenoxyd absorptiometrisch bestimmt.

Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung des bei 3 verschiedenen Versuchen bei Rothgluth erhaltenen Gases:

	1 a.	1 b*).	2.	3.
CO	53,6	53,6	51,2	55,4
COCl_2	11,2	11,9	16,9	13,0
COS	35,2	34,5	31,9	31,6

Als die Temperatur der Röhre unter Rothgluth lag (wie sie durch die kleinsten Flämmchen des Verbrennungsofens erzeugt wird) bildete sich viel weniger Phosgen:

CO	— 33,7
COCl_2	— 2,1
COS	— 64,2.

Nicht besser gelang die Umwandlung, als wir COS über geschmolzene Chloride, die wir in langen Röhren erhitzen, leiteten. Bei Anwendung von geschmolzenem Kupferchlorid erhielten wir:

CO	— 36,8
COCl_2	— 7,0
COS	— 56,2.

Antimonchlorid bildet schon in der Kälte Phosgen (Analyse 1); die Quantität nimmt mit der Temperatur zu, bei 100° bildet sich die

*) 1a und 1b sind Analysen desselben Gases.

durch Analyse 2, durch kochendes Antimonchlorid die durch Analyse 3 bezeichnete Menge:

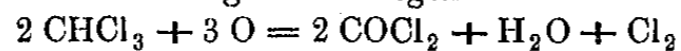
	1.	2.	3.
COCl ₂	1,3	9,3	21,2
COS	98,7	90,7	78,8

Chloride, welche bei höherer Temperatur kein Chlor abgeben, scheinen nicht fähig zu sein, Phosgen zu bilden. Wenigstens konnten wir keine Spur von letzterem wahrnehmen, als wir Kohlenoxysulfid durch kochendes Zinnchlorid, oder mit dem Dampf desselben durch ein glühendes Rohr leiteten.

Brom bildet bei höherer Temperatur keine Spur von Bromkohlenoxyd.

2) Darstellung von Phosgen aus Chloroform.

Das Chloroform zersetzt sich mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure leicht unter Bildung von Phosgen:



Die Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, hängt wesentlich von dem angewandten Mischungsverhältniss ab. Letzteres muss so gewählt werden, dass die Temperatur der Einwirkung möglichst niedrig liegt, um eine Verunreinigung des Gases durch Sauerstoff zu vermeiden. Bei Anwendung von 40 Theilen concentrirter Schwefelsäure, 5 Theilen saurem chromsaurem Kali, 2 Theilen Chloroform entwickelt sich sauerstofffreies Gas im Wasserbade. Wird das Chlor durch eine mit metallischem Antimon gefüllte Röhre entfernt, so enthält das Gas neben etwas Kohlensäure (ca. 10 Vol. p. C.) nur noch Phosgen und etwas Chloroformdampf. Die Gesamtausbeute ist ungefähr $\frac{2}{3}$ von der theoretischen.

3) Flüssiges Phosgen.

Bei einem Versuche kam es uns darauf an, das nach obiger Methode bereitete Phosgen möglichst vom Chloroformdampf zu befreien; wir leiteten es zu diesem Zwecke durch eine mit Eis gekühlte U-Röhre. Es verdichtet sich eine erhebliche Menge einer leicht beweglichen, sehr flüchtigen Flüssigkeit, die sich durch Ueberdestilliren von dem zurückbleibenden Chloroform grossentheils trennen liess. Die Eigenschaften dieser Flüssigkeit liessen nicht daran zweifeln, dass dieselbe condensirtes Phosgen war. In Wasser geworfen, sank sie in öartigen Tropfen zu Boden und zersetzte sich unter Kohlensäureentwicklung.

Wir verschafften uns nun grössere Mengen von reinem, flüssigen Phosgen nach der Methode von Wischin und Wilm. Um nicht condensirbares Gas fern zu halten, liessen wir das Chlor im Ueberschuss und entfernten es zuletzt wieder durch eine grosse mit Antimon gefüllte Röhre. Bei klarem Himmel erhielten wir im Laufe eines Ta-

ges fast ein Viertelpfund vollkommen reinen flüssigen Phosgens. Von der Reinheit überzeugten wir uns durch Analyse und Dampfdichtebestimmung. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei $+8^{\circ}$. Wenn man sich einmal die Mühe macht, grössere Mengen von flüssigem Phosgen zu bereiten, so hat man die Annehmlichkeit, jederzeit eine mit Hilfe von etwas Eis leicht zu regulirende Phosgengasentwicklung bereit zu haben.

Diese Versuche wurden im Universitätslaboratorium zu Heidelberg ausgeführt.

Correspondenzen.

186. Die Chemie auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck.

Die diesjährige Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte war weit stärker besucht, als man im Allgemeinen erwartet hatte, und von den Anwesenden hat wohl Keiner bereut, dass er unter dem Vorwand, Wissenschaft zu treiben, nach dem schönen Tirol wanderte, um dort mit Fachgenossen und sonstigen Freunden genussvolle Tage zu verbringen. Wie frühere Versammlungen, so hatte auch die diesjährige wesentlich den statutenmässigen Hauptzweck vor Augen (§ 2), den nämlich: den Naturforschern und Aerzten Deutschlands Gelegenheit zu geben sich persönlich kennen zu lernen. Alle Mittel, die sich als zur Erreichung dieses Zweckes dienlich bewährt haben, wurden in Anwendung gebracht. In allgemeinen Versammlungen und in 18 Sectionen wurden zahlreiche Vorträge gehalten, wodurch den Zuhörern natürlich Gelegenheit geboten ward, die Vortragenden persönlich kennen zu lernen. Da aber ein so einseitiges Mittel, selbst bei der grössten Thätigkeit, nur unvollständig zum Ziel führt, so nahm man, wie dies stets zu geschehen pflegt, zu gemeinsamen Excursionen, zu Festessen und zu zwanglosen Abendvereinigungen seine Zuflucht, und man brachte dabei überdies noch mancherlei weitere Hilfsmittel in Anwendung, welche erfahrungsmässig das „sich kennen lernen“ erleichtern. Die Chemiker namentlich haben sich Nichts vorzuwerfen, in so fern viele derselben, offenbar um dem §. 2 recht gründlich Genüge zu leisten, häufig bis nach Mitternacht vereinigt blieben.

Ein allgemeiner Bericht über die ganze Versammlung hätte von Vielem zu reden und könnte von Manchem Vieles sagen. Leider soll hier nur ein kleiner Theil des Ganzen, die Thätigkeit der chemischen Section, besprochen werden. Ihr Berichtstatter schweigt also, und ohne Ueberwindung, von allen lucullischen Genüssen, aber er versagt es sich ungern von den gemeinschaftlichen Ausflügen zu reden, weil

ihm so die Gelegenheit entgeht, der Reize der Gegend zu gedenken und den biedern Tirolern und liebenswürdigen Tirolerinnen den Dank zu zollen, den ihr freundschaftliches Entgegenkommen in so hohem Maasse verdient.

Alles dies gehört nicht hierher. Auch die Anreden des k. k. Statthalters und des Bürgermeisters von Innsbruck müssen mit Stillschweigen übergangen werden, obgleich sie in mancher Hinsicht bemerkenswerth waren und jedenfalls zeigten, dass im schönen Tirol nicht Alles so schwarz aussieht, als man früher behauptet hatte. Selbst die wissenschaftlichen Vorträge der allgemeinen Sitzungen sind hier nicht näher zu beleuchten. Könnte dies geschehen, so würde schon eine flüchtige Inhaltsangabe der von Helmholtz, Carl Vogt und Virchow gehaltenen Reden beweisen, dass nur wenige Naturforscherversammlungen so zeitgemäss interessante und so gediegen werthvolle Vorträge aufzuweisen haben; dass Richtung und Ziel der heutigen Naturforschung im Allgemeinen und einzelner Disciplinen insbesondere wohl selten klarer und bestimmter gekennzeichnet worden sind. An Vogt's Vortrag würde sich noch manche Bemerkung knüpfen lassen, unter anderen auch die, dass nicht nur der Forscher von Profession, sondern auch das sonstige Publikum die missliebigen Errungenschaften der Wissenschaft geduldig hin- und annimmt, wenn man ihm dieselben in eleganter Form und in eindringlicher Weise zuflüstert.

Doch genug; wenden wir uns zur chemischen Section. Die Präsenzlisten wiesen 86 Mitglieder nach; das Sitzungslocal, der Hörsaal für Chemie im Universitätsgebäude, war stets gefüllt und selbst überfüllt; an Vorträgen war kein Mangel. Alles gute Zeichen, besonders wenn man bedenkt, dass es heutzutage der Publicationsweisen so viele giebt und dass, namentlich seit Begründung der „Deutschen Chemischen Gesellschaft“ auch vorläufige Notizen rasch ins Publikum gebracht werden können, so dass selbst halbfertige Resultate wohl kaum mehr auf Lager gehalten werden. Wie schon seit mehreren Jahren, so behandelten auch bei der diesjährigen Versammlung die meisten Vorträge rein wissenschaftliche Probleme von moderner Färbung; es sind eben meist jüngere Fachgenossen, die sich bei derartigen Versammlungen thätig zeigen oder auch nur betheiligen.

Die wissenschaftliche Thätigkeit der Section begann Montag den 20. Sept. unter Vorsitz von Hrn. Prof. Hlasiwetz. Zunächst machte Hr. Prof. Lieben eine Mittheilung über die Entstehung des Jodoforms und die Verwendbarkeit der Jodoformbildung zu analytischen Zwecken. Er zeigte, dass die Bildung von Jodoform eine höchst empfindliche Reaction auf Alkohol abgiebt und dass mit Hülfe der Jodoformreaction die geringsten Spuren von Alkohol erkannt werden können, vorausgesetzt, dass nicht andere Körper zugegen sind, die

dieselbe Reaction zeigen. Nicht nur im gewöhnlichen, sondern auch in dem gereinigten und selbst in dem über Natrium destillirten Aether lässt sich Alkohol nachweisen, und man überzeugt sich so, dass es ungemein schwer ist, vollständig alkoholfreien Aether darzustellen. In feuchtem Aether scheint allmählig wieder Alkohol gebildet zu werden. Unter denselben Bedingungen wie der Alkohol liefern auch viele andere Substanzen Jodoform. Ueberblickt man alle Körper, für welche bis jetzt die Jodoformreaction beobachtet wurde und deren Structur als mit Sicherheit ermittelt angesehen werden darf, so wird man zu dem Schluss geführt, dass nur Substanzen, welche die Gruppe CH_3 enthalten, zur Jodoformbildung geeignet sind, dass dagegen alle die Körper, in welchen kein mit 3 Wasserstoffatomen verbundenes Kohlenstoffatom vorkommt, auch kein Jodoform zu erzeugen vermögen. Der umgekehrte Schluss ist nicht zulässig: daraus, dass eine Substanz kein Jodoform zu bilden vermag, kann nicht gefolgert werden, dass sie kein Methyl enthalte, denn, wie der Aether, so liefern auch zahlreiche andre Körper, in welchen entschieden CH_3 vorkommt, kein Jodoform. Auffallend ist es, dass die Fleischmilchsäure deutlich die Jodoformreaction zeigt. Von Substanzen, deren Structur noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, liefern einige, in welchen man gewöhnlich kein Methyl annimmt, dennoch Jodoform, z. B. die Chinasäure. Dies kann zu der Annahme führen, dass die Chinasäure doch die Gruppe CH_3 enthalte, und der Vortragende theilt vermuthungsweise eine Formel mit, die dieser Bedingung Genüge leistet und durch welche sich, wie er meint, alle bis jetzt bekannten Umwandlungen der Chinasäure deuten lassen.

Hr. Prof. Wislicenus theilt hierauf neue Beobachtungen über die verschiedenen Modificationen der Milchsäure mit. Seine Untersuchungen, obgleich noch nicht völlig abgeschlossen, führen zu dem bemerkenswerthen Resultat, dass es drei Modificationen der Oxypropionsäure giebt. Von der Aethylidenmilchsäure (Gährungsmilchsäure) ist zunächst die wahre Aethylenmilchsäure verschieden, die Moldenhauer zuerst dargestellt, aber nicht näher untersucht hatte, und die seitdem mehrfach bearbeitet worden ist. Sie kann leicht aus der β -Jodpropionsäure erhalten werden, welche Beilstein zuerst aus Glycerinsäure darstellte. Von beiden verschieden ist die Fleischmilchsäure. Sie ist indess kein chemisches Individuum, sondern enthält neben Aethylenmilchsäure eine dritte Modification. Diese dritte Oxypropionsäure ist — optisch activ, sie dreht die Polarisationssebene um etwa $3,3^\circ$ nach rechts und scheint eine Modification der Aethylidenmilchsäure zu sein. Aethylenmilchsäure ohne diese dritte Modification wurde in einem Oedem aufgefunden, welches von einem an Osteomalacie Verstorbenen herrührte.

Der Vortragende macht darauf aufmerksam, dass die Existenz

dreier Oxypropionsäuren die Unzulänglichkeit der gewöhnlich gebrauchten Structurformeln nachweise, also auch der Anschauungen, die wir durch diese Formeln auszudrücken gewohnt sind. Derlei feinere Isomerieen würden sich wohl durch räumliche Vorstellung über die Gruppierung der Atome, also durch Modellformeln deuten lassen.

Hr. Prof. Bolley sprach sodann über ein häufig als Phénicin bezeichnetes Phenylbraun, welches J. Roth 1864 in die Färberei einföhrte. Es wird bekanntlich durch allmäligen Zusatz einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure zu Phenol und nachheriges Eingiessen in viel Wasser als braunes, amorphes Pulver erhalten, und hat mehrfach zu Explosionen Veranlassung gegeben. Sowohl aus käuflichem als aus nach der Vorschrift dargestelltem Phenylbraun konnte Binitrophenol abgeschieden werden. Neben diesem enthält das Präparat eine braune, amorphe Substanz, die weder eine Nitro-, noch eine Sulfövereinbindung ist, und die ihre Entstehung, wie es scheint, der Einwirkung von Schwefelsäure auf Binitrophenol verdankt.

Hr. Prof. Schwarzenbach hielt hierauf einen Vortrag über Proteinkörper, in welchem er wesentlich hervorhebt, dass andre Beobachter mit dem von ihm 1865 als Reagens empfohlenen Kaliumplatincyanür zu anderen Resultaten gelangt seien als er selbst. Er meint, dies röhre zum Theil wohl daher, dass statt des Gmelin'schen Salzes das Quadrat'sche angewandt worden sei.

Ein Vortrag von Hrn. Prof. Hlasiwetz setzt die Chemiker in Besitz einer neuen und, wie es scheint, sehr zweckmäligen Methode zur Darstellung von Jodsubstitutionsproducten. Die Methode besteht darin, dass man der zu jodirenden Substanz Quecksilberoxyd zusetzt und dann die berechnete Menge von Jod allmälig einträgt. Der Vortragende war zur Aufsuchung einer neuen und zur Entdeckung der erwähnten Methode geföhrt worden, weil es ihm darauf ankam, grössere Mengen von Bijodphenol bereiten zu können. Es schien wichtig festzustellen, ob dieser Körper bei Einwirkung von schmelzendem Kali Pyrogallussäure, Phloroglucin oder ein drittes Isomeres erzeugt. Der Versuch lehrte, dass überhaupt kein Trioxybenzol gebildet wird, dass vielmehr, unter weiter gehender Zersetzung Brenzcatechin entsteht, genau wie aus Monojodphenol. Die Untersuchung wird in Gemeinschaft mit Weselsky fortgesetzt und weiter ausgedehnt.

(Fortsetzung folgt.)

187. V. von Richter, aus St. Petersburg am 17. October 1869.

Aus der letzten Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 2./14. October habe ich Ihnen nur wenig zu berichten; es ist jetzt für chemische Publicationen die todte Saison, da die wenigen Sommermonate von der Mehrzahl der russischen Chemiker benutzt werden. Hr. N. Zinin vervollständigte eine in der vorigen Sitzung gemachte Mittheilung. Er hatte gefunden, dass das Benzimid von Laurent $C^{23}H^{18}N^2O^2$, welches durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Bittermandelöl entsteht, beim Erhitzen auf 160° — 180° C. in Bittermandelöl und ein Amid zerfällt: $C^{23}H^{18}O^2N^2 + H^2O = C^7H^6O + C^{16}H^{14}O^2N^2$. Er theilte nun mit, dass der stickstoffhaltige Körper das Imid der Formobenzilsäure (Mandelsäure) sei.

Hr. F. Wreden hat verschiedene Versuche zur Darstellung der Bromcamphersäure angestellt. Durch Erhitzen von trockener Camphersäure mit Brom auf 120° C. erhielt er Monobromcamphersäure-anhydrid $C^{10}H^{13}BrO^3$. Ergiebiger (50%) erhielt er dieses Bromid durch Erhitzen des Anhydrids mit Brom; zuerst addirt sich das Brom an, bei weiterem Erhitzen spaltet sich Bromwasserstoff ab, welcher beim Oeffnen der Röhre entweicht. Das bromirte Anhydrid wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt; es fängt bei 60° C. an zu sublimiren unter theilweiser Zersetzung. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether ist es fast unlöslich. Beim Kochen dieses Bromanhydrides mit Wasser erhielt Hr. Wreden eine Säure $C^{10}H^{14}O^4$. Diese Säure ist ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und kochendem Wasser; aus der wässrigen Lösung krystallisirt sie in federartig vereinigten Nadeln. Sie fängt bei 110° C. an zu sublimiren und schmilzt bei 201° C., Erstarrungspunkt bei 197° C. Bei längerem Erhitzen auf 200° C. zersetzt sich die Säure und der Schmelzpunkt wird erniedrigt. Das Blei- und Kupfersalz lösen sich in kochendem Wasser und krystallisiren beim Erkalten, das Natriumsalz bildet einen zerfliesslichen Syrup. Das Calcium- und Cadmiumsalz sind in Wasser leicht löslich, letzteres krystallisirt in Nadeln beim Versetzen der Lösung mit Alkohol.

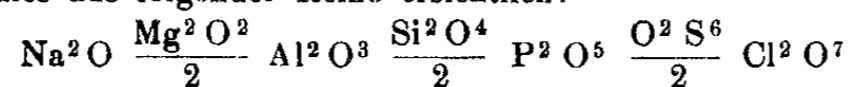
Hr. A. Borodin theilte mit, dass durch Erhitzen von Valerian- und Oenanthaldehyd in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 240° C. direct Condensationsproducte erhalten werden. Die Reaction geht ganz glatt vor sich; es bildet sich Wasser und findet keine Verharzung statt; beim Oeffnen der Röhren ist kein Druck wahrnehmbar. Aus den Valerianaldehyd wurden so durch Fractioniren zwei ölarartige Flüssigkeiten abgeschieden — die eine bei 195 — 200° C., die andere bei 180 — 200° siedend. Aus den Analysen ergab sich, dass ersteres Product einer Condensation von zwei Molecülen Aldehyd unter Austritt von einem Mol. Wasser entspricht; das höher siedende Product

schien ein Polymeres des ersteren zu sein. Gleiche Condensationsproducte hat Hr. Borodin durch Erhitzen der Schwefeligsäureverbindungen beider genannten Aldehyde mit Kalilauge erhalten.

Hr. D. Mendelejeff machte auf einige interessante Verhältnisse aufmerksam, die aus dem von ihm aufgestellten Systeme der chemischen Elemente hervorgehen (vergl. Zeitschrift f. Chemie, Band V, 405). Von der Ansicht ausgehend, dass die Atomgewichte das wahrhaft Beständige im Wesen der Elemente ausmachen, hält Hr. Mendelejeff dafür, dass die Grösse der Atomgewichte die wahre Basis für die Klassificirung der Elemente abgebe. Die Unvollständigkeit der bekannten Elemente lässt bis jetzt noch manche verschiedene Gruppierungen zulässig erscheinen, doch glaubt Hr. Mendelejeff, dass das Prinzip auf thatsächlichen Grundlagen beruhe. Eine derartige Gruppierung der Elemente nach der Grösse der Atomgewichte ist folgende (ich gebe sie hier nur theilweise):

Li	Be	B	C	N	O	Fl
7	9,4	11	12	14	16	19
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
23	24	27,4	28	31	32	35
.						
Ag	Cd	Ur	Sw	Sb	Te	J
108	112	116	118	122	122	127

Es ergeben sich aus dieser Gruppierung viele interessante Beziehungen der Elemente; so drücken die horizontalen Reihen ein Steigen und Fallen der Werthigkeit der Elemente aus. Hr. Mendelejeff zeigte nun, dass diese Anordnung der Elemente ebenfalls die Gesetzmässigkeit ausdrücke für die Anzahl der Sauerstoffatome, die sich mit den Elementen zu säurebildenden Oxyden zu vereinigen im Stande ist. Es ist dies aus folgender Reihe ersichtlich:



Während man sonst keine Anhaltspunkte hatte für das Maximum der möglichen Sauerstoffaddition, und es sehr auffallend erschien, dass Verbindungen mit dem höchsten Sauerstoffgehalt häufig die beständigsten sind (wie die Ueberchlorsäure) — giebt die angeführte Reihe eine erste Erklärung für diese Verhältnisse. Ich glaube, dass diese interessanten Formulierungen nicht verfehlen werden, Ihre Aufmerksamkeit zu erregen.

Hr. N. Tawildarow hat aus reinem Isoxylool Xylidin dargestellt. Das Isoxylool war aus Steinkohlentheerxylool durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure abgeschieden. Das Nitroisoxylol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das gebildete Xylidin nach dem Uebersättigen mit Kalilauge im Dampfströme überdestillirt. Das salzsaure Salz wurde nochmals mit Kalilauge destillirt. Das so gewon-

nene Xylidin ist eine farblose, mit der Zeit sich bräunende Flüssigkeit; siedet bei 216°C ., specif. Gew. 0,985 bei $18,5^{\circ}\text{C}$. Das oxalsaure Salz, durch Vermischen der aetherischen Lösung des Xylidins mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure gewonnen, bildet deutliche Krystalle. 100 Theile Wasser von $21,5^{\circ}\text{C}$. lösen davon 3,846 Theile. Beim Destilliren des Xylidins hinterblieb eine feste Masse, aus welcher durch fractionirtes Destilliren ein bei $235\text{—}245^{\circ}\text{C}$. siedender fester Körper abgeschieden wurde. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhielt man einen krystallinischen Körper, der bei 89°C . schmolz und alle Eigenschaften einer Base zeigte. Auffallender Weise ist die Base chlorhaltig. Mehrere Analysen ergaben für die Chlorwasserstoffverbindung die Formel $\text{N}(\text{C}^8\text{H}^8\text{Cl})^3\cdot\text{HCl}$; dieselbe krystallisirt in Nadeln. Aus 100 Gr. Xylidin wurden von diesem Körper nur 2—3 Gr. gewonnen.

188. Ch. Friedel, aus Paris den 23. October 1869.

Ich habe die Ehre, Ihnen einen kurzen Bericht über diejenigen chemische Arbeiten abzustatten, welche während der Ferien Ihrer Gesellschaft der hiesigen Academie der Wissenschaften vorgelegt worden sind.

Sitzung vom 26. Juli.

Die HH. Caventon und Willm veröffentlichen die Einzelheiten aus ihren Untersuchungen über die Oxydation des Cinchonins durch übermangansaures Kali, welche schon früher der chemischen Gesellschaft angezeigt worden sind. Sie liessen das Permanganat bis zu dem Augenblick, wo die Entfärbung langsam eintritt und erst nach einigen Minuten sich zeigt, einwirken und erhielten: 1) eine indifferente Verbindung, welche sich mit Basen und Säuren vereinigt und welche sie Cinchotenin genannt haben. 2) eine gut crystallisirte Säure: Carboxycinchoninsäure. 3) eine Substanz, welche das weinsaure Kupferkali reducirt.

Ausserdem haben diese Herren eine besondere vom Cinchonin unterschiedene Base erhalten, deren Formel sich von der des letzteren Alkaloids nur durch einen Mehrgehalt von 2 H unterscheidet. Sie haben diese Base Hydrocinchonin genannt. Das angewandte Cinchonin enthielt im Mittel 77,74% C und 7,75% H; das Hydrocinchonin enthielt C = 77,39% und H = 8,37%. Es ist wahrscheinlich, dass diese letztere Verbindung fertig gebildet in der Chinarinde vorkommt. Das übermangansaure Kali wirkt nur sehr träge auf sie ein; im übrigen nähern sich ihre Eigenschaften denen des Cinchonins sehr; ihr gut crystallisirtes Doppelsalz mit Platinchlorid hat die Zusammensetzung $\text{C}^{20}\text{H}^{26}\text{N}^2\text{O}\cdot\text{PtCl}^6\text{H}^2$; ihr Schmelzpunkt liegt bei 268° (der des

Cinchonins bei 257°). Das Cinchotenin ist zusammengesetzt nach der Formel $C^{18}H^{20}N^2O^3$; aus seiner siedenden wässrigen Lösung scheidet es sich in weissen Krystallen ab; es dreht die Polarisations-ebene rechts und reducirt in der Wärme eine Lösung von salpetersaurem Silber, nachdem es damit einen weissen Niederschlag hervor-gebracht hat.

Die Carboxycinchoninsäure $C^{21}H^{14}N^2O^4$ ist ziemlich löslich in Wasser, sie krystallisirt in wasserfreien, harten und glänzenden Prismen, sie ist zweibasisch und bildet mit den Alkalien und Baryt schlecht krystallisirende Salze. Das Silbersalz $C^{21}H^{12}N^2O^4 Ag^2$ erhält man als einen sehr beständigen weissen Niederschlag. Die Säure ist völlig löslich in Säuren und giebt ein Platindoppelsalz, das in breiten orangegelben Blättchen krystallisirt.

Sitzung vom 21. August.

Die HH. Berthelot und Jungfleisch veröffentlichen eine Beobachtung über die Gesetze, welche bei der Theilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln herrschen. Aus dieser interessanten Arbeit geht hervor, dass, wenn ein Körper gleichzeitig in Berührung mit zwei Lösungsmitteln gebracht wird, in deren jedem einzeln er sich lösen kann, er sich niemals gänzlich in dem einen von ihnen löst, mit Ausschluss des anderen. Wie gross auch die Löslichkeit des Körpers in dem einen der Lösungsmittel sei, wie gross auch das Volum dieser Auflösung sei: der Körper theilt sich zwischen beiden Lösungsmitteln, indem er dabei einem einfachen Verhältnisse folgt. Die durch ein gleiches Volum der beiden Flüssigkeiten gelösten Quantitäten stehen nämlich untereinander in einem bestimmten Verhältniss, welches die Entdecker den Theilungscoefficienten nennen. Der Coefficient ist unabhängig von dem Volum der Lösungsmittel, aber abhängig von der Concentration und der Temperatur; er ist nicht identisch mit dem Verhältniss der Löslichkeiten, wie das deutlich aus der Thatsache hervorgeht, dass der Coefficient selbst in dem Fall constant bleibt, wo die Löslichkeit des betreffenden Körpers in einem der Lösungsmittel unbegrenzt, in dem anderen begrenzt ist. Ich kann die Zahlen, welche zur Stütze dieser Schlüsse angeführt sind, hier nicht angeben; ich verweise in Bezug auf diese den Leser auf die Comptes rendus und thue dasselbe, in Bezug auf die theoretischen Betrachtungen, welche Hr. Berthelot in der Sitzung vom 9. August vorgelegt hat.

Hr. Riche hat seine Untersuchungen über die Legirungen fortgesetzt und die umgekehrte Wirkung studirt, welche durch die Härtung und durch die Hämmerung bei Bronze und Stahl hervorgebracht wird. Die Härtung vermindert, wie man weiss, die Dichtigkeit des Stahls, im Gegentheil vermehrt sie die der Bronze; sie macht die letztere

weicher, während sie den Stahl härtet. Der Stofs des Balanciers, welcher die Dichtigkeit des Stahls wenig beeinflusst, vermehrt die der Bronze und die je nach dem Stofsen vorgenommenen Erhitzungen mit darauf folgender langsamer Abkühlung (*recuits successifs*) wirken in derselben Weise. Kupfer, der Härtung und den allmäligen Abkühlungen unterworfen, zeigte nichts Aehnliches.

Hr. Lamy schlägt die Anwendung eines Pyrometers vor, welches auf der Zersetzbarkeit des kohlensauren Kalks in geschlossenen Gefässen beruht. Das Instrument besteht aus einem Tubus von Porcellan, der Marmor enthält und nur mit einem Manometer in Verbindung steht. Es genügt, die Tension der Kohlensäure, nach Debray, für jede Temperatur zu kennen, um die vorhandene Temperatur ablesen zu können.

Hr. Schützenberger theilt seine Untersuchungen über die Synthese der Glycoside mit und fügt den Thatsachen, welche der Gesellschaft schon früher mitgetheilt worden sind, einige neue hinzu. Er erhitzte eine wässrige Lösung von essigsaurer Saccharose zusammen mit der Bleiverbindung des Rhamnetins und erhielt so ein färbendes Glycosid, welches sich in Wasser und Alkohol löste und mit Alaun gebeizte Gewebe gelb färbte. Das gelbe Pigment spaltet sich beim Kochen mit den verdünnten Säuren in Glycose und unlösliches Rhamnetin. Essigsaurer Zucker und die essigsauren Salze des Amygdalins, des Salicins, des Tannins gaben mit einer wässrigen Lösung von benzoesaurem Natrium gekocht, essigsaures Natrium und die entsprechenden Derivate der Benzoessäure.

Derselbe Chemiker theilt mit, dass, wenn Schwefelsäureanhydrid auf das Perchlorür von Kohlenstoff im Ueberschuss einwirkt, sich Phosgenas und eine Flüssigkeit bildet, die bei 130° siedet, an der Luft raucht und $S^2 O^5 Cl^2$ enthält. Dies ist der von H. Rose bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf das Halbchlorür des Schwefels, $S^2 Cl^2$, erhaltene Körper. — Wenn man die Mischung von Schwefelsäureanhydrid und Chlorkohlenstoff mit Benzin auf 100° erhitzt, so erhält man nach dem Behandeln mit Wasser Sulfobenzin, phenylschweflige Säure und eine merkliche Menge von Benzoessäure.

Sitzung vom 9. August.

Hr. Morren berichtet der Academie von Zersetzungserscheinungen, welche durch das Licht hervorgebracht sind. Er hat die Versuche von Tyndall mit Anwendung von Sonnenlicht und unorganischen Gasen wiederholt. Er hat u. a. constatirt, dass schweflige Säure unter Abgabe von Schwefel und Bildung von Schwefelsäureanhydrid zerlegt wird. Beiläufig hat er bemerkt, dass das saure schwefelsaure Chinin, in einer Dicke von 4 — 5^{mm} zwischen zwei Glasplatten gebracht, einen ausgezeichneten Lichtschirm abgiebt, um die chemischen Strahlen abzuhalten.

HH. Scheurer-Kestner und Meunier veröffentlichen ihre über die Verbrennungswärme der Steinkohlen fortgesetzten Untersuchungen. Sie constatiren die bemerkenswerthe Thatsache, dass Steinkohlen von sehr annähernd gleicher chemischer Zusammensetzung ein sehr verschiedenes Wärmevermögen haben können. Die fette Kohle von Creusot und die Kohle von Ronchamp haben bei der Analyse gegeben:

Ronchamp	Creusot
C — 88,40%	88,42%
H — 4,41	4,41

Die Verbrennungswärme war:

Ronchamp	Creusot
9117	9628

Diese Steinkohlen enthielten übrigens:

	Ronchamp	Creusot
Fester Kohlenstoff:	71,60%	80,01%
Flüchtige Substanzen:	16,80%	8,41%
	<u>88,40</u>	<u>88,42</u>

Die an festem Kohlenstoff reichsten Kohlen haben zu gleicher Zeit auch die grösste Verbrennungswärme.

Sitzung vom 16. August.

Die HH. Berthelot und Martin haben die Untersuchungen des Ersteren über die Vertheilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln benutzt, um den Zustand der Salze in Lösungen zu studiren. Sie nehmen an, dass beim Schütteln von Aether mit einer wässrigen Flüssigkeit die mit Aether gesättigt ist, der Zustand klar wird, in welchem sich die Substanz vorher befand.

Dies ist eine ziemlich wahrscheinliche Hypothese, insofern die Beobachtung zeigt, dass die festgestellten Erscheinungen besonders abhängig sind von der Einwirkung des Wassers auf die Salzmischung, aber weder in Bezug auf die Löslichkeit der Säuren im Aether, noch auf das Volum des angewendeten Aethers variiren. Es mögen einige von den erhaltenen Resultaten folgen:

Saure Salze in Lösung. 1) Von einbasischen Säuren gebildete Salze existiren nicht in ätherischer Lösung. Thatsächlich nimmt der Aether aus einer Flüssigkeit, die wenigstens 30% saures essigsaures Natrium enthält, einen Theil der Essigsäure auf und kein essigsaures Alkali.

Ferner ist der Theilungscoefficient derselbe, wie bei einer Lösung von reiner Essigsäure von demselben Gehalt. — Das Bibenzoat von Kalium giebt dieselben Resultate.

2) Dagegen existiren die von einer zweibasischen Säure gebildeten Salze theilweise in Auflösung und werden theilweise zerlegt. (Die Bioxalate von Kalium und Ammoniak, das saure weinsaure Kalium, die Chlordoppelsalze von Kalium und Ammoniak.) Die zersetzte Menge wächst langsam und beständig mit der Verdünnung. Sie wechselt mit dem Verhältniss zwischen dem neutralen Salz und der überschüssigen Säure und zwar in der Weise, dass die Beständigkeit des sauren Salzes durch die Gegenwart eines Ueberschusses von neutralem Salze oder von einem Säureüberschuss vermehrt wird. Diese Beziehungen sind mit denen vergleichbar, welche die Bildung der Aether charakterisiren.

Theilung der Säuren zwischen ein und derselben Base. In die wässrige Lösung eines neutralen Salzes, das von einer Säure gebildet ist, die dem Wasser eine merkliche Menge Aether entzieht, fügt man eine andere Säure, deren Theilungscoefficient von dem ersten sehr verschieden ist; sodann schüttelt man mit dem Aether und bestimmt den schliesslichen Zustand der beiden Flüssigkeiten. Man macht zu gleicher Zeit Beobachtungen mit zwei anderen Flüssigkeiten von demselben Säuregehalt, von denen aber jede nur eine der Säuren enthält. Bei diesem Verfahren zeigt sich 1) die gelösten essigsauren Salze der Alkalien werden gänzlich oder wenigstens merklich durch Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und selbst Weinsäure zerlegt.

2) Ammoniak zerlegt nicht die Auflösungen der Natrium- und Kalium-Verbindungen mit Essigsäure und Oxalsäu.e.

3) Oxalsäure zerlegt theilweise das gelöste Kochsalz.

Die HH. Rosenstiehl und Nikisoroff haben die Bromtoluole und die sich von diesen ableitenden Toluidine untersucht, von dem Gedanken ausgehend, dass es ebenso wie zwei Nitrotoluole auch zwei isomere Bromtoluole geben würde. Das eine krystallisirt, das andere ist flüssig. Die Verfasser haben durch Einwirkung von Brom auf Toluol bei niedriger Temperatur und darauf folgender starker Abkühlung die beiden Producte zu gleicher Zeit erhalten. Die krystallinische Masse schmilzt constant bei 25° — 26° und destillirt vollständig zwischen 181° und 183° über. Der flüssige Theil setzt bis -20° abgekühlt kaum mehr Krystalle ab und siedet bei derselben Temperatur (181° — 183°).

Das durch Reduction von krystallisirtem (α) Bromtoluol erhaltene Alkaloid hat die Eigenschaften des Pseudotoluidins. Sein chlorwasserstoffsäures Salz hat die charakteristische Eigenschaft, eine übersättigte Lösung von salpetersaurem Toluidin erstarren zu machen, was ein Krystall von salzsaurem Toluidin nicht vermag. Eine Vergleichung der chlorwasserstoffsäuren und oxalsauren Salze hat die Identität der Salze des Pseudotoluidins mit denen des von Hrn. Körner dargestellten Toluidins ergeben wie dieser Chemiker vorausgesehen hat. Das flüssige Monobromtoluol, das zur Darstellung des Paratoluidins

der HH. Hübner und Wallach diente, hat ein Gemenge von Pseudotoluidin und Toluidin gegeben. Das Toluidin ist in geringerer Menge in dieser Mischung enthalten.

In derselben Sitzung hat Hr. Körner die Beziehungen dargelegt, welche zwischen dem Pseudotoluidin und der Reihe der zweifach substituirten Derivate des Benzins bestehen. Wenn man die wässrige Lösung von salpetersaurem Pseudotoluidin, die einen Ueberschuss von ungelöstem Salz enthält, mit salpetriger Säure behandelt, so verwandelt sich das Nitrat in salpetersaures Diazotoluol (neu) ohne Abgabe von Stickstoff. Wenn man nun einen Ueberschuss von verdünnter kalter Schwefelsäure hinzufügt, und mit absolutem Alkohol und Aether fällt, so erhält man salpetersaures Diazotoluol in weissen abgeplatteten Nadeln. Diese Verbindung giebt mit verdünnter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade erhitzt, eine neue Modification von Monojodtoluol, welche der Reihe der Orthoderivate angehört. Das Monojodtoluol ist farblos, flüssig und giebt mit Salpetersäure, ohne Jod zu verlieren eine gut krystallisirte Nitroverbindung. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt, verwandelt es sich langsam in Orthojodbenzoesäure vom Siedepunkt 172° . Letztere giebt mit KOH geschmolzen Oxybenzoesäure, entsprechend dem Hydrochinon, der Nitrobenzoesäure und Amidobenzoensäure. Indem Hr. Körner dieselbe Methode bei dem gewöhnlichen Toluidin anwandte, ist er dahin gelangt, dies in die Reihe der Paraderivate einzustellen. Er schliesst daraus, dass das Pseudotoluidin als Ortho-Amido-Methylbenzol angesprochen werden muss, und entgegen der Meinung von Hrn. Rosenstiehl, an die Nitrobenzoesäure, Amidobenzoensäure, Oxybenzoesäure etc. sich anschliesst.

Darauf giebt Hr. Körner an, dass das krystallisirte Nitrotoluol viel schneller als das andere von einer oxydirenden Mischung angegriffen wird und sich gänzlich in Nitrodracylsäure verwandelt. Er schliesst seine Mittheilung, indem er auf die Existenz von einer, oder wahrscheinlich zwei mit dem festen Bromtoluol isomeren flüssigen Verbindungen hinweist.

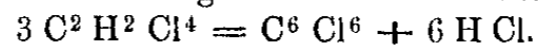
Hr. Silva hat das Propylamin dargestellt, indem er aus Gährungsalkohol gewonnenes Propyljodür in das Cyanat umwandelte und dies durch KOH zersetzte. Das so erhaltene Propylamin siedet bei $49 - 50^{\circ}$ (bei 761^{mm} Druck); specifisches Gewicht bei $0^{\circ} = 0,7283$. Das Chlorplatindoppelsalz ist klinorhombisch und hat die Zusammensetzung $(C^3 H^9 N, HCl)^2 Pt Cl^4$. Der Siedepunkt stimmt mit dem des Propylamins, das Hr. Mendius durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Aethylcyanür erhalten hat.

Die HH. Paterno und Amato haben Aethylidenchlorür mit Aldehyd zusammen erhitzt und Crotonaldehyd erhalten; es ist ihnen zwar nicht gelungen letzteren zu isoliren, aber durch Oxydation an der

Luft ist er in Crotonsäure verwandelt worden, was genügt, um seine Natur erkennen zu lassen. Sie stimmen mit HH. Kekulé und Lieben selbst darin überein, dass sie annehmen, der von diesem letzteren Chemiker durch Einwirkung schwacher Mittel auf Aldehyd erhaltene Körper sei Crotonaldehyd.

Sitzung vom 23. August.

Die HH. Berthelot und Jungfleisch haben die Chlorüre des Acetylens untersucht. Das trockene Acetylen wurde unter Entbindung von Wärme durch Antimonperchlorür absorbiert; man muß die Temperatur mässigen, ohne jedoch zu sehr abzukühlen. Wenn das Chlorür fast gesättigt ist, so lässt man es erkalten; es bilden sich dann darin prachtvoll krystallisirte Blättchen, die dem rhombischen System anzu gehören scheinen; die Krystalle sind zusammengesetzt: $C^2H^2SbCl^5$. Für sich erhitzt spalten sie sich in $C^2H^2Cl^2$ und $SbCl^3$. Wenn man sie dagegen mit einem Ueberschuss von Antimonperchlorid erhitzt, so geben sie unter lebhafter Reaction $C^2H^2Cl^4$ und $SbCl^3$. — Das Protochlorür des Acetylens ist eine durchsichtige, farblose, sehr leicht fließende Flüssigkeit von einem starken, süßlichen, dem Chloroform ähnlichen Geruch; dasselbe siedet gegen 50^0 , feuchte Luft verändert es, Wasser zersetzt es bei 180^0 und bildet Salzsäure und Condensations-Producte; wenn man es hinreichend lange Zeit auf 360^0 erhitzt, so zerlegt es sich in Kohle und Salzsäure. Das Perchlorür gleicht dem Protochlorür, es siedet gegen 147^0 . In einer Atmosphäre von Chlor verwandelt es sich in C^2Cl^6 . Alkoholisches Kali spaltet bei sehr gemässiger Einwirkung Salzsäure ab und giebt C^2HCl^3 , eine farblose bei 88^0 siedende Flüssigkeit. Wird es in geschlossenen Gefässen 15 Stunden lang auf 300^0 erhitzt, so verwandelt es sich in HCl und C^2HCl^3 ; lässt man die Einwirkung längere Zeit fortdauern, so sieht man, dass sich der Julin'sche Chlorkohlenstoff bildet, der nach hinreichend langer Zeit das einzige Product der Reaction wird:



Sitzung vom 30. August.

Hr. Berthelot theilt die Resultate mit, welche er bei dem Studium über die Einwirkung von Kalihydrat auf die Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe erhalten hat. Das Natriumsalz der Aethylsulfosäure giebt reines Aethylen und schwefelsaures Alkali.

Methyl-schwefligsaures Natrium giebt nicht Methylen, wohl aber Wasserstoff, Kohlensäure und schwefelsaures Salz. Mit einer geringen Quantität Aetzkali bildet sich ein geschwefeltes Oel, das den Charakter des Methylmercaptans besitzt. Das Natriumsalz der Aethylsulfosäure

$C^2 H^4 (SO^3 H)^2$ giebt Acetylen, gemischt mit viel Wasserstoff; es bildet sich dabei eine Spur Phenol.

Das isäthionsaure Kalium giebt dieselben Producte.

Die Salze der Acetylschwefelsäure geben Kohlenstoff, Wasserstoff, ein Carbonat, Phenol in merklicher Menge und selbst Benzol.

Hr. Berthelot zieht aus diesen Thatsachen allgemeine Schlüsse. Er berichtet der Akademie, dafs, wenn man das Protochlorür des Acetylens mit wässriger Kalilauge bis 230° erhitzt oder mit alkoholischer bis 100° , man Essigsäure erhält. Das Perchlorür bildet mit alkoholischer Kalilauge eine gewisse Menge Glycolsäure; erhitzt man es mit wässriger Kalilauge bis 230° , so erhält man Oxalsäure.

Sitzung vom 6. September.

Die HH. Berthelot und Louguinine publiciren eine Reihe von Resultaten, die sie bei ihren thermochemischen Untersuchungen der durch doppelte Zersetzung gebildeten Körper erhalten haben. Es ist unmöglich, die numerischen Daten, welche den grössten Theil dieses interessanten Berichtes ausmachen, hier wiederzugeben. Die Verfasser ziehen daraus Schlüsse über die Möglichkeit gewisser Reactionen und die Unmöglichkeit anderer, über die Verschiedenheit der Einwirkung, die man bei der Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure gewahrt u. s. w.

Sitzung vom 13. September.

Hr. Béchamp liess eine Mischung von Glycerin, Kreide, zerhacktem Hammelfleisch und Wasser gähren und erhielt eine Mischung von Aethylalkohol und höheren Alkoholen, ferner von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure.

Sitzung vom 20. September.

Hr. C. Calvert empfiehlt folgendes Verfahren zur Stickstoffbereitung: Er mischt eine Lösung von unterchlorigsaurem Calcium mit schwefelsaurem Ammoniak. Er giebt zu gleicher Zeit an, dass alle stickstoffhaltigen thierischen Materien in der Kälte und besonders in der Wärme mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Calcium vermischt, bei ihrer Zersetzung Stickstoff und Kohlensäure abgeben.

Sitzung vom 4. October.

Hr. Personne lenkt die Aufmerksamkeit der Akademie auf die giftige Eigenschaft der Pyrogallussäure. Dieser Körper wirkt in Folge der Begierde, mit welcher er Sauerstoff verschluckt, auf den Organismus ein, indem er Zufälle hervorbringt, welche denen, die durch die Einführung von Phosphor verursacht werden, ganz analog sind. Man erinnert sich, dass Personne dem Phosphor die Eigenschaft zuschreibt, zu ersticken, indem er den Sauerstoff des Bluts fortnimmt.

Die letzten Versuche werden eine Stütze für diese Ansicht. Hr. Ernst Dumas hat gute Krystalle von künstlichem Silberamalgam analysirt, deren Zusammensetzung der Formel Ag Hg^3 entspricht.

Hr. Petit zeigt durch Analysen von Weintraubensaft vor und nach der Reife, dass ein sehr bedeutender Theil der anfangs vorhandenen Säuren verschwindet; er vermuthet, dass dies Verschwinden auf einer Umwandlung in Zucker beruht.

Hr. Rosenstiehl, veranlasst durch die Bemerkungen Hr. Körner's über seine früheren Veröffentlichungen, giebt zu, dass bei der Behandlungsweise, deren sich Herr Körner bediente, das feste Nitrotoluol Nitrodracylsäure liefert. Wendet man aber rauchende Salpetersäure an, so verwandelt sich der grösste Theil des nitrirten Körpers in schwer angreifbares Binitrotoluol und der angegriffene Theil giebt Nitrobenzoesäure.

Was die Schlüsse anbelangt, die Hr. Körner über die mittelst der Reaction von P. Griess stattfindende Umwandlung des Pseudotoluidins in Oxybenzoesäure, zieht, so bemerkt Hr. Rosenstiehl, dass, wenn man mit Hr. Griess annimmt, dass in den Diazoverbindungen die zwei Stickstoffatome 2 Wasserstoffatome ersetzen, man nicht mehr gewiss sein kann, dass in dem Jodtoluol das Jod die Stelle des Stickstoffatoms einnimmt, welche dies zuerst in dem Pseudotoluidin eingenommen hat. Die Constitution dieser letzteren Base scheint ihm noch nicht mit Sicherheit festgestellt zu sein.

Sitzung vom 11. October.

Hr. Raoult giebt an, dass das poröse Nickel, wie man es im Handel findet, die Eigenschaft hat, eine grosse Menge Wasserstoff zu condensiren (160 Vol.), welche es dann langsam, aber vollständig wieder abgiebt. Das compacte Nickel zeigt nichts Aehnliches.

Sitzung vom 18. October.

Hr. A. Girard oxydirte Pyrogallussäure in saurer Lösung (mit Silbernitrat oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure) und erhielt eine rothe, gut krystallisirte Masse, deren Zusammensetzung der Formel $\text{C}^{20} \text{H}^{16} \text{O}^9$ entspricht. Er nennt diese Verbindung Purpurogallin. Der Körper ist selbst oxydirbar und verwandelt sich dabei in braune unkrystallisirbare Stoffe. Die Sauerstoffverbindungen, welche die Bildung des Purpurogallins begleiten, sind Kohlenoxyd, Kohlensäure und Oxalsäure.

Der krystallisirte Körper ist bei 200° sublimirbar, wenig löslich in Wasser, löslicher in Alkohol, löslich in Aether und Benzol; er löst sich in Schwefelsäure und bildet mit ihr eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche Wasser abgiebt. Salpetersäure verwandelte sie in Picrinsäure.

Hr. Descloizeaux zieht aus einer von ihm ausgeführten kristallographischen und optischen Untersuchung des Esmarkits und nach von Pisani ausgeführten Analysen den Schluss, dass dies Mineral eine einfache Varietät des Anorthits sei.

Hr. Bourgoïn nimmt an, dass der electriche Strom keine zersetzende Wirkung auf das Wasser ausübt und zieht aus der Electrolyse gewisser Lösungen Schlüsse auf die darin bestehende moleculare Gruppierung.

So z. B. wenn man verdünnte Schwefelsäure zerlegt, trifft die Zersetzung immer die Gruppe SO^3 , 3 HO (S = 16; O = 8; H = 1) bei der Salpetersäure würde sie die Gruppe NO^5 , 2 H² O² treffen. — Die Sulfate von Kalium und Natrium verhalten sich wie wasserfreie Salze. Der Verfasser glaubt, dass gut definirte Hydrate sich nur in dem Augenblick der Krystallisation bilden. Es ist das eine Ansicht, deren Vertretung ich ihm überlasse.

Für die nächste Sitzung (8. November) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) O. Schultzen und Nencki: Ursprung des Harnstoffs im Organismus.
- 2) O. Liebreich: Antidot gegen Strychnin-Vergiftungen.
- 3) A. Oppenheim: Ueber Jodbromquecksilber.

Sitzung vom 8. November.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

Ad. Emmerling, Dr. phil.,	} Berlin.
Bellstab, Dr. phil.,	
L. Schäffer, Dr. phil.,	
O. Wallach, Dr. phil.,	

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

A. Bauer, Professor, Wien,
Edm. C. Burr, San Francisco (Californien),
Ad. Claus, Professor, Freiburg,
H. Debus, Professor, Clifton bei Bristol,
H. Fresenius, stud. med., Leipzig,
O. Goll, Dr. phil., Marienberg bei Bensheim,
H. Hermann, Dr. phil., Schönebeck,
O. Hermann, Fabrikbesitzer, Schönebeck,
K. Knapp, München,
C. Lerch, Professor, Prag,
Moldenhauer, Apotheker, Darmstadt,
Th. Pauli, Dr. phil., Ziegelhausen bei Heidelberg,
W. H. Perkin, Harrow (England),
Rittershausen, Dr. phil., Apotheker, Herborn,
G. Scheffer, Professor, Darmstadt,
J. Schiel, Dr. phil., Baden-Baden,
O. Schmidt, Dr. phil., Apotheker, Forchheim,
R. Weber, Dr. phil., Fabrikdirector, Schönebeck,
de Wilde, Professor, Brüssel.

Vorträge.

189. O. Schultzen und M. Nencki: Ueber die Vorstufen des Harnstoffs im Organismus.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Anatomie zu Berlin.)

Es ist lange bekannt, dass weitaus der grösste Theil des Stickstoffs, welcher dem Organismus durch die Nahrung zugeführt wird, denselben in Form von Harnstoff verlässt. Ueber die Art und Weise jedoch, wie diese Umwandlung der Albuminate geschieht, sind die Ansichten der Physiologen und Chemiker noch sehr getheilt und unsicher. Das Auftreten grosser Mengen von Harnsäure im Harn gewisser Thierklassen, diente Manchen als Stütze für die Ansicht, dass dieser Körper eines der hauptsächlichsten Durchgangsprodukte bei der Bildung des Harnstoffs sei, zumal aus demselben bei Behandlung mit oxydirenden Agentien leicht Harnstoff erhalten werden kann. Andere nehmen an, dass der Stickstoff des Eiweisses bei der Oxydation im Organismus direct in Form von Harnstoff abgespalten werde. Auf diese Ansichten hin sind Versuche gemacht worden, durch Oxydationsmittel oder Einwirkung anderer Agentien aus den Eiweisskörpern direct Harnstoff darzustellen, und Béchamp hat sogar wiederholt die später als unrichtig erwiesene Behauptung aufgestellt, dass ihm dieses durch Anwendung von Kaliumpermanganat gelungen sei.

Bei den zahlreichen Arbeiten über die Eiweisskörper, welche von Liebig's Schülern angestellt wurden, waren die Resultate trotz wechselnder Bedingungen stets dieselben. Es wurden bei Einwirkung von Säuren und Alkalien als stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte im Wesentlichen Ammoniak und Amidosäuren der fetten und aromatischen Reihe erhalten (Glycocoll, Leucin, Tyrosin), durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (Kaliumbichromat und Schwefelsäure), hauptsächlich Ammoniak, Benzoësäure, Benzaldehyd und Aldehyde der Fettsäuren. Liebig nimmt im letzteren Falle an, dass durch die concentrirte Säure zunächst Spaltung im obigen Sinne und eine Oxydation der Spaltungsprodukte stattgefunden habe. Ausserdem haben in neuerer Zeit Ritthausen und Kreuzler Asparaginsäure und Glutaminsäure unter den Zersetzungsprodukten der Eiweisskörper aufgefunden.

Auch unter Einwirkung eines der thierischen Fermente, des Pancreassaftes, zerfallen die Eiweisskörper, wie Kühne gefunden, schon bei Körpertemperatur und in sehr kurzer Zeit in dem oben angedeuteten Sinne.

Es ist auffallend, dass bisher keine eingehenden Untersuchungen über das Verhalten dieser Spaltungsprodukte im Thierkörper angestellt worden sind, ja dass sogar Niemand es ausgesprochen hat, es

möchten diese Substanzen möglicherweise die natürlichen Zwischenglieder zwischen Eiweiss und Harnstoff bilden. Dieses hat vielleicht darin seinen Grund, dass es vom chemischen Standpunkte aus Schwierigkeiten hat, nähere Beziehungen zwischen Harnstoff und diesen Körpern zu ermitteln.

Es liegen eine Reihe von Thatsachen vor, welche nur so gedeutet werden können, dass im lebenden Organismus unter normalen Verhältnissen Leucin und Tyrosin auftreten. So findet man in Transsudaten aus dem Blute, z. B. bei Brust- oder Bauchwassersucht, wenig Leucin und Tyrosin neben Harnstoff; es ist demnach, da chemische Umsetzungen in solchen Flüssigkeiten nicht wahrscheinlich sind, anzunehmen, dass diese Körper vorher im Blute präexistirten.

So findet sich im Eiter, wo ein reichlicher Zerfall von Albuminaten ohne nachweisliche Oxydation vor sich geht, sehr viel Leucin und Tyrosin, keine Spur von Harnstoff.

Man findet ferner bei gewissen Krankheiten, deren Wesen in einer fast vollkommen aufgehobenen Oxydationskraft des Organismus beruht, wie die Phosphorvergiftung und die akute Leberatrophie, im Harn ausserordentlich reichliche Quantitäten von Leucin und Tyrosin; unter solchen Verhältnissen fehlt der Harnstoff im Harn vollständig, während die leicht oxydirbare, in der Norm der Verbrennung anheimfallende Fleischmilchsäure in bedeutender Quantität erscheint.

Alle diese Thatsachen schienen uns darauf hinzudeuten, dass wohl die Amidosäuren der Fettreihe theilweise die bisher unbekanntem Uebergangsglieder zwischen Eiweiss und Harnstoff sein möchten, und dass nur die rasche Umwandlung derselben zu Harnstoff, sie der directen Beobachtung bisher entzogen hat.

Wie leicht in organischen Flüssigkeiten kleine Mengen solcher Körper übersehen werden, geht daraus hervor, dass bis vor wenigen Jahren die Existenz des Harnstoffs im Blute geleugnet wurde. —

Die obigen Betrachtungen veranlassten uns diese so wichtige Frage einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. — Wir suchten zunächst das Verhalten des Leucins und Glycocolls im Organismus zu ermitteln; da jedoch die Beschaffung grösserer Mengen dieser Substanzen viel Zeit in Anspruch nahm, machten wir zunächst einen Versuch mit Acetamid, indem wir voraussetzten, dass dieser Körper ein ähnliches Verhalten zeigen möchte, wie die Amidosäuren.

Die Grundlage, auf welcher die Beweiskraft derartiger Versuche basirt, ist die von Voit ermittelte Thatsache, dass Thiere durch längere Darreichung von gleichmässig zusammengesetzter Nahrung auf eine sehr constante Harnstoffausscheidung gebracht werden können.

Zu den Versuchen wurden ausschliesslich Hunde benutzt, welche abgerichtet waren, den Urin zu bestimmten Tageszeiten, Morgens und Abends in ein untergehaltenes Glas zu entleeren, so dass kein Tropfen

verloren ging. Um die Resultate unserer Fütterung recht prägnant zu machen, wurden die Hunde, welche im Durchschnitt ein Gewicht von 7—9 Kilogr. hatten, mit möglichst stickstoffarmer Nahrung gefüttert. Bei Darreichung von 150 Grm. Brod, 25 Milch und 200 Wasser sinkt der Harnstoffgehalt des Harns in wenigen Tagen auf 4—5 Grm. in 24 Stunden und kann 10—12 Tage sehr constant, ohne dass die Thiere wesentlich leiden, auf diesem Minimum erhalten werden. Die Tagesschwankungen betragen bei sorgfältiger und regelmässiger Verabreichung der Nahrung nicht über 0,5 Grm. und selbst diese gleichen sich, wenn man den Durchschnitt von mehreren Tagen nimmt, fast vollkommen wieder aus.

Zu den vorliegenden Versuchen wurden die Thiere stets auf diesen Ernährungszustand gebracht und dann mit so viel von der angeführten Substanz gefüttert, dass die dem Stickstoffgehalt derselben entsprechende eventuelle Harnstoffvermehrung mehr wie das Doppelte der Normalquantität betragen musste.

I. Versuch. Acetamid.

Einem Hunde, dessen tägliche Harnstoffausscheidung zwischen 4 und 5 Grm. betrug, wurden an zwei auf einander folgenden Tagen je 15 Grm. Acetamid verabreicht, welche derselbe ohne Widerwillen mit seiner übrigen Nahrung verzehrte.

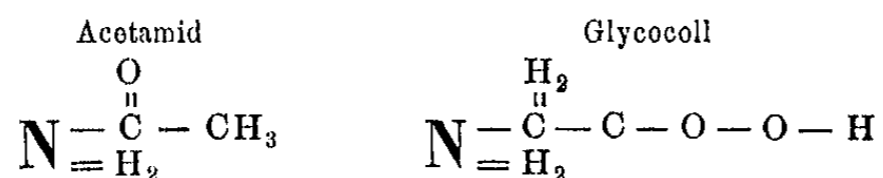
Bei der Titirung des Harns nach Liebig wurde genau eine Vermehrung des Harnstoffs gefunden, welche dem Stickstoffgehalt des Acetamids entsprach, so dass wir anfangs glaubten, das Acetamid würde im Organismus zu Harnstoff oxydirt. Im weiteren Verlaufe der Untersuchung stellte es sich jedoch heraus, dass die Liebig'sche Tritrimethode in diesem Falle vollkommen unbrauchbar zur Bestimmung der Harnstoffmenge war, da auch das unveränderte Acetamid, so wie etwa entstandenes Ammoniak von der Quecksilberlösung im Verhältniss zu ihrem Stickstoff so viel binden, wie der Harnstoff. Nach einer Reihe fehlgeschlagener Versuche, um zum Ziele zu gelangen, fanden wir, dass die einzigen, für unsere Zwecke brauchbaren und exacten Methoden die von Bunsen angegebene (Erhitzen einer abgewogenen Menge Harn mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung und Wägung des gebildeten kohlensauren Baryums) und die directe Darstellung des Harnstoffs waren. Ausserdem wurde von jedem Harn eine Bestimmung des Gesamtstickstoffs durch Verbrennung mit Natronkalk gemacht, um zu erfahren, ob ein Theil des Stickstoffs in anderer Form wie als Harnstoff ausgeschieden werde. Gleichzeitig wurde auch der jedesmalige Ammoniakgehalt des Harns nach der Methode von Schlösing und Neubauer bestimmt.

An der Hand dieser Methoden kamen wir zu dem Resultate, dass das Acetamid den Körper unverändert passirt und in Zeit von 48 Stunden nach der Einnahme vollständig im Harn wieder erscheint. Eine

Zersetzung in Essigsäure und Ammoniak hatte auffallender Weise in der alkalischen Blutbahn nicht stattgefunden. Wir schliessen dieses daraus, dass der Ammoniakgehalt des Harns nicht vermehrt, und dass nach Versetzen mit Schwefelsäure an Aether keine Essigsäure abgegeben wurde. Wurde dagegen der Harn mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so ging eine dem zugeführten Acetamid nahezu entsprechende Menge Essigsäure in das Destillat über. Ausserdem entsprach die Differenz zwischen dem Stickstoff des Harnstoffs und dem direct gefundenen Gesamtstickstoff nahezu dem zugeführten Acetamid.

II. Versuch mit Glycocoll.

Nach dem eben angegebenen Resultat mit Acetamid war von vornherein nicht zu übersehen, wie das Glycocoll sich verhalten würde, da die Constitution desselben eine andere ist.



Der Versuch lehrte, dass nach Fütterung mit Glycocoll genau eine dem Stickstoffgehalte desselben entsprechende Menge Harnstoff im Harn erscheint, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Datum	Harnmenge in 24 Stdn.	Spec. Gewicht	Harnstoff in ‰	Harnstoff in 24 Stdn.	N aus dem Harnst. berechnet	N direct gefunden	Differenz	NH ₃ in 24 Stdn.	Fütterung
23.8.69	343	1,0113	1,22	4,18					
24.	360	1,0109	1,1	3,96				0,2034	
25.	302	1,0103	1,24	3,78				0,2730	15,0 } Glycocoll
26.	250	1,0168	2,81	7,14	3,33	3,42	0,11	0,1977	
27.	345	1,0148	2,78	9,73	4,32	5,22	1,12	0,3703	
28.	265	1,0118	1,87	5,01	2,31	2,33	0,02	0,2435	
29.	332	1,0093	1,13	3,78	1,85	1,76	-0,19	0,2626	

In den drei der Glycocollfütterung entsprechenden Tagen wurde demnach ein Ueberschuss von 10—11 Grm. Harnstoff entleert. Das zugeführte Glycocoll entspricht 11,97 Harnstoff; die Differenz liegt demnach innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen.

Die sich vollständig deckenden Zahlen zwischen dem Stickstoff der zugeführten Substanz und dem des ausgeschiedenen Harnstoffs beweisen zur Genüge, dass das Glycocoll wirklich die Umwandlung zu Harnstoff im Organismus erleidet.

Auf den höchst unwahrscheinlichen und gesuchten Einwand hin, dass das Glycocoll möglicher Weise den Organismus zu einer Harnstoffproduction anrege, in ähnlicher Weise wie Injectionen von febererregenden Substanzen z. B. Muskeljauche, Eiter etc., versuchten wir

statt des Glycocolls ein substituirtes Glycocoll zu geben; ein darnach im Harn erscheinender substituirter Harnstoff musste den directen Beweis für die Umwandlung des Glycocolls in Harnstoff abgeben.

Wir wählten zu diesem Versuche das Phenylglycocoll, einmal, weil dasselbe durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Anilin relativ leicht darstellbar ist und dann, weil der eventuell sich bildende Diphenylharnstoff leicht aus dem Harn zu isoliren sein musste. Die Wahl des Präparats war in sofern sehr unglücklich, als dieser Körper sehr giftig ist und die Thiere schon nach kleinen Dosen sehr bald starben. Aus den geringen Mengen Harn, welche wir in der Harnblase von mit Phenylglycocoll vergifteten Thieren fanden, gelang es, eine kleine Menge eines in Aether und Weingeist ziemlich leicht, in Wasser schwer löslichen neutralen Körpers darzustellen, welcher möglicherweise der erwartete Diphenylharnstoff sein konnte, dessen spärliche Menge jedoch eine genauere Untersuchung vereitelte. Wir sind gegenwärtig mit der Darstellung von Naphtylglycocoll und Aethylglycocoll beschäftigt, um mit diesen wahrscheinlich unschädlichen Körpern den Versuch in dieser Richtung zu wiederholen.

III. Versuch mit Leucin.

Nach Analogie des Glycocolls war zu erwarten, dass auch das Leucin sich im Organismus zu Harnstoff umwandeln würde.

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, wie folgende Tabelle ergibt.

Datum	Harnmenge in 24 Stdn.	Specificches Gewicht	Harnstoff g	Harnstoff in 24 Stdn.	Ammoniak in 24 Stdn.	Fütterung
4. 10. 69	324	1,0125	1,58	5,18	0,2387	
5.	327	1,0107	1,24	4,09	0,2423	10,0 Leucin
6.	406	1,0142	1,65	6,78	0,2208	30,0 Leucin
7.	430	1,0174	2,12	9,26	0,4678	
8.	320	1,0130	1,36	4,40	0,2611	
9.	294	1,0133	1,58	4,70		

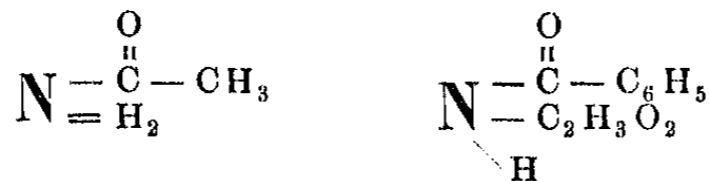
An den beiden der Leucinfütterung entsprechenden Tagen wurden demnach ca. 8,0 Grm. überschüssigen Harnstoffs gefunden, während dem zugeführten Leucin 9,28 entsprachen. Der geringe Ausfall erklärt sich daraus, dass das gefütterte Leucin nicht absolut trocken war.

Es ist somit als erwiesen zu betrachten, dass Leucin und Glycocoll, selbst in grösseren Mengen auf einmal dem Organismus einverleibt, in Form von Harnstoff ausgeschieden werden.

Da diese Substanzen nur ein Stickstoffatom im Molekül enthalten, der Harnstoff dagegen zwei, so muss natürlich der Bildung des

Harnstoffs aus diesen Körpern eine Synthese vorausgehen. Weiteres über diesen Vorgang vorläufig auszusagen, würde aber nur die Bedeutung einer unerwiesenen Hypothese haben.

Nicht ohne Interesse ist der Unterschied im Verhalten des Acetamids und der Amidosäuren. Es scheint, als ob die nahe Lage des Sauerstoffs am Stickstoff im Molekül des Acetamids demselben seine Beständigkeit im Thierkörper verleiht, wenigstens wird auch ein analog zusammengesetzter Körper, die Hippursäure, im Organismus nicht verändert.



Es blieb nun noch übrig nachzuweisen, dass diese hier besprochenen künstlich erzeugten Vorgänge dem Organismus natürlich und gesetzmässig zukommen.

Ein Weg hierzu wäre der, auf irgend eine Weise einen von diesen Körpern im Organismus zu binden und ihn so unverändert auszuführen, zugleich aber nachzuweisen, dass der Stickstoff, welcher auf diese Weise ausgeführt wird, einen entsprechenden Ausfall in der Harnstoffmenge bewirkt. Einen Körper, durch welchen man dieses erreichen kann, besitzen wir in der That in der Benzoëssäure, welche bekanntlich im Organismus Glycocoll bindet und in Gestalt von Hippursäure ausführt. Die interessanten Beziehungen, welche aus den in dieser Richtung angestellten Versuchen resultiren, werden wir demnächst zum Gegenstande einer weiteren Mittheilung machen.

190. O. Liebreich: Antidot bei Strychnin-Vergiftungen.
wird demnächst erscheinen.

191. A. Oppenheim: Ueber Jod-Brom-Quecksilber.

Die Jodverbindungen von Alkoholradicalen wirken auf zweifach Chlorquecksilber und auf Bibromquecksilber in ungleicher Weise ein. Während im ersteren Fall neben den entsprechenden organischen Chloriden sofort rothes Quecksilberjodid entsteht, scheint, wenn organische Jodide mit Bibromquecksilber in alkoholischer Lösung gemengt werden, keine Wirkung einzutreten. Erst allmählig fallen einige

weissgelbliche Schuppen nieder, deren Aussehen von dem angewandten Bromquecksilber kaum abweicht.

Da Reactionen der angeführten Art auf Unterschieden in der Löslichkeit des in die Reaction eintretenden Salzes von dem durch sie gebildeten beruhen, liess sich voraussehen, dass das Lösungsmittel von entscheidendem Einfluss sein werde.

In der That genügt es, den Alkohol durch Aceton zu ersetzen, in welchem Bibromquecksilber leicht löslich ist, um rasch eine Krystallisation von schönen gelben Krystallen zu erhalten.

Der Gedanke, dieselben möchten eine organische Quecksilberverbindung sein, lag um so näher, als das zuerst angewandte Jodid Allyljodid war. Es zeigte sich jedoch, dass Jodäthyl und Jodamyl sie ebenfalls zu bilden im Stande sind und dass ihnen organische Bestandtheile abgehen.

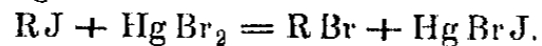
In Jodkalium gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt lassen sie ihr Quecksilber als Sulfid fallen und die Lösung enthält nur mehr Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure.

Die Krystalle lassen sich unverändert sublimiren, und krystallisiren aus ihrer Lösung in Aether mit unveränderter Farbe schuppenförmig aus. So umkrystallisirt ergaben sie in obiger Weise analysirt 48,82 Proc. Quecksilber. Der Formel $HgJBr$ entspricht die Zahl 49,14. Die nicht umkrystallisirte Verbindung enthält Spuren von Verunreinigungen und ergiebt deshalb einen etwas zu niedrigen Quecksilbergehalt.

Nach Krystallmessungen, die Herr P. Groth die Güte hatte auszuführen und die weiter unten folgen, ist diese Verbindung mit dem Bromquecksilber und der gelben Modification des Jodquecksilbers isomorph. Dass sie in der That eine chemische Verbindung und nicht nur eine isomorphe Mischung ist, würde sich strenge allerdings nur durch ihre Dampfdichte beweisen lassen, deren Bestimmung durch ihren hohen Siedepunkt, der weit über dem des Quecksilbers liegt, erschwert wird.

Neben der erwähnten Eigenschaft, unverändert zu sublimiren und in Lösung zu gehen, sprechen für diese Annahme jedoch noch folgende Gründe, die, wie mir scheint, wenig Zweifel an der Richtigkeit jener Annahme übrig lassen.

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung



Wenn mehr Jodid zugefügt wird, als diesem Verhältniss entspricht, so schiessen noch rothe, bald heller, bald dunkler gefärbte Krystalle nachträglich in der Mutterlauge an. Diese sind nichts anderes als zweifach Jodquecksilber. Sie ergaben bei der

Analyse Hg ^{1.} 44.34 und ^{2.} 43.96, entsprechend der Theorie, die 44.53 verlangt.

Wären die beschriebenen Krystalle nur eine isomorphe Mischung, so ist kein Grund abzusehen, weshalb nicht auch andere Gemenge zusammen auskrystallisiren sollten. Dies ist, wie man sieht, aber nicht der Fall. Die rothen Krystalle wurden auf Brom geprüft, indem man sie mit salpetersaurem Silber zusammen rieb und mit Ammoniak behandelte. Hierbei ging kein Bromsilber in Lösung über. Es wurde um so mehr Sorgfalt auf ihre Untersuchung verwendet, als nach Hrn. Groth diese Krystalle das polarisirte Licht ablenken, was quadratische Krystalle, wie das rothe Jodquecksilber sie bildet, unter normalen Verhältnissen nicht vermögen. Wahrscheinlich waren diese rothen quadratischen Krystalle gepresst durch zufällige Umstände, die mit ihrer Bildung zusammenhängen, und zeigten deshalb jenes abnorme Verhalten, welches an das des gepressten Glases erinnert.

Endlich spricht noch für die angenommene Constitution des Bromjodquecksilbers, dass sein Schmelzpunkt zwischen dem des Bromquecksilbers und des Jodquecksilbers gerade in der Mitte liegt. Mehrere übereinstimmende Bestimmungen ergaben die folgenden Schmelzpunkte:

Für HgJ_2	238°
- HgBr_2	222° bis 223°
Mittel	230° bis 230° .5
Für HgJBr	229°

Gemenge (oder Legirungen) pflegen eine solche Regelmässigkeit nicht zu zeigen.

Die Verbindung HgJBr wäre somit eine fernere Stütze für die Richtigkeit des heute angenommenen Atomgewichtes des Quecksilbers = 200.

Dieses Salz bildet sich auch, wenn man Bibromquecksilber und Bijodquecksilber zusammen aus Aether oder Aceton krystallisiren lässt. Auch wenn man zu einer Lösung von Bibromquecksilber in Aceton Jod fügt, scheidet es sich aus, indem gleichzeitig der stechende Geruch von gebromtem Aceton auftritt.

Aehnliche Zwischenverbindungen mit Jodquecksilber einerseits und Cyanquecksilber oder Chlorquecksilber andererseits zu bilden, wollte nicht gelingen.

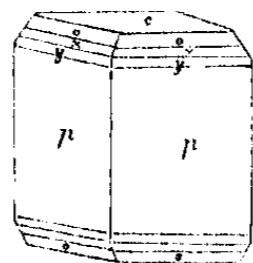
Noch sei erwähnt, dass bei Gelegenheit der mitgetheilten Schmelzpunktbestimmungen versucht ward, den Punkt zu bestimmen, bei welchem das rothe Jodquecksilber in seine gelbe Modification übergeht. Je nachdem die capillare Röhre enger oder weiter war, weniger oder mehr Substanz enthielt, schwankte dieser Punkt zwischen 148 und 154°. Von diesen Grenzwerten ist wohl der niedrigere als der Wirklichkeit am meisten entsprechend anzusehen.

Berliner Universitäts-Laboratorium, October 1869.

192. P. Groth: Ueber die Isomorphie der Verbindungen des Quecksilbers mit 2 Atomen Chlor, Brom, Jod, Cyan.

Die von Herrn Oppenheim (s. vor. Aufs.) dargestellte neue Verbindung HgJBr , welche mir derselbe gütigst zur Untersuchung übergab, hat folgende krystallographische Eigenschaften:

Die schwefelgelben durchsichtigen Krystalle sind rhombische Prismen p mit der geraden Endfläche c (s. die Fig.), die Combinationenkanten beider abgestumpft durch die Pyramide o oder durch dieselbe und die beiden abgeleiteten x und y , letztere zuweilen vorherrschend. Die Prismenflächen sind glänzend, die der Pyramiden indess ziemlich matt, daher die Messungen der letzteren weniger genau.



Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss (der Brachydiag.: Makrodiag.: Verticalaxe):

$$a : b : c = 0,6443 : 1 : 0,9194.$$

Vorkommende Flächen: $p = \infty P$, $c = oP$, $o = P$, $x = 2P$, $y = 4P$.

Beobachtete und berechnete Kantenwinkel:

	berechnet	beobachtet
$p : p$ an a		*114° 25'
$p : p$ an b	65° 35'	
$p : o$		*149 30
$o : c$	120 30	120 32
$x : c$	106 25	106 49
$y : c$	98 23	98 35

Spaltbarkeit vollkommen nach $c = oP$.

Vereinzelt Zwillingskrystalle nach einer Fläche von p verwachsen.

Die optische Axenebene ist die Basis c ; die Axen liegen den Prismenflächen nahe parallel, die Makrodiagonale ist erste Mittellinie.

Diese Verbindung ist offenbar vollkommen isomorph mit HgJ_2 , und zwar mit der unbeständigen gelben Modifikation dieses dimorphen Körpers, von welcher Mitscherlich (Pogg. Ann. XXVIII., 116) angiebt, dass es Combinationen eines rhombischen Prisma von 114° mit der geraden Endfläche seien. Die analoge Bromverbindung ist von Hrn. Handl (Sitzungsber. d. Wiener Akad. XXXVII., 386) als rhombische Prismen von 111° 26' mit der Endfläche beschrieben worden. Da diese Krystalle ebenfalls nach letzterer Fläche spaltbar waren, wie die unsrigen, so erscheint es passend, sie analog zu stellen, also in beiden Fällen das Prisma als verticales zu nehmen; in diesem Falle ergibt sich auch die optische Orientirung als ganz gleich. Vom

Bromid sind indess ebenso wenig wie vom Jodid Formen bisher beobachtet worden, welche den Werth der verticalen Axe zu bestimmen erlauben.

Nach Analogie solcher Verbindungen, wie der Carbonate von Ca und Mg, liesse sich wohl erwarten, dass die zwischen HgJ_2 und HgBr_2 in der Mitte stehende und beiden isomorphe Verbindung HgJBr auch in Bezug auf ihre Krystallwinkel die Mitte einnehmen würde. Dies findet indess nicht statt, vielmehr zeigt sich hier ein ähnliches Verhältniss, wie ich es in einem früheren Aufsatz (Pogg. Ann. CXXXIII) für die isomorphen überchlors. und übermangans. Salze nachgewiesen habe, dass nämlich isomorphe Zwischenglieder derselben krystallographisch nicht derart zwischen den Endgliedern stehen, dass ihre Winkelunterschiede den chemischen Unterschieden proportional seien. Die Abweichung erhellt aus folgender Zusammenstellung der Axenverhältnisse:

$$\begin{array}{l} a : b : c \\ \text{HgJ}_2 = 0,6494 : 1 : ? \\ \text{HgJBr} = 0,6443 : 1 : 0,9194 \\ \text{HgBr}_2 = 0,6796 : 1 : ? \end{array}$$

und noch deutlicher aus derjenigen der Prismenwinkel:

$$\begin{array}{l} p : p \text{ für } \text{HgJ}_2 = 114^\circ \\ p : p \text{ für } \text{HgJBr} = 114 - 25' \\ p : p \text{ für } \text{HgBr}_2 = 111 - 26. \end{array}$$

Mit diesen Körpern isomorph kann man ferner das nach gleicher Richtung spaltbare Chlorid des Quecksilbers betrachten, wenn auch die Abweichung seiner Kantenwinkel von denen jener zum Theil nicht unbedeutend sind. Das HgCl_2 hat nach „Rammelsberg, krystallograph. Chemie“ p. 51*) das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,7254 : 1 : 1,0688.$$

Zur Vergleichung dieser Krystallformen mit derjenigen der oben zusammengestellten Gruppe mögen folgende Winkel dienen:

	HgCl_2	HgBr_2	HgJBr
$p : p =$	$108^\circ 5'$	$111^\circ 26'$	$114^\circ 25'$
$o : c =$	$118 47$		$120 30.$

Ich verdanke der Mittheilung des Hrn. Oppenheim noch sehr schöne Krystalle der zweiten quadratischen Modification des Quecksilberjodids, an welchen ich ausser der bereits von Mitscherlich beobachteten steilen Pyramide ($a : c = 1 : 1,9950$ Mitsch.) eine weit flachere, $\frac{1}{4}$ P., nachweisen konnte**), welche der Grundpyramide

*) An der citirten Stelle enthält die Angabe des Axenverhältnisses mehrere Druckfehler; das oben angegebene ist corrigirt.

**) Speciellere Mittheilungen über diese Krystalle, namentlich über ihr eigenenthümliches optisches Verhalten, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin, werde ich an einem anderen Orte (Pogg. Ann.) machen.

des quadratischen Quecksilbercyanids so nahe steht, dass man beide Körper als isomorph betrachten muss. Diese Isomorphie ist besonders deshalb von Interesse, weil man bisher noch keine solche zwischen Cyan- und analog zusammengesetzten Chlor-, Brom-, Jod-Verbindungen gefunden hat, ausser den Cyaniden, Chloriden etc. von Ka, Am und Rb, welche wegen ihrer regulären Krystallform für die Isomorphie keine Entscheidung darbieten. Vielmehr sind mehrere andere Cyanverbindungen von den analogen Chloriden als bestimmt verschieden krystallisirend erkannt worden. — Endlich ist noch eine Verbindung, zwischen HgCy_2 und HgCl_2 mitten inne stehend, bekannt, nämlich HgClCy , von welcher angegeben wird, dass sie quadratisch krystallisire (Liebig, Schweigg.-Journ. XLIX, 253).

Fasst man das über die Verbindungen des Quecksilbers mit 2 At. der Halogene, Cl, J, Br, Cy, soeben Gesagte zusammen, so kann man aussprechen, dass Beziehungen der Isomorphie zwischen allen stattfinden. Es bilden dieselben eine einzige isomorphe Gruppe, welche zugleich der Dimorphie unterliegt und entweder in quadratischen oder in rhombischen Formen krystallisiren kann. Von der Jodverbindung kennen wir bereits beide Formen, von denen die eine indess sehr unbeständig ist; von der Cyanverbindung ist nur die quadratische, von allen anderen bisher nur die rhombische Modification dargestellt. Von der quadratischen Form der Verbindung HgCyCl können wir auf eine zweite ebenso krystallisirende Modification der Chlorids schliessen, ebenso wie wir nach der Krystallform des HgJ die Dimorphie des Jodids vermuthen könnten, wenn die zweite rhombische Form desselben noch nicht bekannt wäre.

193. Ad. Baeyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von Jul. Thomsen „über Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen“.

Hr. Jul. Thomsen hat Seite 482 dieser Berichte die von Hr. L. Hermann angestellten Versuche zur Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen einer Kritik unterworfen, die mehr herb als gerecht ist. Hr. Hermann hat diese Berechnungen vorläufig im Jahrg. 1868, S. 13 d. Ber. mitgetheilt, die ausführliche Arbeit aber erst im Februar 1869 in den Verhandlungen der Züricher naturforschenden Gesellschaft veröffentlicht, weil sich einer Publication in Poggendorffs Annalen Schwierigkeiten entgegengestellt hatten. Auszüge dieser Arbeit sind dann in verschiedene andere Journale übergegangen.

Hr. Thomsen richtet seine Angriffe hauptsächlich gegen den

angeblich von Hrn. Hermann aufgestellten Satz, dass die Verbrennungswärme eines Valenzenpaares unter allen Umständen constant wäre. Er sagt: „Hr. Hermann nimmt an, dass den einzelnen Valenzenpaaren eine bestimmte Verbrennungswärme entspricht und kommt dann, weil stets in homologen Reihen ein constanter Unterschied in der Zusammensetzung, also auch in den Valenzpaaren besteht, zu dem Schluss, dass in homologen Reihen die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der Molecüle der einzelnen Glieder den Differenzen in der Zusammensetzung proportional sind. Dieses ist aber ein Irrthum eine vollständige Proportionalität findet nicht statt, es zeigt dies sowohl der Versuch als die Theorie.“

Ich kann Hrn. Hermann gegen diesen Vorwurf nicht besser vertheidigen, als wenn ich ihn selbst sprechen lasse:

(Jahrg. 1869 d. Ber. d. Züricher naturforschenden Gesellschaft, S. 44.) „Wir betrachten die Haftwärme einer Verbindung als eine Summe von Haftwärmen der einzelnen sich sättigenden Valenzenpaare und nehmen zunächst an, dass jedem bestimmten Valenzenpaar, so oft es vorkommt, stets dieselbe Haftwärme zukommt S. 47. Berechnet man aus dieser Annahme die Verbrennungswärmen, so ergibt sich die folgende Tabelle II. . . . S. 49. Die Tabelle zeigt, dass für die meisten Substanzen die gefundenen und berechneten Werthe sehr nahe übereinstimmen einige Substanzen, wie Grubengas u. s. w., weichen jedoch so bedeutend ab, dass die oben aufgestellte einfachste Annahme nicht streng richtig sein kann. Es folgt hieraus, dass die Haftwärme eines Valenzenpaares nicht bloss von der Natur der beiden Valenzen abhängt, also nicht in allen Fällen gleich gross ist S. 50. Diesem höchst complicirten Sachverhalt kann man sich nun schrittweise nähern und stets das Resultat jeder Annäherung an der Berechnung der Verbrennungswärme prüfen.“

Hr. Hermann theilt hiernach die Ansicht der modernen Chemie, dass die Festigkeit, mit der ein Atom an dem andern haftet, nicht bloss von der Natur der beiden Atome, sondern auch von der Natur und der Stellung aller übrigen in dem Molecül enthaltenen abhängt, woraus folgt, dass im Allgemeinen die Verbrennungswärme eines Valenzenpaares in zwei verschiedenen Verbindungen nicht gleich ist und nur unter besonderen Umständen, wenn die verschiedenartigen Einflüsse eine gleiche Resultante ergeben, gleich sein kann. Der Weg, den Hr. Hermann eingeschlagen hat, um zu diesem Resultate zu kommen, hat offenbar das Missverständniss des Hrn. Thomsen herbeigeführt. Hr. Thomsen sagt nämlich S. 486: „In den von Hrn. Hermann berechneten Verbrennungswärmen der ersten Glieder der homologen Reihen haben wir den besten Beweis für die Unhaltbarkeit seiner Theorie Die Abweichungen sind hier so bedeutend, dass

von keiner Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung die Rede sein kann. Hr. Hermann ist deshalb genöthigt, der Theorie mehrere Correctionen einzuverleiben, aber hier befindet er sich ganz auf dem Gebiete der Willkür.“

Das, was Hr. Thomsen für die Hermann'sche Theorie hält, ist nichts weiter als eine erste Annäherung. Hr. Hermann zeigt grade an der getadelten Zusammenstellung, dass die Annahme von der Constantz der Festigkeit in der Bindung eines Valenzenpaares nicht genügt, und zieht daraus den Schluss, dass man die Einwirkung der andern Atome auf ein bestimmtes Valenzenpaar mit berücksichtigen muss. Und diese Berücksichtigung findet ihren Ausdruck in den Correctionen, die streng genommen für eine jede Verbindung anders ausfallen müssen und sich daher nicht anders als annähernd berechnen lassen können.

Mir scheint dies Verfahren durchaus sachgemäss, ob es aber an der Zeit ist, diese Störungsrechnungen wirklich auszuführen, ist eine ganz andere Frage, und da muss ich bei der geringen Anzahl von beobachteten Verbrennungswärmen bekennen, dass ich dies Unternehmen für verfrüht halte. Es bleibt jedenfalls Hrn. Hermann das Verdienst, das Problem der Berechnung der Verbrennungswärme in einer Weise dargestellt zu haben, welche allen Fortschritten der chemischen Theorien über Lagerung und Anziehung der Atome Rechnung trägt. Keiner seiner Vorgänger hat dies geleistet, und wenn Hr. Hermann zu keinen besseren Resultaten gelangen konnte, so ist das nicht seine Schuld, sondern die der physikalischen Chemiker, welche dies Capitel ihrer Wissenschaft zu sehr vernachlässigt haben.

194. Erwin v. Sommaruga: Ueber die Kresylpurpursäure.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

Die Versuche, nitrirte Verbindungen durch Cyankalium zu reduciren, die zuerst Hlasiwetz und fast gleichzeitig Baeyer mit der Pikrinsäure ausgeführt haben, wobei die isopurpursäuren oder pikrocycaminsäuren Salze erhalten wurden, sind noch nicht sehr verallgemeinert worden. Man kennt aus spätern Arbeiten nur noch die Umwandlung der Chrysaminsäure zu Chrysocycaminsäure durch Finkh (Ann. CXXXIV. 229) und die der Dinitrophenylsäure zu Metapurpursäure durch Pfaundler und Oppenheim (Bull. soc. chim. IV. 99). Die Formeln, die von Hlasiwetz und Baeyer für die nicht isolirbare Isopurpursäure aufgestellt sind, sind zudem nicht ganz dieselben. Hlasiwetz fand $C_8H_5N_5O_6$, Baeyer dagegen $C_8H_3N_5O_5$; sie differiren also um den Betrag von H_2O . Diese Differenz ist insofern

beachtenswerth, als Baeyer, auf die wasserärmere Formel sich stützend, der in den Salzen anzunehmenden Säure die durch die nä-

here Formel $C^6 \begin{Bmatrix} NCy_2 \\ (NO_2)_2 \\ H \end{Bmatrix} O$ ausgedrückte Constitution vindicirt, das

ist die einer Pikrinsäure, in der die Gruppe NO_2 einmal durch die Gruppe NCy_2 (Cyamin) ersetzt ist.

Ich habe zunächst, um die Reihe dieser eigenthümlichen Verbindungen zu vervollständigen, die den Isopurpursäuren, oder wie man sie nennen könnte, phenylpurpursäuren Salzen homologen Salze der Kresylpurpursäure dargestellt, und suchte bei dieser Gelenenheit auch über die erwähnte Differenz der Formeln näheres zu ermitteln. Als Material zu meiner Untersuchung benützte ich das im Handel ziemlich rein vorkommende trinitrokresylsaure Ammoniak*), reinigte es durch Umkrystallisiren und überzeugte mich durch die Analyse von der Zuverlässigkeit seiner Zusammensetzung. Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser fällt sofort auf Salzsäure-Zusatz die freie Säure in lichtgelben, feinen Krystallnadeln heraus, die nach dem Umkrystallisiren glänzende Schüppchen bilden.

Man kann sich indess zur Darstellung der kresylpurpursäuren Verbindungen ebenso gut des Ammoniaksalzes wie der freien Säure bedienen. Die Darstellung selbst geschah ganz nach den Angaben und Mengenverhältnissen, wie sie Hlasiwetz für das isopurpursäure Kali angegeben hat. Beim Zusammenbringen der heissen Lösungen von trinitrokresylsaurem Ammoniak und Cyankalium erhält man sofort eine tiefpurpurbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Auskühlen krümlige Krystallgruppen krustenartig ansetzen.

Die Mutterlaugen liefern beim Eindampfen eine weitere Quantität. Das rohe Kalisalz wurde zuerst durch Pressen und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das neue Salz gleicht im Aeussern dem der Phenylpurpursäure und gibt, wie dieses, eine fast rein purpurroth gefärbte Lösung. Im trockenen Zustande rasch erhitzt, verpufft es. Die Analysen wurden mit bei 100^0 C. getrockneter Substanz ausgeführt. Sie ergaben die Formel $C_9H_6N_5KO_6$.

Ammoniaksalz. Ein Gemisch concentrirter Lösungen von Kalisalz und Salmiak, setzt sofort beim Stehen eine undeutliche, dunkelbraune Krystallisation dieses Salzes ab, welche wiederholt umkrystallisirt wurde.

An äusserer Schönheit steht es dem phenylpurpursäuren Salze nach. Es zersetzt sich in höherer Temperatur leichter als dieses.

Die Analysen führten zur Formel $C_9H_6N_5(NH_4)O_6$.

Kalksalz. Aus dem Kalisalz mittelst Chlorcalcium dargestellt.

*) Anilingelb, Jaune anglais, auch Jaune Victoria genannt. Dieselben Namen werden auch für das Martiusgelb gebraucht.

Kleine, dunkle, matte Kryställchen, die beim Drucke grünen Metallglanz annehmen. Gefundene Formel: $C_9H_6N_5caO_6$ *).

Barytsalz. Es fällt aus den Lösungen des Kalisalzes auf Zusatz von Chlorbaryum als dichter, licht rothbrauner Niederschlag heraus, der sich auf einem Filter mit kaltem Wasser auswaschen läßt. Es verpufft mit grünem Lichte. Gefundene Formel: $C_9H_6N_5baO_6$ **).

Die Salze des Silbers und Bleies sind dunkelbraune Niederschläge, die quantitativ nicht untersucht wurden. Die freie Kresylpurpursäure läßt sich aus diesen Salzen eben so wenig isoliren, wie die Phenylpurpursäure. Es verhalten sich ihre Salze auch in allen übrigen Stücken fast genau so, wie die der letzteren. Aus den Analysen der bei $100^\circ C$. getrockneten Verbindungen ergibt sich ferner die Formel $C_9H_7N_5O_6$, homolog mit $C_8H_5N_5O_6$.

Nimmt man mit Baeyer an, es sei die Formel der Phenylpurpursäure $C_8H_3N_5O_5$, so müßte das phenylpurpursäure Kali z. B. durch Trocknen über $100^\circ C$. noch 5.90 Pct. verlieren. Mit diesem Salze hat Prof. Barth eine Reihe von Trockenversuchen ausgeführt, und, nach seiner freundlichen Mittheilung, fand er, dass, erhöht man die Temperatur beim Trocknen allmählig, man allerdings eine stetige Gewichtsabnahme bemerkt; allein dieser Gewichtsverlust erreicht schliesslich 7—8 pCt., und kann wahrscheinlich noch höher steigen. Das Salz hat sich dabei offenbar zersetzt, es erhält eine dunkle Missfarbe und seine Lösung ist nicht mehr roth, sondern braun. Prof. Barth glaubt, dass diese Zersetzung schon bei $150^\circ C$. beginnt, einer Temperatur, bei der das Salz jedoch 1—2 pCt. verliert. Beim phenylpurpursäuren Kalk fand er selbst bei $130-140^\circ C$. keinen nennenswerthen Wasserverlust, und die Analysen des so hoch getrockneten Salzes stimmten noch mit der Formel überein.

Ich meines Theils kann diese Versuche von Barth nur bestätigen. Phenylpurpursäures Kali, welches Prof. Hlasiwetz 1859 dargestellt, verlor, nachdem es bei $100^\circ C$. vorgetrocknet war, bei bis $150^\circ C$. steigender Temperatur nur 1.24 pCt., von 150 bis $180^\circ C$. bis zu 8.88 pCt.; bei $200^\circ C$. betrug der Gesamtverlust 21.85 pCt.

Das zuvor bei $100^\circ C$. getrocknete Ammonsalz hatte bei $155^\circ C$. noch gar keinen Gewichtsverlust erlitten; weiterhin ergaben sich allmähliche Gewichtsabnahmen bis 3.75 pCt. (bei $160^\circ C$.). Darüber hinaus ($170^\circ C$.) erhitzt, verpuffte die Substanz. Durch einen zweiten ebenso verlaufenden Versuch ging die kleine, gerade zur Verfügung stehende Menge der Substanz verloren. Baeyer's Formel für das Ammonsalz verlangt 6.34 pCt. H_2O .

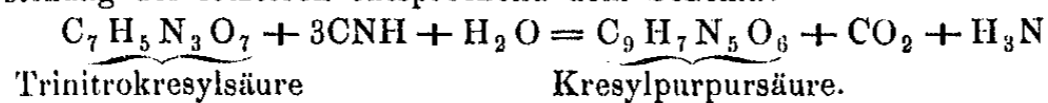
Was nun die kresylpurpursäuren Salze angeht, so fand ich für

*) $Ca = 2ca$; $ca = 20$.

***) $Ba = 2ba$; $ba = 68.5$.

das Kalisalz, bei 100° C. vorgetrocknet, und dann weiter nur bis 130° C. erhitzt, schon einen Verlust von 8.01 pCt., während die Rechnung für Baeyer's Formel 5.64 pCt. verlangt.

Schon der Augenschein lehrte, daß die Substanz nach diesem Trocknen größtentheils zersetzt war, sie hatte ein fast schwarzes, russiges Aussehen, löste sich unvollkommen und mit schmutzig brauner Farbe in Wasser. Es erscheint mir daher gewiss, dass die Formeln $C_8H_5N_5O_6$ und $C_9H_7N_5O_6$ die empirische Zusammensetzung der Phenyl- und Kresylpurpursäure ausdrücken, und demnach ist die Entstehung der letzteren entsprechend dem Schema:



Die Kresylpurpursäure ist nicht das einzige Umsetzungsproduct, welches aus der Reaction zwischen Trinitrokresylsäure aus Cyanmetallen hervorgeht. Bei dem rohen Kalisalze, welches man zunächst erhält, befindet sich noch eine zweite Verbindung, in Wasser viel schwerer löslich, wie diese, und darum durch Auskochen des rohen Salzes davon abtrennbar.

Man erhält hierbei stets einen mehr oder minder beträchtlichen amorphen dunkelvioletten bis schwarzblauen Rückstand, der das Kalisalz einer neuen, ganz eigenthümlichen Verbindung zu sein scheint. Mich auf eine vorläufige Anzeige von Hlasiwetz beziehend, der eine ganz ähnliche Substanz auch aus der Einwirkung des Cyankaliums auf Binitronaphtol hervorgehen sah, beschränke ich mich für heute auf die Mittheilung, dass dieser blauen oder violetten Kaliverbindung ein ebenso gefärbter reiner Farbstoff entspricht, der daraus durch Behandeln mit Säuren sich abscheidet, und in dessen Verhalten Einiges an den Indigo erinnert. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass aus reiner Pikrinsäure der Körper nicht entsteht, und es kann sein, dass die Bildung solcher Producte, ähnlich der der Anilinfarben, erst bei den Derivaten der Phenylverbindungen ihren Anfang nimmt. Ich bin im Begriffe, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen, und behalte mir weitere Mittheilungen vor.

195. H. Weidel: Untersuchung des Sandelholzes.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

Ueber die färbenden Bestandtheile des rothen Sandelholzes liegen eine Anzahl älterer Untersuchungen vor*), die einer Revision um so

*) Ein übersichtliches Referat über dieselben enthält das Handwörterbuch der Chemie Bd. VII, pag 228.

bedürftiger erschienen, als die Chemie der Farbstoffe durch die erfolgreichen Arbeiten der letzten Jahre zu erhöhtem wissenschaftlichen Interesse und grösster practischer Bedeutung gelangt ist.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, besonders das rothe krystallisirte Santalin, welches L. Meier zuerst beschrieben, das Weyermann und Häffely analysirt haben, näher zu studiren, allein die Veränderung meines Wohnortes unterbrach diese Arbeit vor ihrer Vollendung, und da ich sie in der nächsten Zeit nicht wieder aufnehmen kann, so möge es entschuldigt sein, wenn ich für dieses Mal nur meine vorläufigen fragmentarischen Resultate mittheile.

L. Meier*) zog das Holz mit Aether aus und reinigte den krystallinischen Verdunstungsrückstand des Auszuges zuerst durch Auskochen mit Wasser, dann durch Auflösen des in Wasser unlöslichen Theiles in Alkohol, Fällern dieser rothen Lösung mit essigsauerm Bleioxyd und Zersetzen des Bleisalzes unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure.

Dasselbe Verfahren haben Weyermann und Häffely**) benützt.

Ich bin, zunächst um den grossen Aufwand von Aether zu umgehen, der zum Extrahiren von beiläufig zwanzig Pfund Holz, die ich in Arbeit nahm, nöthig schien, von dieser Vorschrift abgewichen und habe das gemahlene Holz mit siedendem Wasser, dem etwas Aetzkali zugesetzt war, behandelt, die tiefrothe Flüssigkeit abgeseiht und mit Salzsäure neutralisirt. (Die Holzrückstände wurden ausgepresst.)

Der durch die Neutralisation entstandene Niederschlag, welcher voluminös und von ziegelrother Farbe war, wurde durch Decantation gewaschen und nach dem Abtropfen auf einem Seibetuche in der Presse ausgepresst, hierauf getrocknet und zerrieben in mehrere gläserne Extractionsapparate vertheilt und darin mit kaltem käuflichen Aether ausgezogen.

Der Aether färbte sich dunkelfeuerroth. Die Auszüge wurden aus Kolben im Wasserbade abdestillirt, die Rückstände mit Alkohol verdünnt und in offenen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Auf diese Weise erhielt ich zunächst einen Körper, der allen früheren Untersuchern entgangen war.

In der Regel nach einem bis zwei Tagen fanden sich am Boden der Schale krystallinische Ausscheidungen eines, nach dem Abspülen mit verdünntem Weingeist, farblosen Körpers.

Man bringt diese Krystalle auf Leinwand und wäscht sie zunächst mit kaltem Weingeist.

*) Arch. d. Pharm. (2.) Ad. LV. X. 285. ff. u. Bd. LVI. S. 48 ff.

**) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXIV. S. 226 ff.

Die immer dicker und dunkler werdenden Mutterlaugen geben bei weiterem Stehen neue Mengen, allein es wurde nie beobachtet, dass aus diesen ersten ätherischen Auszügen auch das rothe Santalin Meier's krystallisirt wäre. Zur weiteren Reinigung dieses ungefärbten Körpers genügte ein wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Er löst sich selbst beim Sieden nur allmählig auf und fällt aus der gelblichen Flüssigkeit fast sogleich wieder in viereckigen, hübsch irisirenden Blättchen heraus.

Hat man die siedende alkoholische Lösung mit siedendem Wasser so weit verdünnt, als es ohne eine bleibende Trübung zu erzeugen angeht, und lässt dann ganz ruhig erkalten, so erreichen diese Blätter und Tafeln eine ziemlich beträchtliche Grösse und erinnern in ihrem Aussehen an Benzoesäure.

Sie haben einen grossen Glanz, den sie auch nach dem Trocknen beibehalten, sind geruch- und geschmacklos, lösen sich weder in heissem noch kaltem Wasser, auch wenig in kaltem Alkohol, und es ist die Substanz, einmal krystallisirt, auch in Aether schwer löslich; Schwefelkohlenstoff, Chloroform, sowie Benzol sind keine Lösungsmittel für dieselbe.

Sie ist nicht identisch mit einem schon bekannten Körper und ich will sie, so lange ihre rationelle Zusammensetzung noch nicht sicher erforscht ist, unter dem Namen „Santal“ weiter beschreiben.

Das Santal ist eine Verbindung, deren chemischer Charakter nicht scharf ausgesprochen ist, und es ist mir nicht gelungen, dasselbe in andere Verbindungen überzuführen, die zur sicheren Feststellung seines Moleculargewichtes hätten benützt werden können. Nur verdünnte Lösungen ätzender Alkalien lösen es leicht auf; diese Lösungen sind zunächst lichtgelb, verändern sich jedoch in Berührung mit Luft sehr rasch und werden roth. Am besten beobachtet sich diese Erscheinung auf einem Uhrglas, wo man dann rothe Ränder, Furchen und Streifen sich bilden sieht, die ein immer schöneres Kirschroth annehmen, bis zuletzt die ganze Flüssigkeit so gefärbt erscheint. Die Farbe ist übrigens nicht beständig und geht bei längerem Stehen in Grün und zuletzt in eine bräunliche Missfarbe über. Aetzammoniak löst das Santal nur in kleinen Mengen auf. Kalk, Barytwasser und Soda-lösung fast gar nicht. Versetzt man eine mit ausgekochtem Wasser und einer Spur reiner Aetzlauge bereitete Lösung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, so erhält man anfänglich fast ungefärbte Niederschläge, die sich aber trotz aller Vorsicht so überaus schnell färben und verändern, dass es unmöglich erscheint, sie rein darzustellen; indess zeigen sie doch, dass das Santal die Natur einer schwachen Säure hat, etwa wie die Pyrogallussäure.

Eine alkoholische Lösung des Santals reagirt neutral und färbt

sich auf den Zusatz von Eisenchlorid dunkelroth. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit citronengelber Farbe auf; ein Braunsteinzusatz macht dasselbe braun. Salpetersäure gibt schnell eine olivenfarbige Lösung, aus der Wasser schmutzig gelbe Flocken fällt.

Das Santal verliert beim Trocknen (100—110°) Wasser, wird glanzlos und erhält einen Stich ins Schwefelgelbe.

Die Analysen der getrockneten Substanz gaben Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_8H_6O_3$ berechnen lässt.

Der durch Trocknen gefundene Wassergehalt betrug im Mittel von drei Versuchen 5,2 $\frac{1}{2}$ %, die Formel $C_8H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 5,3 $\frac{1}{2}$ %.

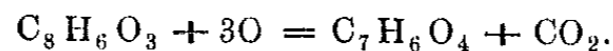
Das Santal lässt sich bromiren und das Product bildet kleine, in Alkohol schwer lösliche, krümliche, körnige Krystalle

Der Versuch konnte nur mit geringen Mengen Substanz ausgeführt werden, und die Brombestimmungen sind wohl nur aus diesem Grunde nicht scharf ausgefallen. Sie machen aber doch eine Vertretung von zwei Atomen Wasserstoff durch Brom wahrscheinlich.

Die wichtigste Reaction, die sich zur Beurtheilung der Natur des Santals anführen lässt, ist die Oxydation desselben durch schmelzendes Aetzkali.

Erhitzt man mit diesem so lange, bis eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst nicht mehr die rothe Farbenreaction gibt, übersättigt dann das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt von einigen braunen ausgeschiedenen Flocken ab, und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers eine reichliche Krystallisation, die durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten werden kann. Dieses gereinigte Product ist nichts anders als Protocatechusäure, deren Identität durch vergleichende Reactionen leicht festzustellen war; auch wurde sie noch durch die Analyse bewiesen.

Die Protocatechusäure scheint neben Kohlensäure das einzige wesentliche Zersetzungsproduct zu sein, und in der That lässt sich ihre Bildung bei Annahme der Formel $C_8H_6O_3$ leicht deuten:



Fittig und Mielck*) haben kürzlich unter dem Namen Piperonal ein aus der Oxydation der Piperinsäure hervorgehendes Zersetzungsproduct beschrieben, welches gleichfalls die Formel $C_8H_6O_3$ hat.

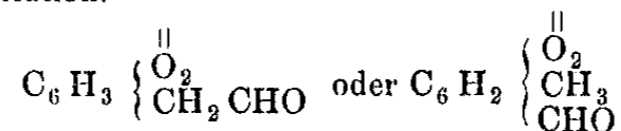
Das Piperonal ist der Aldehyd der Piperonilsäure $C_8H_6O_4$ und es ist kaum zu zweifeln, dass diese beiden Verbindungen mit schmelzendem Kali oxydirt gleichfalls Protocatechusäure liefern werden, da, wie man durch Strecker weiss, die Protocatechusäure aus der Pi-

*) Zeitschrift für Chemie 1869. 326.

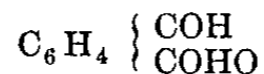
perinsäure bei dieser Behandlungsweise das Hauptproduct der Zersetzung ist.

Offenbar wären sonach Piperonal und Santal einander sehr nahe stehende Verbindungen.

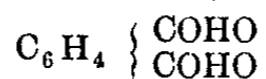
Für das Piperonal vermuthen Fittig und Mielck eine chinon-ähnliche Constitution.



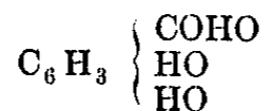
Angenommen, Piperonal und Santal wären isomer, so hätte sich vermuthen lassen, dass das letztere nach der Formel



zusammengesetzt wäre, einen der Aldehyde der Phtaläure



darstellt, und bei dieser tiefer eingreifenden Zersetzung in Protocatechusäure



übergeht.

Allein es ist mir eben so wenig gelungen, das Santal zu Phtalsäure zu oxydiren als die Phtalsäure in Protocatechusäure umzuwandeln, Versuche, denen ich allerdings wegen der beschränkten Menge Material keine grosse Ausdehnung geben konnte. Es bleibt daher einer späteren Untersuchung vorbehalten, die Formel $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ für das Santal näher aufzuhellen oder nachzuweisen, ob sie nicht vielleicht ein Vielfaches derselben ist.

Die Ausbeute an Santal, die ich erhielt, war nie gross, das angewandte Verfahren lieferte etwa anderthalb Gramme vom Pfunde Holz.

Setzt man das Ausziehen des rothen rohen Sandelharzes aus dem Sandelholze mit Aether sehr lange fort, so beobachtet man, dass während die ersten Aetherauszüge Santal auskrystallisiren lassen, aus den späteren, die ihrer Farbe nach kaum verschieden sind, sich ein zinnoberrothes Pulver absetzt, welches mit Weingeist abgospült, schon mit freiem Auge oft eine krystallinische Structur zeigt.

Die Ausbeute an diesem Körper, der mit kaltem Weingeist möglichst gereinigt, unter dem Mikroskop keine Beimengung von Santal wahrnehmen lässt, ist leider noch kleiner als die von Santal selber; und die verfügbare Menge reichte eben nur zu wenigen Versuchen hin.

Er ist von prächtig feuriger Farbe und zeigt einen grünen metallischen Reflex.

Er löst sich selbst in heissem Weingeist nur schwer; die Lösungen sind feuerroth und Wasser fällt daraus die Substanz in rothen amorphen Flocken; beim freiwilligen Verdunsten trocknen die Lösungen carthaminartig ein.

Aether löst den Körper sehr wenig, Wasser, selbst siedendes, gar nicht, Alkalien und Ammoniak mit purpurrother Farbe. Die letztere Lösung wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium violettroth gefällt; Schwefelsäure gibt eine gelbrothe Lösung, aus welcher Wasser fast vollständig die Substanz in dunkelrothen Flocken wieder fällt; gegen Essigsäure verhält sie sich ähnlich.

Es scheint nicht, dass dieser zinnoberrothe Körper ganz identisch mit dem rothen Santalin oder der Santalsäure Meier's ist.

Es ist von dieser Verbindung gesagt, sie sei im Weingeist leicht löslich und zwar mit blutrother Farbe. Auch thut weder Meier noch Weyermann und Häffely des schönen metallischen Reflexes Erwähnung, der ihr und noch mehr ihren eingetrockneten Lösungen eigen ist. Allein sie steht doch wahrscheinlich in einer sehr einfachen Beziehung zu dem Santalin, wie sich aus den Analysen berechnen lässt.

Die von mir gewonnene Substanz enthält kein durch Trocknen bei 100—110° austreibbares Wasser.

Ihre Analysen gaben in 100 Theilen:

I		II	
C	68,81	C	68,64
H	4,95	H	5,10

Nach Weyermann und Häffely enthält das Santalin:

C	65,8	65,9
H	5,2	5,2

Sie berechnen daraus die Formel $C_{15}H_{14}O_5$; diese Formel verlangt

C 65,7 und H 5,1.

Die von mir gefundenen Zahlen lassen sich mit einer Formel von diesem Kohlenstoffgehalt nicht vereinigen. Indessen bleibt eine jede andere so lange empirisch und willkürlich, als nicht charakteristische Zersetzungen für den Körper aufgefunden sind. Es sei darum nur mit allem Vorbehalt bemerkt, dass unter der Annahme der Formel $C_{14}H_{12}O_4$ sich folgender Zusammenhang ergäbe:

Berechnet		Gefunden	
$C_{14}H_{12}O_4$	} H_2O	Weyermann & Häffely	
$C_{14}H_{12}O_4$		C	65,8 65,9
C	66,4	H	5,2 5,2
H	5,1		

Berechnet	Gefunden	
$C_{14}H_{12}O_4$	Weidel	
C 68,6	C 68,81	68,64
H 4,9	H 4,95	5,10
$C_{14}H_{11}BaO_4$	Weyermann & Häffely*)	
C 53,9	C 53,7	53,2
H 3,5	H 3,5	4,6
Ba 21,9	Ba 20,5	20,5
$C_{14}H_{11}PbO_4 + PbHO$	Weyermann & Häffely	
C 35,98	C 37,0	35,3
H 2,57	H 2,8	2,8
Pb 44,3	Pb 41,5	41,7

Die Formel $C_{14}H_{12}O_4$ unterscheidet sich von der des Alizarins $C_{14}H_8O_4$ nur durch einen höheren Wasserstoffgehalt, und in der That ist man in den Reactionen des Santalins etwas, das an das Alizarin erinnert.

Eine spätere Untersuchung müsste hier wieder anknüpfen, und es würde sich wohl auch eine Methode finden lassen, diesen Körper in grösseren Mengen darzustellen. Es scheint, dass er in dem rothen Harze, welches bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren die Hauptmenge der Ausbeute ausmacht, noch in bedeutender Menge enthalten ist.

Dasselbe ist spröde, zerreiblich, zeigt grünen metallischen Glanz und ähnelt dem Aussehen nach der käuflichen Rosolsäure.

Es löst sich in Schwefelsäure, und die durch Wasser entstehende Fällung gleicht äusserlich sehr derjenigen, die man erhält, wenn man die von mir analysirte reine Substanz ebenso behandelt.

Aus früheren Untersuchungen von Bolley**) liegen mehrere Analysen solchen gereinigten Harzes vor, die ähnliche Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff ausweisen, wie meine und Weyermann und Häffely's Analysen der krystallisirten Substanzen***).

Das Alizarin liefert bekanntlich mit Zinkstaub reducirt Anthracen; zerriebenes Sandelharz mit Zinkstaub in einer Retorte erhitzt, gab eine kleine Menge eines öligen Destillates, worin sich indessen Anthracen nicht auffinden liess. Der grösste Theil der Zersetzungsproducte bestand aus uncondensirbaren weissen Dämpfen.

*) Diese Barytverbindung ist von W. und H. durch Fällung einer ammoniakalischen Santalinlösung mit Chlorbaryum erhalten. Die Bleiverbindung ist der in einer alkoholischen Santalinlösung mit Bleizucker entstehende Niederschlag.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII. 162.

***)

Weingeistiges Extract			mit Aetzkali ber. Extract	
der hellen Sorte	der dunklen			
C 67,16	65,28	66,18	64,26	64,65
H 6,02	5,55	5,43	5,27	4,28

Die dunkelrothe Lösung des Sandelharzes in verdünnten Alkalien entfärbt sich bis zum strohgelben, wenn man sie bei Luftabschluss mit Natriumamalgam kocht, allein die Reindarstellung des gebildeten luftempfindlichen Reductionsproductes, welches sich wieder mit der grössten Leichtigkeit verharzt, bot unüberwindliche Schwierigkeiten.

Behandelt man das rothe Harz mit schmelzendem Aetzkali, in der Weise wie Hlasiwetz bei seiner Untersuchung über die Harze verfuhr, so bilden sich als Hauptproducte der Reaction Resorcin und Brenzcatechin, die in bekannter Weise von einander getrennt wurden.

Beide wurden ausser durch ihre Reactionen auch noch durch die Analyse verificirt.

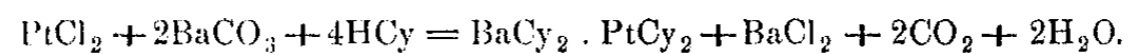
Offenbar ist das Brenzcatechin hier ein secundäres, aus der Protocatechusäure entstehendes Product, und verdankt seine Entstehung einem Gehalte des Harzes an Santal. Dass das Santal selbst zu der Santalsäure oder dem Santalin in einer genetischen Beziehung steht, wird durch die Leichtigkeit, mit der es sich in alkalischer Lösung zu einem rothen Körper oxydirt, sehr wahrscheinlich.

196. P. Weselsky: Ueber einige Doppelcyanverbindungen.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

In dem 20. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie zu Wien S. 283, habe ich eine Methode zur Darstellung von Baryumplatincyanür veröffentlicht, welche darin besteht, dass man in ein Gemisch von 2 Aequivalenten kohlen-sauren Barytes und 1 Aequivalent Platinchlorür, das im Wasser vertheilt ist, Cyanwasserstoffsäure einleitet.

Unter Entweichen von Kohlensäure wird das Gemenge klar, und nach dem Filtriren und gelinden Eindampfen erhält man prächtige Krystalle der Doppelverbindung.



Die Mutterlauge enthält wesentlich nur Chlorbaryum *).

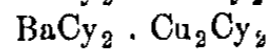
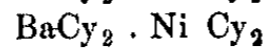
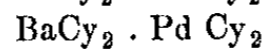
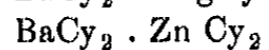
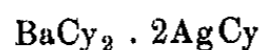
Dieses Verfahren lässt sich auch auf die Gemenge der Chloride, Nitrate, Carbonate, Cyanide, Acetate und Sulfate anderer Metalle mit kohlen-saurem Baryt anwenden.

*) Zur Darstellung des Baryumplatincyanüres kann auch Platinchlorid statt Platinchlorür genommen werden, hiedurch wird die lästige Bereitung des letzteren vermieden.

Die Reaction erfolgt mit der grössten Leichtigkeit nach folgender Gleichung:

$$\text{PtCl}_4 + 3\text{BaCO}_3 + 4\text{HCy} = \text{BaCy}_2 \cdot \text{PtCy}_2 + 2\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{O}.$$

Ich habe auf diese Weise die folgenden Verbindungen dargestellt:



Etwas abweichend zusammengesetzt ist das Cadmiumdoppelsalz, für welches die Analysen nur die Formel $2(\text{BaCy}_2) \cdot 3(\text{CdCy}_2)$ zulassen.

Eine zweite Reihe von Verbindungen ähnlicher Art nimmt ihren Ausgang von dem Baryumkobaltcyanid, welches nach der Formel $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ zusammengesetzt ist.

Die Derivate dieses Salzes beschreibe ich in der zweiten Hälfte dieser Mittheilung.

Fast alle diese Salze zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit, Schönheit und reine Entwicklung ihrer Krystallformen aus. Sie bilden in dieser Beziehung den Gegenstand einer besonderen krystallographischen Untersuchung, die Herr Prof. Ditscheiner ausgeführt hat und mitzuthellen sich vorbehält.

I.

Doppelcyanüre von der allgemeinen Formel $\text{BaCy}_2 \cdot \text{R}_2\text{Cy}_2$.

1. Baryumsilbercyanür. $\text{BaCy}_2 \cdot 2\text{AgCy} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus kohlensaurem Silberoxyd und kohlensaurem Baryt.

Es ist bei diesem wie bei allen übrigen Salzen gut, den kohlen-sauren Baryt im Ueberschusse zu halten. Das Ende der Umsetzung gibt sich durch das Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung kund. Das Gefäss mit der Mischung stand während des Einleitens der Blausäure in einem Wasserbade.

Nach beendigter Reaction wird filtrirt, und in gelinder Wärme eingedampft. Bei angemessener Concentration schießt das Salz in warzenförmig vereinigten fast farblosen Krystallen an.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 100°C . entweicht.

2. Baryumzinkcyanür.

Aus einem Gemisch von Zinkvitriol und kohlensaurem Baryt mit Blausäure behandelt.

Das Salz bildet farblose, ausserordentlich schöne voluminöse Krystalle, die einen Durchmesser von einem halben Zoll erreichen können. Beim Liegen an der Luft zersetzen sie sich allmählig und überziehen sich mit einer pulverigen Schichte von kohlensaurem Baryt.

Sie enthalten 2 Moi. Wasser.

3. Baryumpalladiumcyanür. $\text{BaCy}_2 \cdot \text{PdCy}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cyanpalladium und kohlen-saurer Baryt setzt sich bei der angeführten Behandlung leicht in diese Verbindung um.

Rössler (Zeitschrift für Chemie 1866, S. 283) erhielt dasselbe Doppelsalz durch Zersetzung von Kupferpalladiumcyanür mit Barytwasser.

Es bildet grosse mit dem Baryumplatincyanür isomorphe schwach grünlich gefärbte Prismen.

4. Baryumnickelcyanür. $\text{BaCy}_2 \cdot \text{NiCy}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Nach meiner Methode entsteht dieses schon mehrfach beschriebene Salz sehr leicht, wenn man dazu Nickelvitriol anwendet. Es gehört mit zu den am schönsten krystallisirten Verbindungen dieser Reihe, und besitzt die Farbe des sauren chromsauren Kalis.

5. Baryumkupfercyanür. $\text{BaCy}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus Kupfervitriol und kohlen-saurem Baryt wie die vorigen Salze erhalten.

Grosse farblose, der Zinkverbindung ähnliche Krystalle, die, an der Luft liegend, allmählig einen grünen Ueberzug erhalten. (Aus der Mutterlauge schießt ein zweites Salz in asbestähnlichen Krystallen an, welches ich seiner geringen Menge wegen nicht näher untersuchen konnte.)

6. Baryumcadmiumcyanür.

Auch diese Verbindung entsteht am besten bei Anwendung des Cadmiumsulfates. Sie ist völlig farblos und krystallisirt gut, ist aber das am leichtesten zersetzliche von den genannten Salzen.

Es weicht auch diese Verbindung ihrer Zusammensetzung nach von den übrigen ab.

Die Analysen lassen sich nur mit der Formel $2(\text{BaCy}_2) \cdot 3(\text{CdCy}_2) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ vereinigen.

II.

Zersetzt man in der angegebenen Weise ein Gemenge von Kobaltvitriol*) und kohlen-sauren Baryt mit Blausäure, so erhält man eine schwach gelbliche Lösung, aus welcher beim langsamen Verdunsten lichtgelbe Krystalle der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ anschiessen.

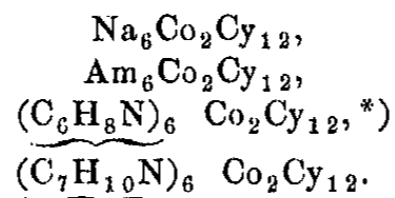
*) Er war aus käuflichem sächsischen Kobaltoxyd dargestellt und nicht frei von etwas Nickelvitriol. Die Methode, ihn in das Doppelcyanid überzuführen, gestattet jedoch eine ganz genaue Trennung von dieser Verunreinigung; das erhaltene Kobaltdoppelcyanid war stets absolut nickelfrei, weil die Nickelverbindung vermöge ihrer Schwerlöslichkeit immer zuerst ausschießt.

Dieses Kobaltidcyanbaryum ist zuerst von C. Zwenger (Annalen der Chemie, LXII, p. 169) durch Zersetzung des Kobaltcyankupfers mit Aetzbaryt erhalten worden.

In demselben lässt sich sehr leicht das Baryum durch Metalle sowohl, als auch zusammengesetzte Radicale ersetzen, wenn man seine Lösung mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen behandelt, sofern diese im Wasser löslich sind.

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Laugen liefern die neuen Verbindungen, die wo möglich noch leichter und schöner krystallisiren wie die vorigen.

In dieser Weise habe ich dargestellt:



Die Strontiumverbindung $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ war durch Neutralisation der aus der Baryumverbindung mit Schwefelsäure dargestellten Wasserstoffsäure mit kohlsaurem Strontian erhalten.

In Betreff der analytischen Methode bemerke ich, dass der Wassergehalt der Salze durch Erhitzen der Substanz in einem Luftstrome, Auffangen (in einer Chlorcalciumröhre) und directes Wägen des Wassers bestimmt wurde.

Zur Bestimmung des Kobaltes wurden in einigen Fällen die Salze mit Schwefelsäure zersetzt und das Kobalt als Sulfat gewogen.

Meistens jedoch geschah die Wägung des Kobaltoxyduloxides, nachdem zuerst das Kobalt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt worden war; beim Abtreiben dieses Niederschlages in der Hitze bleibt bekanntlich Kobaltoxydul.

Die Salze mit flüchtigen Basen analysirt man am besten so, dass man gewogene Mengen in einem Luftstrome durch Glühen zerstört, den Rest der Kohle mit Sauerstoff abbrennt, und zuletzt das Kobaltoxyduloxyd mit Wasserstoff reducirt und als Metall wiegt.

7. Natriumkobaltcyanid. $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Zwenger, der auch dieses Salz schon untersucht und aus kohlsaurem Natron und Kobaltidcyanwasserstoff dargestellt hat, erhielt es in langen farblosen durchsichtigen Nadeln.

Mein Präparat bestand aus sehr grossen voluminösen Krystallen,

*) $\text{C}_6\text{H}_8\text{N} = \left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}$ Phenylammonium
 $\text{C}_7\text{H}_{10} = \left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}$ Toluylammonium.

von mehr als einen halben Zoll Durchmesser. Der Krystallwassergehalt war derselbe wie bei dem Salze von Zwenger.

8. Ammoniumkobaltcyanid. $\text{Am}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$.

Von Zwenger durch Neutralisation der Kobaltidblausäure mit Ammoniak erhalten. Er beschreibt es als farblose geschobene Tafeln.

Die von mir untersuchte Verbindung hatte, wie auch alle übrigen von analoger Zusammensetzung, stets einen Stich ins Gelbe. Im Uebrigen waren die Krystalle gross und rein entwickelt.

9. Phenylammoniumkobaltcyanid. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_6 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_{12}$.

Die Krystalle dieser Verbindung sind von ausserordentlicher Schönheit und können 3–4 Zoll Durchmesser erreichen.

Sie sind selten ganz farblos, und haben das Aussehen eines mehr oder minder gefärbten Rauchtropases.

10. Toluylammoniumkobaltcyanid. $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_6 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Salpeterähnliche, fast farblose Krystalle, die 4 Mol. Wasser enthalten, während die entsprechende Phenolverbindung wasserfrei krystallisirt.

Die Ammonium- und Phenylammoniumverbindungen eignen sich vortrefflich zu einer Bestimmung des Kobaltäquivalentes. Man hat nämlich nur nöthig, die bei 100°C . getrocknete Substanz in einen Platinschiffchen zuerst im Luftstrome, dann in einem Sauerstoff und zuletzt in einem Wasserstoffstrome zu glühen, wonach chemisch reines Kobalt zurückbleibt.

Ich erhielt folgende übereinstimmende Zahlen.

Angewendetes Phenylammoniumkobaltcyanid	Gefundenes Kobalt	Berechnetes Aequivalent
I. 0,8529 Grm.	0,1010 Grm.	$\frac{58,83}{2} = 29,44$
II. 0,6112 „	0,0723 „	$\frac{58,76}{2} = 29,38$
III. 0,714 „	0,0850 „	$\frac{59,18}{2} = 29,59$
IV. 0,942 „	0,1120 „	$\frac{59,09}{2} = 29,54$
Angewendetes Ammoniumkobaltcyanid		
I. 0,7575 Grm.	0,116 Grm.	$\frac{58,93}{2} = 29,46$
II. 0,5143 „	0,113 „	$\frac{59,1}{2} = 29,55$

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 29,48 als Aequivalent des Kobalts.

C. Winkler *) berechnet das Aequivalent des Kobalts aus der Menge Gold, welches dasselbe aus einer Lösung von Goldchlorid-Chlornatrium zu reduciren vermag.

Er findet auf diesem Wege im Mittel aus fünf Bestimmungen die Zahl 29,496.

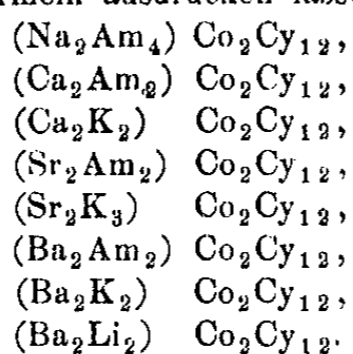
In einem ebenso angestellten Versuch fand ich, dass 0,559 Grm. Kobalt 1,241 Grm. metallisches Gold lieferten. Hieraus folgt die Zahl 29,42.

11. Strontiumkobaltcyanid. $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Entspricht genau der Baryumverbindung, ist im Wasser sehr löslich und bildet ausserordentlich grosse, solide Krystalle.

III.

Ausser den so eben beschriebenen, habe ich noch eine zweite Reihe von Kobaltidcyanverbindungen dargestellt und untersucht, welche sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen:



Das Verfahren, diese Verbindungen, welche drei Metalle, oder diese ersetzende Radicale enthalten, darzustellen, bestand im Allgemeinen darin, dass man gemischte Lösungen jener Doppelyanide mit einander krystallisiren liess, deren einzelne Metalle man mit einander in einer Verbindung vereinigen wollte. Immer wurde hierbei von der Baryumkobaltverbindung ausgegangen, weil sich aus dieser das Baryum so leicht durch schwefelsaure Salze anderer Metalle auswechseln lässt; so z. B. erhält man das Baryumammoniumkobaltcyanid, wenn man eine Lösung des Baryumkobaltcyanides in zwei Hälften theilt, die eine Hälfte mit schwefelsaurem Ammon versetzt und zur zweiten Hälfte hinzufügt. Beim Verdunsten krystallisirt nun entweder sofort die neue Tripelverbindung, wenn sie schwerer löslich ist als die beiden constituirenden Doppelverbindungen, oder aber sie bleibt in den Mutterlaugen, wenn sie leicht löslich ist, und die ersten Krystallisationen bestehen aus wechselnden Mengen der sie vereinigenden Cyanide.

*) Zeitschrift für analytische Chemie 6. Jahrgang 1867, S. 18.

Galt es Strontium oder Calciumkobaltcyanid mit Kalium oder Ammoniumkobaltcyanid zu verbinden, so wurde die Lösung des Baryumkobaltcyanides wieder in zwei Hälften getheilt, aus der einen durch Fällung mit Schwefelsäure, Wasserstoffkobaltcyanid (Kobaltidcyanwasserstoffsäure) erzeugt und diese mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Strontian neutralisirt. Die vordere Hälfte der Baryumkobaltideyan-Lösung wurde mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak behandelt, und die erhaltene Lösung des Kalium oder Ammoniumkobaltcyanides mit der des Calcium oder Strontiumkobaltcyanides vereinigt; auch hier fand sich nun die neue Verbindung entweder als die zuerst anschliessende oder in den Mutterlaugen verbleibende, während gewisse Antheile der einzelnen Doppelcyanüre zuerst herauskrystallisirten.

Auch diese Verbindungen sämmtlich sind von der grössten Krystallisationsfähigkeit und bieten viel krystallographisches Interesse.

Sie bilden ausserordentlich leicht schön und gross entwickelte Individuen, die sich bei einiger Sorgfalt zu wahren Prachtexemplaren züchten lassen, wie etwa die Alaune.

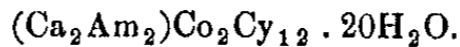
Sie sind sämmtlich schwach-gelblich gefärbt.

12. Natriumammoniumkobaltcyanid. $(Am_4Na_2)Co_2Cy_{12}$.

Die Verbindung eine der schwer löslichsten dieser Reihe krystallisirt bald, wenn man eine, wie oben angegeben, dargestellte Natriumkobaltideyanverbindung mit einer auf demselben Wege erhaltenen Ammoniumkobaltideyanlösung mischt, und etwas abdampft. Aus den Mutterlaugen schiessen noch geringe Mengen der einzelnen zur Bereitung dienenden Salze an. Das neue Salz ist wasserfrei.

Kaliumkobaltideyanid und Ammoniumkobaltcyanid sind isomorph und krystallisiren in wechselnden Verhältnissen mit einander.

13. Calciumammoniumkobaltcyanid.

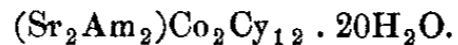


Aus einer gemischten Lösung von Calciumkobaltcyanid und Ammoniumkobaltcyanid schießt die Verbindung zuerst an.

14. Calciumkaliumkobaltcyanid. $(Ca_2K_2)Co_2Cy_{12} \cdot 18H_2O$.

Aus dem Gemisch der Lösungen von Kaliumkobaltcyanid und Calciumkobaltcyanid krystallisiren zuerst eine gewisse Menge der Kaliumverbindung. Die Mutterlaugen enthalten Calciumkaliumkobaltcyanid, welches in prachtvollen Krystallen daraus anschießt.

15. Strontiumammoniumkobaltcyanid.

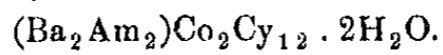


Von der Bildung und der Art des Krystallisirens gilt dasselbe wie vom Calcium-Ammoniumkobaltcyanid.

16. Strontiumkaliumkobaltcyanid. $(\text{Sr}_2\text{K}_2)\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Wie bei der Darstellung des Calciumkaliumkobaltcyanides krystallisirt aus der gemischten Lösung der beiden Doppelcyanüre zuerst eine gewisse Menge Kaliumkobaltcyanid und hierauf erst die gesuchte Verbindung.

17. Baryumammoniumkobaltcyanid.



Dieses Salz krystallisirt aus der gemischten Lösung zuerst. Die Krystalle sind von ausgesuchter Schönheit.

18. Baryumkaliumkobaltcyanid. $(\text{Ba}_2\text{K}_2)\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Der grösste Theil dieser Verbindung bleibt in der Mutterlauge, wenn man eine Lösung von Baryumkobaltcyanid und Kaliumkobaltcyanid zusammenkrystallisiren lässt.

Sie steht an Schönheit der vorigen kaum nach.

19. Baryumlithiumkobaltcyanid. $(\text{Ba}_2\text{Li}_2)\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

Diese sehr wasserreiche Verbindung ist die löslichste der Reihe und krystallisirt erst bei sehr langem Stehen aus der Mutterlauge.

20. Toluylphenylammoniumkobaltcyanid.

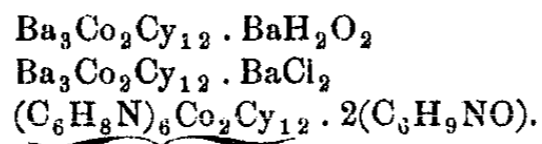
Baryumkobaltcyanid wurde im Wasser gelöst, und die Hälfte der Lösung mit schwefelsaurem Anilin, die andere Hälfte mit schwefelsaurem Toluidin zersetzt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeiten gaben vermischt und eingedunstet, grosse zu Drusen verwachsene beryllartig gefärbte leicht verwitternde Krystalle von der Formel $[(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_4(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_2]\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IV.

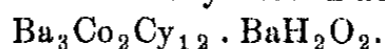
Als ich die Verhältnisse des Baryumkobaltcyanides näher untersuchte, bin ich auf zwei Verbindungen aufmerksam geworden, die dasselbe mit Barythydrat und mit Chlorbaryum zu bilden im Stande ist, und denen gleichfalls diese grosse Krystallisationsfähigkeit inne wohnt, wie den bisher beschriebenen Salzen.

Eine ganz analoge Verbindung ferner liefert das Phenylammoniumkobaltcyanid, welches die Fähigkeit hat, sich mit weiteren zwei Molecülen Phenylammoniumoxydhydrat zu vereinigen.

Es ergeben sich darnach folgende Formeln:



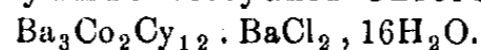
21. Baryumkobaltcyanid-Barythydrat.



Ueberlässt man eine mit einer klaren Lösung von Aetzbaryt im Ueberschusse versetzte Lösung von Baryumkobaltcyanid dem Verdunsten unter der Luftpumpe, so bilden sich grosse schwach-gelblich gefärbte Krystalle dieses Salzes.

Dasselbe ist ziemlich unbeständig, und kann nicht ohne theilweise Zersetzung unkrystallisirt werden. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, und durch directe Behandlung mit kohlensaurem Gas scheidet sich die eine der ursprünglichen Verbindungen, das Baryumkobaltcyanid rein ab.

22. Baryumkobaltcyanid-Chlorbaryum.



Das blosse Krystallisirenlassen einer gemischten Lösung von Baryumkobaltcyanid genügt, um diese Verbindung zu erzeugen, die ziemlich schwer löslich ist, und zuerst anschießt, während der Ueberschuss des einen oder des anderen der angewandten Salze in der Mutterlauge bleibt.

Die Verbindung ist nicht so unbeständig wie jene mit Barythydrat und lässt sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen; sie bildet meistens Platten oder Tafeln *).

23. Phenylammoniumkobaltcyanid-Phenylammoniumoxydhydrat.

Eine Lösung von Phenylammoniumkobaltcyanid ist im Stande beträchtliche Mengen von Anilin aufzunehmen. Sättiget man auf diese Weise die Lösung des ersteren Salzes in der Wärme mit Anilin, lässt sie dann abkühlen, so trübt sie sich milchig und das überschüssig aufgenommene Anilin scheidet sich wieder ab, die klare Flüssigkeit, nunmehr unter die Luftpumpe gebracht, gibt eine schwach gefärbte Krystallisation voluminöser verwachsener Prismen, denen ein schwacher Anilingeruch anhaftet. Auch diese Verbindung ist ziemlich zersetzlich, und schon durch anhaltendes Kochen kann die aufgenommene Anilinmenge wieder ausgetrieben werden.

Die wässrige Lösung derselben theilt mit den Lösungen des früher beschriebenen Phenylammoniumkobaltcyanides, sowie des Toluylammoniumkobaltcyanides die Eigenschaft eine saure Reaction zu besitzen.

Ihre Formel ist $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})$.

*) Zur Bestimmung des Chlors neben dem Kobaltidcyan, wurde das letztere zuerst mit Kupferacetat entfernt und aus dem Filtrat das erstere mit Silbernitrat gefällt.

197. Jul. Thomsen: Darstellung und Eigenschaften des Chloralhydrats.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen.)

Die Darstellung des Chloralhydrats aus dem Chloral ist zeitraubend und nicht sehr ergiebig. Zweckmässiger geschieht die Darstellung folgendermaassen:

Auf bekannte Weise zersetzt man völlig wasserfreien Alkohol mit trockenem Chlor, indem man, nachdem die erste kräftigere Reaction beendet ist, die fernere Einwirkung durch Wärme unterstützt. Am zweckmässigsten ist es, den Alkohol in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr anzubringen. Die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit sich gelb färbt und das Chlor nicht mehr absorbirt wird. Man unterbricht dann den Chlorstrom und lässt die Flüssigkeit längere Zeit im Apparate sieden, um den grössten Theil des gebildeten Chlorwasserstoffs auszutreiben. Die Flüssigkeit wird alsdann mit kohlensaurem Kalk gesättigt, bis eine in Wasser gelöste Probe nicht mehr sauer reagirt. Die neutralisirte Flüssigkeit wird in eine Retorte gebracht, mit etwas Chlorcalcium versetzt und dann einer fractionirten Destillation unterworfen, indem man das Destillat, das gewaschen bei 110° bis 115° übergeht, für sich aufhebt. Der mehr flüchtige Theil wird wieder in die Retorte gebracht und nochmals rectificirt. Das Destillat ist Chloralhydrat mit einem kleinen Ueberschuss von Wasser, welches aber durch nochmalige Destillation über Chlorcalcium beseitigt wird.

Der Siedepunkt des Chloralhydrats ist 115° bei 755^{mm} Druck. Lässt man das geschmolzene Chloralhydrat sich abkühlen, so fängt die Krystallisation bei etwa 35° an; es steigt aber dann bald die Temperatur bis auf $40^{\circ},2$, auf welchem Punkt sie constant wird, bis die ganze Masse erstarrt ist. Der Erstarrungspunkt des Chloralhydrats ist demnach $40^{\circ},2$. Durch Gegenwart von Wasser fällt der Erstarrungspunkt ziemlich rasch; bei 114° destillirendes, etwas Wasser enthaltendes Chloralhydrat erstarrt bei 38° , und ein bei 112° destillirtes Product erstarrt erst bei 34° .

Wenn man, bevor die Krystallisation beendet ist, den noch flüssigen Theil aus dem Gefässe herausgiesst, erhält man dieses gefüllt mit zolllangen Nadeln von reinem Chloralhydrat.

Die Ausbeute nach dieser Methode ist 135—140 Proc. vom Gewichte des Alkohols und der Verbrauch an Chlor das 4—5fache des Alkohols.

October 1869.

198. Jul. Thomsen: Darstellung der Selensäure und der selenigen Säure.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium in Kopenhagen.)

Um diese Säuren in reinem Zustande darzustellen, verfähre ich in folgender Weise: Selen wird in concentrirter Salpetersäure gelöst und die gebildete Lösung bis zur Trockne eingedampft; man erwärmt den Rückstand bis zur beginnenden Sublimation der selenigen Säure, um den Ueberschuss von Salpetersäure zu verdampfen, und löst dann den Rückstand in Wasser auf. Die gebildete Lösung, welche ausser seleniger Säure auch Selensäure und Schwefelsäure enthalten kann, wird mit Barytwasser gefällt, um die Schwefelsäure und Selensäure von der selenigen Säure zu trennen. Da der selenigsaure Baryt sehr leicht löslich ist in einem Ueberschuss von seleniger Säure, lässt sich die Trennung dieser Säure von der Selensäure und Schwefelsäure dadurch vollständig erreichen, dass man so lange Barytwasser hinzusetzt, bis eine filtrirte Probe der Lösung keinen bleibenden Niederschlag mit einigen Tropfen Barytwasser giebt. Die filtrirte Flüssigkeit wird alsdann bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand sublimirt; es ist die so erhaltene selenige Säure völlig frei von Selensäure und Schwefelsäure und weit mehr luftbeständig als die auf gewöhnliche Weise dargestellte Säure.

Um reine Selensäure darzustellen, wird die so erhaltene selenige Säure in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt oder mit kohlsaurem Silberoxyd gesättigt. Das in Wasser fast ganz unlösliche selenigsaure Silberoxyd wird mit Wasser und Brom geschüttelt, indem man anfangs Brom, später aber Bromwasser hinzusetzt, bis die Lösung eine schwach orange Farbe zeigt, welche von einem schwachen Ueberschuss von Brom herrührt. Man trennt alsdann die Lösung von dem ausgeschiedenen Bromsilber durch Filtriren und dampft die Lösung bis zur gewünschten Concentration ein. Die so erhaltene Lösung von Selensäure ist ganz frei von Schwefelsäure und seleniger Säure.

October 1869.

199. L. Henry: Ueber Anissäure-Derivate
wird demnächst erscheinen.

200. L. Henry: Eine einfache Methode, aus Quecksilberjodür das Jod wiederzugewinnen.

Diese Methode beruht auf der leichten Zersetzbarkeit des Quecksilberjodürs durch gewisse Metalle, wie z. B. Eisen und Zink. Man mischt Quecksilberjodür mit granulirtem Zink oder Eisenfeilspänen und digerirt das Gemisch einige Zeit in Wasser; die Reaction beginnt schon in der Kälte; das Gemenge erhitzt sich, namentlich wenn man Eisen angewandt hat, beträchtlich; die Mischung wird grün, dann allmählich schwarz und die Zersetzung ist schnell beendet, wenn man erhitzt. Das Quecksilber wird gänzlich ausgetrieben und man erhält ein lösliches Jodür von Zink oder von Eisen, Man filtrirt dann die Lösung und schlägt daraus das Jod durch schweflige Säure nieder u. s. w. — es folgen die gewöhnlichen Operationen.

Man erhält das Quecksilberjodür bekanntlich als Nebenproduct bei verschiedenen Operationen in der organischen Chemie; man bekommt es namentlich und in grosser Menge bei der Bereitung von Jodcyan durch Zerlegung von Cyanquecksilber mittelst Jod bei Gegenwart von Aether, bei der Bereitung von Allyl $\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}$; und durch Zersetzung der Verbindung C_3H_5JHg in der Wärme u. s. w.

Dieser Rückstand enthält eine grosse Menge des anfänglich angewandten Jods; er enthält thatsächlich 55,94 Proc. seines Gewichts an Jod.

Die grosse Beständigkeit des Quecksilberjodürs und die Widerstandskraft, die es der Einwirkung der kautischen Alkalien der Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. entgegensetzt, ist bekannt.

Da es keine unbrauchbaren Einzelheiten in der Chemie giebt, so hielt ich es nicht für unnütz, dieses einfache und schnelle Verfahren bekannt zu machen, dessen ich mich seit einiger Zeit bedient habe, um das Jod aus diesem Körper zu gewinnen, von dem ich grosse Quantitäten besitze.

201. L. Henry und B. Radziszewski: Ueber Parachlortoluidin.

Unsere vorläufige Mittheilung über Parachlortoluidin, welche in der Juni-Nummer der Berichte dieses Jahres Seite 308 aufgenommen ist, enthält einen Irrthum, den wir selbst gegenwärtig berichtigen wollen. Dieser Irrthum bezieht sich auf die physikalischen Eigenschaften jenes Körpers.

Das Parachlortoluidin, das wir hier in Kürze beschreiben

wollen, stellt thatsächlich einen festen, weissen, harten und spröden Körper vor; dies ist der Zustand, in den die Verbindung nach einiger Zeit geräth; sie schmilzt bei 85° und wird bei 80° wieder fest; sie siedet ohne Zersetzung bei 243° und krystallisirt nach dem Schmelzen in schönen, kleinen, seideglänzenden Nadeln.

November 1869.

202. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe.

In einer der Gesellschaft am Schlusse des Sommersemesters vorgelegten Fortsetzung*) meiner Studien über die Senföle habe ich erwähnt, dass mich die Untersuchung der Einwirkung des Jod auf das Diphenylsulfocarbamid zu einer einfacheren Auffassung des von den HH. Merz und Weith**) entdeckten sogenannten Tricarbohexanilids geführt habe. Zu dieser Auffassung, welche das Tricarbohexanilid als triphenylirtes Guanidin bezeichnet, bekennen sich nunmehr auch die HH. Merz und Weith***), wie ich aus einer seit Veröffentlichung meiner Arbeit erschienenen Abhandlung über diesen Gegenstand ersehe, so dass die Frage über die Natur des in Rede stehenden Körpers zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt ist.

Die elegante Methode für die Darstellung der substituirten Guanidine, zu welcher die Erkenntniss der wahren Natur des obengenannten Körpers mich alsbald geführt hat, und welche einfach darin besteht, die Entschwefelung eines Harnstoffs in Gegenwart eines Ammoniaks vorzunehmen, ist Veranlassung gewesen, eine ganze Reihe von Körpern darzustellen, welche der Guanidingruppe angehören. Ueber diese Körper, welche sich zumal von dem Anilin und seinen Homologen ableiten, habe ich der Gesellschaft theilweise wenigstens berichtet†). Es schien indessen von Interesse, auch die geschwefelten Harnstoffabkömmlinge der gewöhnlichen Alkohole mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und ich habe deshalb die Entschwefelungsproducte der methylirten und äthylirten Sulfoharnstoffe studirt, deren Darstellung und Eigenschaften in einer früheren Abhandlung beschrieben sind††). Diese Studien haben zu mehrfachen neuen Ergebnissen geführt, von denen ich der Gesellschaft schon heute einige vorlegen will.

Entschwefelung der Aethylsulfoharnstoffe.

Ich habe sowohl die Entschwefelungsproducte des monoäthylirten als auch des diäthylirten Sulfoharnstoffs untersucht. Weil das Verhalten des letzteren das einfachere ist, will ich es zuerst beschreiben.

*) Hofmann, Berichte 1869, S. 452.

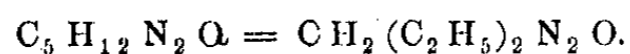
**) Merz und Weith, Zeitschrift f. Chemie, N. F., IV., S. 519 — 609.

***) Merz und Weith, Zeitschrift f. Chemie, N. F., V., S. 583.

†) Hofmann, Berichte 1869, S. 452.

††) Hofmann, Berichte 1868, S. 25.

Entschweflungsproducte des Diäthylsulfoharnstoffs. Dieser Harnstoff, den man mit grosser Leichtigkeit durch die Einwirkung von Aethylamin auf Aethylsenföl erhält, entschwefelt sich nur langsam. Bleioxyd ist ohne Wirkung auf die Lösung des Körpers in Wasser oder Alkohol, selbst bei der Siedehitze. Frischgefälltes Quecksilberoxyd entfernt den Schwefel aus der siedenden Flüssigkeit. Wird die von dem Quecksilbersulfid abfiltrirte vollkommen neutrale Lösung verdampft, so bleibt ein kaum gefärbter Syrup zurück, der nach kurzer Frist krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So gereinigt, stellten sie lange, farblose, biegsame Nadeln dar, mit allen Eigenschaften, welche Hr. Wurtz dem Diäthylharnstoff zuschreibt. Der Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden; der Schmelzpunkt des aus Cyansäure-Aether und Aethylamin dargestellten Körpers ist zu 106° angegeben worden. Zum Ueberfluss wurde noch die Verbrennung ausgeführt; ihr Ergebniss entsprach genau der Formel:

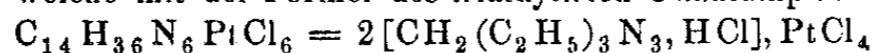


Die Reaction war also in der Aethylreihe genau so verlaufen, wie ich sie vor vielen Jahren für die diphenylirte Verbindung angegeben habe: dem Schwefel war Sauerstoff substituirt worden.

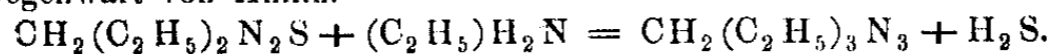
Entschwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Aethylamin. Der Versuch hat genau zu dem Ergebniss geführt, welches die Theorie im Voraus bezeichnete. Die Entschwefelung wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung mittelst Quecksilberoxyds bewerkstelligt. Nach dem Abdestilliren des überschüssig angewendeten Aethylamins und Abfiltriren des Quecksilbersulfids bleibt eine stark alkalische Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen an der Luft durch Kohlensäure-Anziehung krystallinisch erstarrt.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, lieferte der alkalische Rückstand ein schön krystallisirtes Platinsalz; ebenso mit Goldchlorid ein Goldsalz.

Das in Platten krystallisirende, in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, bei 100° getrocknete Platinsalz, gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel des triäthylirten Guanidinplatinchlorids



übereinstimmen. Die Reaction war also in demselben Sinne verlaufen, wie die Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs in der Gegenwart von Anilin.



Das triäthylirte Guanidin, welches sich auf dem angegebenen Wege bildet, hat die grösste Aehnlichkeit mit dem äthylsubstituirtten Guanidin, welches ich vor mehreren Jahren*) bei der Behandlung des

*) Hofmann, R. Soc. Proc. XI. 281.

cyanursäuren Aethyläthers mit Natriumäthylat erhalten habe, ebenso mit dem Körper, welchen man, wie ich vor Kurzem gefunden habe, durch die Einwirkung des Aethylamins auf Chlorpikrin gewinnt.

Ich nehme aber gleichwohl im Augenblick Anstand, die drei in so verschiedenen Reactionen entstandenen Körper für identisch zu erklären, da ich beabsichtige, auf diese Frage zurückzukommen.

Entschwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak. Nach dem einfachen Erfolge des im vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Versuches durfte bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Diäthylsulfoharnstoff die Bildung eines diäthylirten Guanidins erwartet werden. Die Reaction verläuft aber nicht ganz so einfach. Es stellen sich hier, offenbar in Folge der Einwirkung des Ammoniaks auf den diäthylirten Sulfoharnstoff, secundäre Umsetzungen ein, welche die in diesem Prozesse auftretenden Erscheinungen trüben. Noch ist es mir nicht gelungen, die verschiedenen, neben einander sich vollendenden Umbildungen mit befriedigender Schärfe zu entwirren.

Entschwefelung des Monoäthylsulfoharnstoffs. Der Monoäthylsulfoharnstoff entsteht mit grosser Leichtigkeit bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf Aethylsenföl. Die Flüssigkeit erwärmt sich beim Zusammentreffen der beiden Componenten. Wenn der Geruch nach Aethylsenföl verschwunden ist, so wird die Flüssigkeit verdampft. Der Sulfoharnstoff bleibt als krystallinische Masse, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen, ziemlich löslichen Nadeln erhalten wird. Diese Nadeln schmelzen bei 106° *)

Der Monoäthylsulfoharnstoff wird ebenso leicht in wässriger als alkoholischer Lösung, sowohl durch Bleioxyd, als auch durch Quecksilberoxyd entschwefelt. Verdampft man die schwefelfreie Lösung auf dem Wasserbade, so bleibt eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche nach einiger Zeit zu einem Haufwerk weisser verfilzter Krystalle von stark alkalischer Reaction erstarrt.

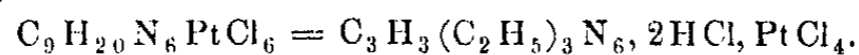
Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der alkalisch reagirende Körper nicht das directe, aus der Entschwefelung hervorgehende Product ist. Zum Oefteren zeigt die Flüssigkeit, zumal wenn sie verdünnt ist, unmittelbar nach dem Entschwefeln entweder gar keine oder eine nur äusserst schwache alkalische Reaction. Nach dem Abdampfen zur Trockne, namentlich nach längerem Verweilen des rückständigen Syrups auf dem Wasserbade macht sich die Alkalinität in ihrer vollen Intensität geltend. Die weissen Krystalle, obschon sehr

*) Vor dem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt dieser Körper schon unter 100° . Unvollkommener Reinheit schreibe ich es zu, dass ich den Schmelzpunkt des Monoäthylsulfoharnstoffs früher, als mir eine äusserst geringe Menge dieses Körpers zur Verfügung stand, zu 87° angegeben habe.

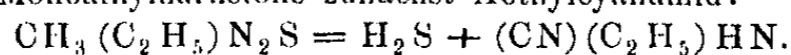
löslich, lassen sich sowohl aus Wasser als aus Alkohol umkrystallisieren.

Die kalte Lösung derselben in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, lieferte auf Zusatz von Platinchlorid ein wawellitartig krystallisirendes Platinsalz. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol; es lässt sich aus Wasser umkrystallisieren, aber nicht, ohne eine theilweise Zersetzung zu erleiden. Gewöhnlich sind dem umkrystallisirten Salze schon kleine Octaëder von Platinsalmiak beigemischt.

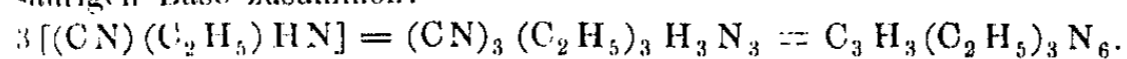
Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führt zu der Formel:



Die Bildung der in diesem Platinsalze vorhandenen Base erklärt sich ohne Schwierigkeit. Ohne Zweifel entsteht durch Entschwefelung des Monoäthylharnstoffs zunächst Aethylcyanamid:



Drei Molecule Aethylcyanamid treten alsdann zu der neuen zweisäurigen Base zusammen:

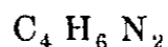


Der Körper kann, dem Melamin an die Seite gestellt, als ein triäthylirtes Melamin aufgefasst werden.



Der monoäthylirte Sulfoharnstoff verhält sich also bei der Entschwefelung wesentlich anders als der diäthylirte. Während letzterer äthylirten Harnstoff liefert, indem Sauerstoff gegen Schwefel umgetauscht wird, spaltet sich von dem ersteren 1 Mol. Schwefelwasserstoff ab, indem eine Cyanverbindung entsteht. Der monoäthylirte verhält sich also wie der monoallylirte Harnstoff, das Thiosinnamin, welches wie aus Hrn. Will's schönen Untersuchungen*), die mir bei dieser Arbeit gar oft als Anhaltspunkt gedient haben, bekannt ist, unter Schwefelwasserstoffaustritt, in Sinnamin übergeht.

Bei der Atomgewichtsbestimmung des Sinnamins hatten sich Schwierigkeiten ergeben, und Will hat deshalb, indem er der von ihm beobachteten Reaction den einfachsten Ausdruck lieh, das Sinnamin mit der Formel



als Cyanallylamin angesprochen. Die oben mitgetheilten Beobachtungen lassen indessen auch das Sinnamin als ein höher gegliedertes Polyamin erscheinen. Einige Versuche, welche ich über die Entschwefelung des Thiosinnamins angestellt habe, die aber noch nicht abgeschlossen

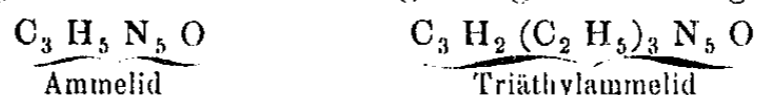
*) Will, Ann. Chem. Pharm., II. 1.

sind, machen es wahrscheinlich, dass das Synammin in der That als ein triäthylirtes Melamin aufzufassen ist.

Ich habe bereits angeführt, dass sich das triäthylirte Melamin mit Leichtigkeit zerlegt. Längere Berührung mit kalter Chlorwasserstoffsäure, kurzes Aufsieden mit derselben ist hinreichend, um eine vollständige Umbildung des Körpers zu bedingen. Die Lösung enthält nunmehr reichliche Mengen Salmiak und das Chlorhydrat einer neuen Base, welche ein von dem des triäthylirten Melamins ganz verschiedenes Platinsalz bildet. Um das Ammoniak zu entfernen, wurde die Flüssigkeit, mit Natronlauge übersättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des Aethers hinterblieb ein Syrup, welcher, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ein in prachtvollen vierseitigen Prismen krystallisirendes, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliches Platinsalz lieferte. Die Zusammensetzung dieses Salzes, welches eine Temperatur von 100° ohne Zersetzung verträgt, wird durch die Formel

$$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{PtCl}_6 = 2[\text{C}_3\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_5\text{O}, \text{HCl}], \text{PtCl}_4$$
 ausgedrückt. Die Bildung der in ihm enthaltenen Base ist mithin in der einfachen Gleichung

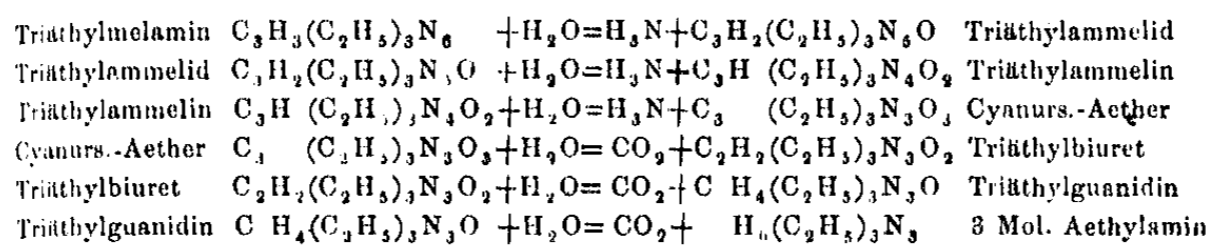
$$\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_5\text{O} + \text{H}_3\text{N}$$
 gegeben, und der sauerstoffhaltige Körper, der hier entstanden ist, lässt sich als triäthylirtes Ammelid auffassen, wenn man für diese Verbindung die von Gerhardt vorgeschlagene Formel gelten lässt:



Es verdient jedoch daran erinnert zu werden, dass die Gerhardt'sche Formel, welche jedenfalls eine theoretische Wahrscheinlichkeit für sich hat, mit den von Liebig ermittelten Zahlen nicht übereinstimmt. Vielleicht giebt die Entdeckung der triäthylirten Verbindung Veranlassung, die noch immer offene Frage zum Abschluss zu bringen.

Durch Behandlung mit Basen und Säuren erleidet das triäthylirte Ammelid weitere Veränderungen. Gerne hätte ich diese verführerischen Metamorphosen weiter verfolgt, allein die Nothwendigkeit, neues Material zu beschaffen, hat mich vor der Hand gezwungen, auf diese angenehme Beschäftigung zu verzichten. Es sei mir indessen gestattet, schon heute kurz anzudeuten, in welcher Weise die weitere Umbildung des Triäthylammelids aller Wahrscheinlichkeit nach verlaufen wird. Man kann kaum bezweifeln, dass auch das Triäthylammelid von neuem 1 Wassermolecul fixiren wird, um unter Ammoniakabspaltung in Triäthylammelin überzugehen, welches sich schliesslich unter ähnlichen Umbildungserscheinungen in Cyanursäure-Aethyläther verwandeln wird, dessen Abbau bis zu den letzten Spaltungsproducten Aethylamin und Kohlensäure bekannt ist.

Die Reihe der Metamorphosen, welche das Triäthylmelamin, genau entsprechend dem normalen Melamin, in vollendeter Symmetrie durchlaufen wird, ist in folgenden Gleichungen gegeben:



Der einzige noch hypothetische Körper, welcher in diesem Diagramm figurirt, ist in der That das triäthylirte Ammelin, auf dessen Entdeckung ich bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen mit Sicherheit rechne.

Ich habe in der Hoffnung, Monoäthylguanidin zu erhalten, den Monoäthylharnstoff in Gegenwart von Ammoniak entschweifelt. Das Ergebniss des Versuchs hat indessen meinen Erwartungen nicht entsprochen; es entsteht auch in diesem Falle Triäthylmelamin.

Entschwefelung des normalen Sulfoharnstoffs.

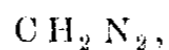
Angesichts des eigenthümlichen Verhaltens des Monoäthylsulfoharnstoffs unter dem Einfluss entschweifelnder Agentien, schien es von Interesse, auch den normalen Sulfoharnstoff, welcher Anfangs dieses Jahres von Hrn. E. Reynolds*) entdeckt worden ist, mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Hr. Reynolds giebt an, durch Entschwefelung seines Sulfoharnstoffs mit Silberoxyd den gewöhnlichen sauerstoffhaltigen Harnstoff erhalten zu haben, allein er begnügt sich, diese Behauptung auf einige qualitative Reactionen zu stützen, die, wie er sie beschreibt, allerdings mit denen des Harnstoffs *par excellence* zusammenfallen. Der Körper, der sich durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs erzeugt, ist gleichwohl kein Harnstoff. Ich habe den Versuch mit Silberoxyd, den Hr. Reynolds beschreibt, genau in derselben Weise wiederholt, ich habe den Sulfoharnstoff mit Bleioxyd und mit Quecksilberoxyd entschweifelt, allein niemals bin ich im Stande gewesen, auch nur eine Spur von Harnstoff nachzuweisen.

Wird die Lösung des Sulfoharnstoffs mit Silber-, Blei- oder Quecksilberoxyd bis zur völligen Entschwefelung im Wasserbade digerirt und die von den Metallsulfiden abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt, so schießen beim Erkalten blendend weisse Prismen oder vierseitige Tafeln an, welche man durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser im Zustande vollkommener Reinheit erhält. Die Lösung dieser Krystalle giebt allerdings mit salpetersaurem Quecksilber

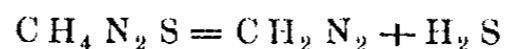
*) E. Reynolds, Chem. Soc. J. XXII, p. 1.

eine weisse Fällung, die von Kochsalzlösung gelöst wird; allein die Krystalle unterscheiden sich in vielen Beziehungen vom Harnstoff.

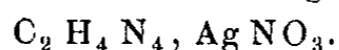
Die Analyse derselben führte zu der Formel des Cyanamids



auf die ich nach dem Verhalten, welches der monoäthylirte Sulfoharnstoff gezeigt hatte, in der That vorbereitet war. Es hatte sich also von dem Molecule des Sulfoharnstoffs einfach 1 Mol. Schwefelwasserstoff abgespalten.



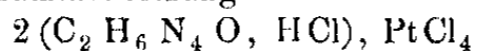
Allein die erhaltenen Krystalle waren kein Cyanamid, von dem sie sich alsbald durch ihre geringe Löslichkeit unterschieden. Sie waren aber auch kein Cyanuramid oder Melamin, wie man nach den bei der Untersuchung des monoäthylirten Sulfoharnstoffs gewonnenen Resultate wohl hätte erwarten können. Das Melamin ist viel weniger löslich als die bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs auftretenden Krystalle. Allein es ist noch ein zwischen dem Cyanamid und dem Melamin in der Mitte stehender Körper, das Dicyandiamid, bekannt, welches ursprünglich von Hrn. Strecker beobachtet, später von Hrn. J. Haag*) eingehender studirt worden ist. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften der von mir erhaltenen Krystalle mit denen des Dicyandiamids, wie sie Hr. Haag beschreibt, lässt keinen Zweifel, dass das krystallinische Entschwefelungsproduct des Sulfoharnstoffs in der That aus Dicyandiamid besteht. Schon die Schmelzpunktbestimmung und die Analyse einer schön krystallisirten Silberverbindung lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel. Nach Haag's Angabe schmilzt das Dicyandiamid bei 205° ; die aus dem Sulfoharnstoff dargestellte Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 204° . Mit salpetersaurem Silber bildet das Dicyandiamid eine in langen Nadeln krystallisirende, in heissem Wasser leicht, in Salpetersäure schwer lösliche Verbindung von der Formel



Eine Verbindung von genau denselben Eigenschaften und genau derselben Zusammensetzung bildet auch das Entschwefelungsproduct des Sulfoharnstoffs. Die Analyse wurde sowohl mit dem durch Quecksilberoxyd als auch mit einer durch Silberoxyd erhaltenen Verbindung angestellt. Schliesslich ist auch noch die merkwürdige von Haag beschriebene Umbildung des Dicyandiamids unter dem Einflusse von Säuren an den aus dem Sulfoharnstoff erhaltenen Krystallen beobachtet worden. Eine Lösung dieser Krystalle in Chlorwasserstoffsäure lieferte beim Abdampfen grosse Tafeln von chlorwasserstoffsäurem Dicyandiamidin, aus welchem auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung sich ein krystallinisches Platinsalz ausschied. Aus sie-

*) Haag, Ann. Chem. Pharm. CXXII. S. 22.

dendem Wasser krystallisirt dieses Salz in büschelförmig vereinigten Nadeln von der Zusammensetzung



Die angeführten Beobachtungen dürften hinreichen, den aus dem normalen Sulfoharstoff durch Entschwefelung erhaltenen Körper mit dem aus dem Cyanamid durch Polymerisation entstandenen Dicyandiamid zu identificiren.

Nachdem ich gefunden hatte, dass sich der Monoäthylharnstoff auch bei Gegenwart von Ammoniak in Triäthylamin verwandelt, war nur geringe Aussicht vorhanden, dass der normale Schwefelharnstoff, wie ich früher gehofft hatte, bei der Entschwefelung im Beisein von Ammoniak in Guanidin übergehen werde. Ich habe den Versuch gleichwohl angestellt, indessen in der That nichts anderes als Dicyandiamid erhalten, welches durch eine Vergleichung der Eigenschaften und durch eine Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Untersuchung der Producte, welche sich bei der Entschwefelung des normalen Sulfoharstoffs in Gegenwart von substituirtten Ammoniaken bilden, noch nicht zu einem endgültigen Abschluss gekommen ist.

Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche bin ich von den HHr. R. Bensemann und Fr. Hobrecker mit ebenso grossem Eifer als Geschick unterstützt worden.

Correspondenzen.

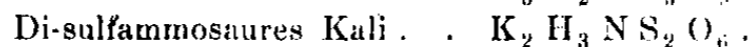
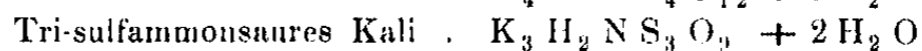
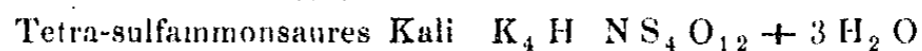
203. Die Chemie auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck.

(Fortsetzung.)

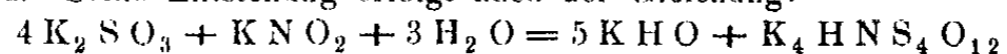
Die Berichterstattung über die Thätigkeit einer Wanderversammlung hat mancherlei Schwierigkeiten und bietet stets eine gewisse Gefahr. Wer auf derartigen Versammlungen etwas Neues vorbringt, hat gewöhnlich eine schriftliche Mittheilung bereits irgend einer Zeitschrift eingesandt, oder thut dies wenigstens so bald als möglich. Bis dann der Berichterstatter von seiner Wanderung heimgekehrt ist und seinen Bericht zum Druck gebracht hat, ist unvermeidlich schon Manches auf anderem Wege dem gröfseren Publikum bekannt geworden.

In der zweiten Sectionssitzung, welche Dienstag den 21. Sept. unter dem Vorsitz von Hrn. Prof. Kekulé stattfand, brachte zunächst Hr. Prof. Claus ausnehmend interessante Mittheilungen über

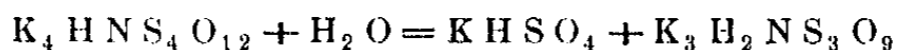
die sogenannten Schwefelstickstoffkörper über jene merkwürdigen Verbindungen, die Hr. Fremy vor langer Zeit dargestellt und als Corps sulfazotés beschrieben hatte und die auffallender Weise seitdem nicht wieder bearbeitet worden sind. Hr. Prof. Claus hat, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. S. Koch, den Gegenstand wieder aufgenommen und bis jetzt wesentlich die Salze von drei Schwefelstickstoffsäuren näher untersucht:



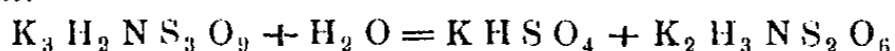
Das erstere Salz wird im reinen Zustande nur erhalten, wenn ein bedeutender Ueberschuss einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali vermischt wird. Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



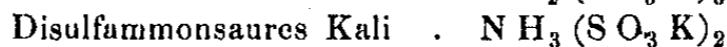
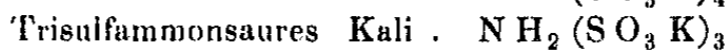
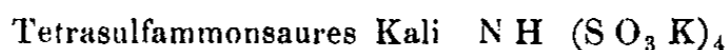
Es geht bei Einwirkung von Wasser in trisulfammonsaures Salz über:



aus welchem dann beim Kochen mit Wasser Disulfammonsaures Salz entsteht:



Gestützt auf die beobachteten Thatsachen und namentlich weil bei den erwähnten Umwandlungen die Gruppe $S O_3 K$ durch H ersetzt wird, während sie mit dem Wasserrest ($O H$) saures schwefelsaures Salz erzeugt, leitet Hr. Prof. Claus die sulfammonsauren Salze von dem fünfwerthigen Stickstoff ab und drückt sie durch folgende Formeln aus:



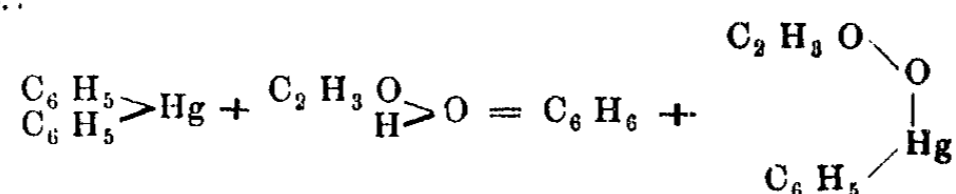
Ihr Berichterstatter hat zwar gegen diese Auffassung gewisse Bedenken, aber er hält es für ungeeignet, eine andere Interpretation hier beizufügen.

Hr. Prof. Claus erwähnt ausserdem noch einer anderen Gruppe von Schwefelstickstoffsäuren (Hrn. Fremy's Sulfazinsäure und Sulfazotinsäure?), deren Untersuchung noch nicht beendigt ist. Sie sind jedenfalls von den Sulfammonsäuren wesentlich verschieden, können successive aus einander dargestellt werden und scheinen als letztes Umwandlungsproduct die wahre Sulfaminsäure zu liefern.

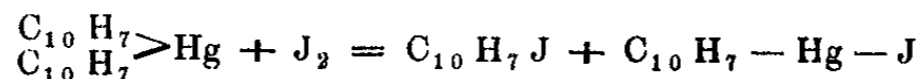
Eine Mittheilung von Hrn. Dr. Petersen über Anthracen und daraus erzeugte Farbstoffe enthält nichts von wissenschaftlichem Interesse.

Hr. Dr. Otto bespricht verschiedene Reaktionen der von ihm entdeckten organischen Quecksilberverbindungen. Durch anorganische

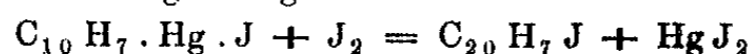
Säuren werden diese Verbindungen in anorganische Quecksilbersalze und die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe zerlegt. Organische Säuren dagegen z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Myristinsäure u. s. w. bilden, unter Abscheidung von nur einem Molekül des betreffenden Kohlenwasserstoffs, Salze organischer Quecksilberradikale, z. B.:



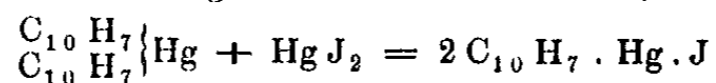
Die Haloide: Chlor, Brom und Jod wirken anfangs ähnlich wie diese organischen Säuren, z. B.:



bei weiterer Einwirkung des Haloids wird dann eine unorganische Quecksilberverbindung erzeugt:



Die zuerst gebildeten organischen Jodide oder Bromide können auch durch Einwirkung von Quecksilberjodid und resp. -bromid auf die Quecksilberverbindungen selbst erhalten werden; offenbar so:



Bei Anwendung von Quecksilbercyanid bilden sich entsprechende Cyanverbindungen. Schwefel erzeugt mit den Kohlenwasserstoffquecksilberderivaten Quecksilbersulfid und von den Kohlenwasserstoffen sich herleitende Sulfüre. Zink liefert Zinkamalgam neben zinkorganischen Verbindungen. — Auch die Quecksilberverbindungen der einatomigen Alkoholradikale, z. B. Methyl, zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten.

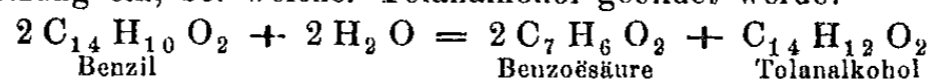
Den Schluss der Sitzung bildeten einige von Hrn. Prof. Böttger ausgeführte Versuche; „sie erfreuten sich“, wie das Tagblatt sagt, „des Beifalls der zahlreich versammelten Mitglieder.“ Das Wissenswertheste von diesen Versuchen ist Folgendes:

Wird zu Hrn. Graham's merkwürdigem Versuche ein langer Streifen von sehr dünnem Palladiumblech verwendet, so rollt sich derselbe fast momentan zusammen. Kehrt man den Strom um, so dreht er sich zunächst wieder auf und rollt sich bald nach der anderen Seite. — Wird mit sogenanntem Palladiumschwarz (auf galvanischem Wege) überzogenes Palladium mit Wasserstoff gesättigt, dann rasch abgetrocknet und mit Schiessbaumwolle umgeben, so erglüht nach wenig Augenblicken das Metall und bringt die Schiessbaumwolle zum Verpuffen. Ein derartiges mit Wasserstoff gesättigtes, durch Palladiumschwarz mattes Palladiumblech (nicht das blanke) entwickelt in Aether

reichlich Wasserstoff. Die Beobachtung, dass dieser Wasserstoff von dem Aether allmählig — durch Hydrogenisirung — aufgenommen werde, bedarf wohl weiterer Bestätigung, oder beruht vielleicht einfach auf Absorption. — Schliesslich wird das schon mehrfach producirte explosive Antimon nochmals vorgeführt und mephistophelische Dünste erfüllen den sich leerenden Raum.

Die dritte Sectionssitzung, Mittwoch den 22., war vom Wetter ausnehmend begünstigt; weit mehr als die vorige. Ein kalter Regen kam dem noch nicht erlahmten Wissensdrang zu Hilfe. Wohl hatten Manche verrätherische Pläne zu Excursionen in die reizende Umgebung geschmiedet; aber die Umgebung war heute nicht sichtbar; sie reizte Niemand; Alle waren froh das Nützliche mit dem Angenehmen verbinden und im trocknen Sitzungssaal einen Vormittag ausfüllen zu können. Die Sitzung bot übrigens des Interessanten so viel, dass sie Wetter und fehlgeschlagene Pläne vergessen liess.

Der Vorsitzende, Hr. Prof. Limpricht, theilt zunächst die Resultate einiger Versuche über Pyroschleimsäure mit, die in der Zwischenzeit in der Zeitschrift für Chemie (V., 599) veröffentlicht worden sind. Er sprach dann, unter Vorzeigung zahlreicher Präparate, von verschiedenen Körpern aus der Toluylengruppe, die in neuester Zeit theils von ihm selbst, theils von einzelnen seiner Schüler untersucht wurden. Er erwähnt, dass es zwei Modificationen des Toluylenalkohols gebe, von welchen die eine bei etwa 120° schmilzt und klinorhombisch krystallisirt, während die andere orthorhombische Tafeln mit Winkeln von 120° und 60° bildet und erst bei 132—133° schmilzt. Die erstere entsteht bei Zersetzung des essigsäuren Toluylenäthers mit Kali; die zweite bei Zersetzung des oxalsäuren Toluylenäthers, mit Ammoniak. Aus Bittermandelöl werde mit Natriumamalgam die klinorhombische, mit Zink und Salzsäure die orthorhombische Modification erhalten. Eine Umwandlung der einen Modification in die andere sei bis jetzt nicht gelungen. — Das Benzoin schmelze nicht, wie überall angegeben, bei 120° sondern erst bei 136°. Die Umwandlung in Benzilsäure vermittelst weingeistigen Kalis sei mit grossen Schwierigkeiten verknüpft; man erhalte häufig andere Producte, deren Untersuchung indess noch nicht vollendet sei. — Das Benzil verwandle sich mit weingeistigem Kali durch Wasseraufnahme direkt in Benzilsäure; häufig, und wie es scheine besonders bei Anwendung von sehr concentrirter Kalilösung, trete indess eine andere Zersetzung ein, bei welcher Tolanalkohol gebildet werde:



Der Tolanalkohol bilde schöne bei etwa 200° schmelzende Krystalle; ob aber die Verbindung den Namen Tolanalkohol wirklich verdiene, müsse noch ermittelt werden.

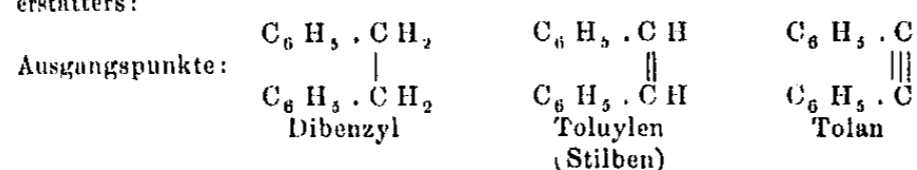
Die Angaben des Vortragenden über Benzilsäure sind zum grössten Theil durch No. 13 dieser Berichte bereits bekannt. Das über Oxytoliden Mitgetheilte ist inzwischen in der Zeitschrift für Chemie (V., 596) veröffentlicht worden; ebenso das über Thionessal, Tolallylsulfür, Lepiden und Oxylepiden bemerkte (ibid. 597.)

Die Strukturformeln, welche der Vortragende mittheilt, und namentlich die für die Benzilsäure vorgeschlagene Formel veranlassen eine Discussion, an der sich die HH. Kekulé, Gräbe, Lieben und Wislicenus beteiligten. Von den beiden Ersteren wird namentlich hervorgehoben, in allen Körpern der Benzoingruppe sei wohl eine eigenthümliche Bindung des Sauerstoffs anzuerkennen, so wie es die erste der zwei folgenden Formeln ausdrückt; der Benzilsäure selbst komme wohl die zweite Formel zu:

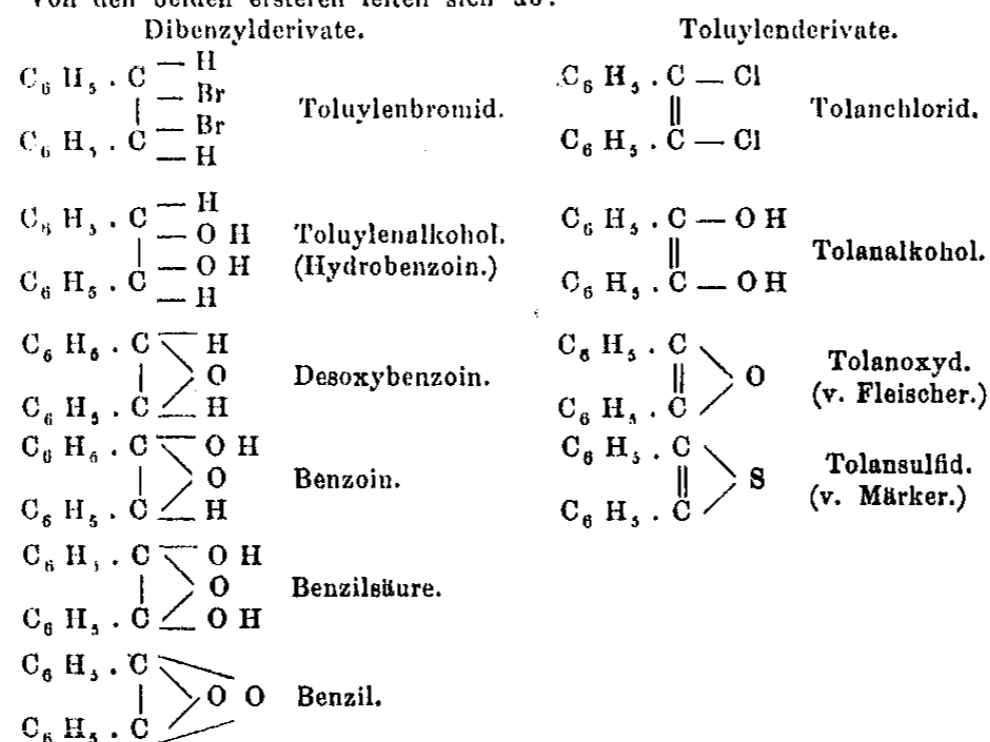


Die saure Natur der Benzilsäure könne bei dieser Auffassung nicht überraschen, denn der durch Metalle vertretene Wasserstoff sei, wenn auch nicht in derselben Weise, so doch ganz ähnlich gestellt, wie der vertretbare Wasserstoff der wahren Carbonsäuren*).

*) In dieser Auffassung hätte man, nach einem alten Notizblatte Ihres Berichterstatters:



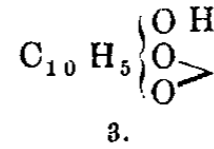
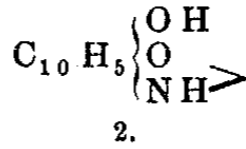
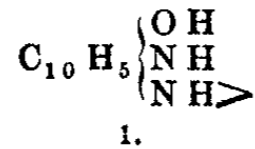
Von den beiden ersteren leiten sich ab:



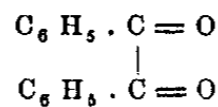
Die neuen Strukturformeln räumten jetzt wieder der unterhaltenden Chemie das Feld. Hr. Prof. Böttger zeigt, wie man mittelst Platinchlorid und Lavendelöl Porzellan oder Glas mit einer dünnen, spiegelnden Platinschicht überziehen kann, und wie sich durch Salzsäure und einen Zinkstab das Platin „blitzschnell“ wieder ablösen lässt. — Nachdem dann das bekannte Arzneiglas — bis zu $\frac{3}{4}$ mit Wasserstoff gefüllt — seine Töne von sich gegeben, wurde eine neue chemische Harmonika producirt, die Ihrem Berichterstatter bislang unbekannt geblieben war, die aber mit Chemie ebensowenig zu thun hat, wie alle übrigen tönenden Röhren. In eine etwa $1\frac{1}{2}$ Fuss lange, 2 Zoll weite Glasröhre wird ein Drahtnetz bis zu $\frac{1}{3}$ eingeschoben. Erhitzt man das Drahtnetz zum Glühen, indem man die Röhre senkrecht, mit der $\frac{1}{3}$ -Seite nach unten, über eine Gasflamme hält, so tönt die Röhre sobald man sie von der Flamme entfernt. Wird die Röhre umgekehrt mit der $\frac{2}{3}$ -Seite über die Flamme geschoben, so findet das Tönen direkt statt; entfernt man sie von der Flamme und dreht sie um, so tritt wieder der frühere Ton auf. — Es wird weiter berichtet, der sogenannte Ozonäther sei nichts anderes als wasserstoffsperoxydhaltiger Aether. Man erhalte ihn leicht, indem man Bariumsuperoxydhydrat mit Aether übergiesse und langsam Salzsäure zufließen lasse. Das Präparat lasse sich beliebig lange aufbewahren und sei ein zweckmässiges Reagens, indem es die geringsten Mengen freier Chromsäure direkt durch die bekannte intensiv blaue Färbung der Aetherschicht anzeige. — Eine schwarze Pharaoschlange (mit ätherischer Lösung von Damarharz getränkt) bildet den Schluss; aber trotz des mephistophelischen Geruches theilte Hr. Prof. Hlasiwetz Hr. Weselsky's Resultate „über einige Succinyl-derivate“ mit, die seitdem in No. 15 der „Berichte“ veröffentlicht worden sind.

Eine Mittheilung von Hrn. Dr. Gräbe betraf die Resultate einer in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Ludwig angestellten Untersuchung über Naphtalinderivate.

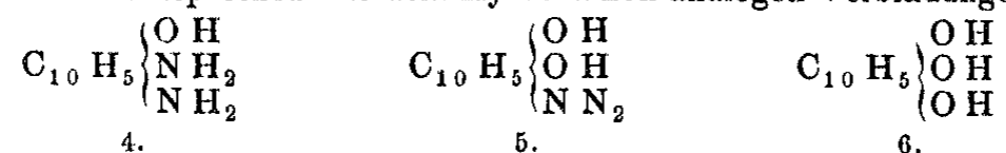
Dem Chinon analog sind folgende Körper:



Mit dem Toluylalkohol, einem aromatischen Glycol, könnte eine Substanz isomer sein, die die beiden OH an Einem C hätte; neben dem Desoxybenzoin, einem aromatischen Aethylenoxyd könnte ein entsprechender Aldehyd existiren; ebenso wäre eine mit Benzoin isomere Substanz denkbar, ein Acetonalkohol u. s. w. Hrn. Limpricht's Oxylepiden (von dem indess das betreffende Notizblatt noch nichts wusste), wäre vielleicht aufzufassen als:

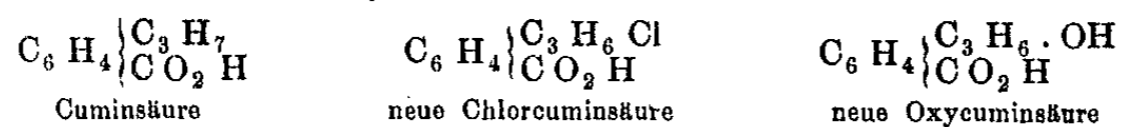


Diesen entsprechen die dem Hydrochinon analogen Verbindungen:



Bi-imidonaphtol (1) ist die von den HH. Martius und Griess aus Bi-amidonaphtol (4) durch Oxydation erhaltene Base; sie liefert bei Reduction wieder Bi-amidonaphtol. Durch weitere Oxydation entsteht aus Bi-imidonaphtol, wie schon die HH. Martius und Griess fanden, ein gefärbtes Produkt; es hat die Zusammensetzung 2 und steht demnach in der Mitte zwischen einem Chinon und einer Biimidoverbindung. Es liefert bei Reduktion die farblose Verbindung 5 (Amido-oxynaphtol oder Amido-dioxynaphtalin). Der zuletzt entstehende stickstofffreie Körper hat die Formel 3; er wird als Naphtalinsäure bezeichnet und liefert mit nascirenden Wasserstoff die Substanz 6 (Trioxynaphtalin), mit Zinkstaub dagegen Naphtalin.

Hr. Prof. Kekulé machte hierauf eine vorläufige Mittheilung über einige Versuche, die Hr. Dr. Czumpelik im Bonner Laboratorium angestellt hat. Die Theorie deutet in sehr naheliegender Weise die Existenz neuer Kategorien von Verbindungen aus der aromatischen Gruppe an. Es ist nämlich einleuchtend, dass dieselben Umwandlungen, die vom Toluol zum Benzylalkohol, zum Benzaldehyd und zur Benzoesäure führen, auch gleichzeitig an den zwei Seitenketten des Xylols, Cymols und ähnlicher Kohlenwasserstoffe müssen hervorgebracht werden können; so zwar, dass die Umwandlung an beiden Ketten bisweilen dieselbe ist, bisweilen nicht. Von zahlreichen in dieser Richtung angestellten Versuchen haben bis jetzt nur diejenigen einigermaßen abgerundete Resultate gegeben, die Hr. Dr. Czumpelik mit Cuminsäure unternommen hat. Aus dem Chlorid der Cuminsäure entsteht bei geeigneter Behandlung mit Chlor oder Brom und nachheriger Zerlegung mit Wasser eine chlor- oder bromhaltige Cuminsäure, die das Haloid nicht im Benzolrest, sondern in der Propylgruppe enthält. Das Chlor oder Brom kann leicht gegen den Wasserrest ausgetauscht werden, und es entsteht so eine eigenthümliche Oxycuminsäure, die gleichzeitig ein aromatischer Alkohol und eine aromatische Säure ist, also eine Glycolsäure der aromatischen Reihe:



Hr. Prof. Ludwig theilt dann mit, dass es ihm in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Klein gelungen sei, das von Hrn. Lossen entdeckte Hydroxylamin synthetisch aus Stickoxydgas darzustellen. Man leitet zweckmässig das Stickoxyd durch eine Reihe von Cylindern, die mit granulirtem Zinn und verdünnter Salzsäure beschickt sind. Die re-

sultirende Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und eingedampft. Die Salzmasse besteht zur Hälfte aus salzsaurem Hydroxylamin, welches durch absoluten Alkohol ausgezogen werden kann.

Den Schluss der Sitzung bildet ein Vortrag von Hrn. Prof. Lieben. Die früher besprochene Jodoformreaktion gab Veranlassung, die immer noch offene Frage wieder aufzugreifen, ob bei Genuss spirituöser Getränke der Alkohol in den Harn übergehe oder nicht. Es fand sich zunächst, dass sowohl Menschen- als Thierharn stets eine flüchtige Substanz enthält, welche die Jodoformreaktion hervorbringt. Durch sorgfältige, aber auch mühevollere Versuche gelang es indessen doch aus Harn, der nach dem Genuss geistiger Getränke aufgesammelt war, den Alkohol rein abzuscheiden, so dass er an seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit voller Sicherheit erkannt werden konnte. Selbst nach dem Genuss von nur $\frac{1}{4}$ Liter Wein konnte der Alkohol mit Sicherheit nachgewiesen werden, aber die in den Harn übergehende Alkoholmenge ist stets eine unverhältnissmässig kleine.

(Schluss folgt.)

204. Ch. Friedel, aus Paris am 6. November 1869.

In den Sitzungen der Academie der Wissenschaften vom 16. August, vom 6., 12. und 13. September hat Hr. Lecoq de Boisbaudran eine Theorie über die Bildung von Licht-Spectren entwickelt, welche die Chemie zu nah angeht, um nicht wenigstens eine theilweise Erwähnung zu verdienen. Nach der Ansicht des Verfassers sind alle hellen Linien und Streifen der Spectren durch die Molekularbewegung bedingt. Er vergleicht das Molekul mit einem sich im Raum bewegenden Planeten und bezieht die Linien nebst ihren verschiedenen Erscheinungsformen auf die verschiedenen Bewegungen, die man bei der planetarischen Bewegung unterscheiden kann. Die allereinfachste von diesen Bewegungen ist die Drehung des Molekuls um sich selbst. Wenn man diese als von einem Drehungsellipsoid ausgeführt annimmt, das sich um seine Axe dreht, so kann diese Bewegung keine vibrirende Wirkung auf den umgebenden Aether ausüben. Wenn dagegen das Molekul Unebenheiten (Rauhigkeiten) darbietet, so wird es jedes Mal, wenn eine von diesen Unebenheiten vor einer Meridianebene, die man als fest annimmt, vorbeigeht, eine Welle hervorrufen. Je nachdem nun die Zeit zwischen dem Vorbeigang einer solchen Unebenheit und der darauf folgenden zweiten gröfser oder weniger grofs gewesen ist, wird dadurch die Wellenlänge des ausge-

sandten Lichts bestimmt werden. Von der Zahl der Unebenheiten und ihrer gegenseitigen Stellung wird die Bildung eines ersten Spectrums abhängen, welches die Gruppe der charakteristischen Linien des Molekuls enthalten wird. Wenn das Molekul abgesehen von dieser rotirenden Bewegung aber noch von einer Kreisbewegung beeinflusst ist und z. B. einer elliptischen Bahn folgt, so wird sich dieselbe, vorausgesetzt, daß diese Bewegung hinlänglich schnell ist, mit der rotirenden Bewegung vereinigen, um neue Linien hervorzubringen, oder um das charakteristische Spectrum des Molekuls zu verändern; da ja der Durchgang von ein und derselben Unebenheit entweder beschleunigt oder verzögert wird, je nach der relativen Richtung der beiden Bewegungen und zwar in einem Verhältniß, das variiren kann, wenn die Geschwindigkeit der Uebertragungsbewegung selbst wechselt. Es werden sich so verschiedene Wiederholungen einer charakteristischen Gruppe bilden können, wie solche bekannte Spectren vielfach zeigen.

Eine dritte Bewegung, die der Verrückung der Kreisbahn, bildet noch neue Umformungen, welche der Verfasser auch in der That in einigen Spectren bemerkt zu haben meint.

Alle diese Schwingbewegungen sind ausserdem dem Gesetz der harmonischen Bewegungen unterworfen, von dem der Verfasser annimmt, dass es sich durch eine merkliche Zunahme der den Molekulen mitgetheilten lebendigen Kraft darthun kann.

Das ist in Kürze das Princip, von dem Hr. Lecoq de Boisbaudran ausgeht, um die Bildung von Licht-Spectren zu erklären. Ich kann weder auf die Einzelheiten seiner langen Auseinandersetzung eingehen, die er zur Rechtfertigung seiner Idee gegeben hat, noch die Zahlen anführen, die er für die Wellenlängen der Hauptlinien verschiedener Spectren nach seinen eigenen Messungen angiebt, Zahlen, in welchen er die verschiedenen Ordnungen von Linien wiederfindet, die ihn seine Theorie voraussehen liefs.

Ich führe nur noch die Beziehungen an, die er zwischen den Spectren der verschiedenen Alkali-Metalle, der Erd-Metalle u. s. w. findet und die auf dieselbe Weise durch das relative Atomgewicht dieser Metalle beeinflusst sind. Ich verweise den Leser in Betreff weiterer Einzelheiten auf die Comptes rendus der Academie.

In der Sitzung vom 2. November hat Hr. Bussy angezeigt, daß Hr. Bouchardat das Guanidin unter den Producten gefunden hat, welche durch die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Ammoniak entstehen.

Gestern hat Hr. Lamy der chemischen Gesellschaft sein Marmor-Pyrometer beschrieben und dabei dessen Vorzüge vor dem Luftprometer hervorgehoben. Indem nämlich das letztere in dem Mafse, als sich die Temperatur erhöht, immer unempfindlicher wird, gewinnt das neue Pyrometer im Gegentheil an Empfindlichkeit. Für Temperaturen

über 1400° müßte man den Marmor mit kohlen saurem Strontium vertauschen.

Hr. Friedel lenkt die Aufmerksamkeit der Gesellschaft darauf hin, daß die jetzige Kenntniß der Constitution organischer Körper eine Aenderung der gewöhnlichen Definition für die Homologie verlangt. Die Substitution von CH_3 für H muß sich, um eine homologe Verbindung zu bilden, in dem inactiven Theil des Molekuls vollziehen. So darf z. B. das Toluol so wenig wie das Xylol als eine mit dem Benzol homologe Verbindung betrachtet werden, denn sie bilden wesentlich verschiedene Derivate. Das Aethylbenzol ist dagegen eine mit dem Toluol homologe Verbindung. Man muß außerdem noch Homologien erster Ordnung unterscheiden, das sind z. B. alle normalen Alkohole, und solche zweiter Ordnung, welche die primären Alkohole mit normalen oder substituirten Kohlenwasserstoffen in sich schliessen.

Diese Unterscheidungen sind unumgänglich nöthig, wenn man den Begriff der Homologie festhalten will, welcher für die Fortschritte der Wissenschaft so große Dienste geleistet hat und noch wenigstens für den Vortrag leisten kann.

205. R. Gerstl, aus London am 9. November.

Die Wiederaufnahme der Sitzungen der „Chemical Society“ am 4. d. brachte uns einen recht interessanten Abend. Wie Sie sich erinnern werden, hielt Prof. Williamson am 4. Juni d. J. einen Vortrag über die Atomtheorie, und die Diskussion über diesen Gegenstand war nun für die erste Sitzung der neuen Saison anberaumt. Die Erwartung, dass die Häupter der englischen Chemie ein geistiges Turnier aufführen würden, hatte den Saal in Burlington House mehr als gewöhnlich gefüllt und auch andern Zweigen der Wissenschaft angehörende Gelehrte, wie Tyndall, Huxley, herbeigezogen. Sie haben bereits einen bündigen Auszug des Williamson'schen Vortrages durch Ihren früheren Correspondenten, Hrn. Meusel, erhalten, allein ich denke es ist nicht überflüssig, bevor ich die Discussion berichte, in ein paar Worten das Wesentliche jenes Vortrages wiederzugeben. Nach Williamson ist die Existenz von Atomen etwas Unbestreitbares. Atome sind Körpertheilchen, die nicht weiter theilbar sind. Dies muss aber nicht in einem absoluten Sinne genommen werden. W. behauptet nicht die eigentliche Natur jener Partikeln zu kennen, ob dieselben nicht etwa weiter theilbar seien, — er behauptet bloss, dass dieselben für den Chemiker, für die Kräfte und Agentien, mit denen wir arbeiten, untheilbare, individuelle Grössen seien. Er

gründet seine Ueberzeugung hievon auf Thatsachen, wie solche allgemein anerkannt werden, und nicht auf blosse Speculation. Er versetzt deshalb auch den Ursprung der wahren Atomtheorie in die Lehre Dalton's, und nicht in die evidenzlosen Doctrinen von Demokrit, Lucretius, oder eben Descartes. Er will rein speculativem Denken das Recht der Existenz nicht absprechen, er giebt sogar zu, dass sie ihre Vortheile haben mag, allein er gestattet solcher Philosophie keinen Boden in wissenschaftlicher Chemie. Die Thatsachen nun, die für die Existenz der Atome zeugen, sind: 1. Das Vorhandensein von Molekülen. (Der Vortragende gab hiefür eingehende Beweise, die ich aber, als zu wohlbekannt, nicht wiedergebe.) 2. Das Verhältniss des Molekular-Gewichtes zur Dichte bei Gasen und den Dämpfen jener Verbindungen, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen. 3. Das Gesetz der Siedepunkte bei analogen Elementen und bei homologen organischen Verbindungen, — bei letztern freilich sind die Glykole auszunehmen. 4. Die relative Bewegungsgeschwindigkeit der Partikeln, wie dies bei den Diffusions-Vorgängen beobachtet werden kann. 5. Die gleichgrosse Wärmecapacität der festen Elemente (Silicium, Kohle und Bor ausgenommen), durch welche Thatsache Cannizzaro zur Verdoppelung der Atomgewichte von Blei, Quecksilber, Eisen u. s. w. veranlasst ward. 6. Die Atomwerthigkeit (Atomic Value), von der wir nur durch Vergleichung der Molekularformeln der verschiedenen Verbindungen Kenntniss erlangen konnten. 7. Die sogenannten indirecten Verbindungen, die Combination eines Elementes mit einem andern durch Vermittelung eines dritten, wie z. B. HOK eines ist, worin ein Wasserstoff-Atom durch ein Sauerstoff-Atom mit einem Kalium-Atom verbunden ist, und aus welcher Verbindung der Wasserstoff nicht ausgetrieben werden kann, so dass er eine Hälfte des Sauerstoffs mit sich führen würde.

So weit Williamson. Was ist die Meinung der andern Gelehrten? Ich will versuchen, Ihnen die Debatte möglichst essentiell wiederzugeben. Prof. Brodie denkt, der Gegenstand der Discussion sei etwas Uraltes und doch ewig Neues. Obgleich heutzutage keine eigentliche Oppositionstheorie zur Atomlehre existire, so sei doch das Vertrauen vieler ausgezeichneten Chemiker in diese Lehre ein so geringes, dass es von Zeit zu Zeit nöthig wäre, auf die Anfangsgründe derselben zurückzugehen. Er hätte nicht bloss kein Vertrauen in die Theorie, sondern er halte sie geradezu für schädlich, insoferne sie den Geist mit Vorstellungen erfülle, welche keinen soliden Grund hätten. Zeichnungen der molekularen oder atomistischen Constitution der Körper, wie man solche in Nacquet's und Kekulé's Büchern fände, wären wohl amüsante, aber gleichwohl kahle Speculationen. Er möchte wissen, ob Prof. W. solche Ansichten hege, oder vielleicht noch weiter ginge in der Lehre von den Atomen, — überhaupt würde

er Prof. W. ersuchen zu erklären, welche von den vielen Atomtheorien er (Prof. W.) wohl adoptire.

Auf Brodie folgte Prof. Frankland. Er sieht in Williamson's Vortrag die Absicht, die Atomtheorie von schwankender Hypothese zu absolutem Dogma erheben zu wollen. Schade, dass man in der wissenschaftlichen Welt kein ökumenisches Concil einberufen könne, um dies zu bewerkstelligen. Er — Redner — glaubt mit Herbert Spencer, dass die Erkenntniß der Beschaffenheit der Atome in's Gebiet des „Unerfassbaren“ (The Unknowable) gehöre. Doch wenn gleich er von Prof. Williamson differire bezüglich der Constitution der Atome, so sei er mit ihm vollkommen eines Sinnes bezüglich der hohen Nützlichkeit der Theorie; sollte aber morgen eine bessere Lehre an den Tag kommen, so sei er ganz bereit, dieselbe anzunehmen.

Entschieden opponirend drückte sich Dr. Odling aus, ohne jedoch in die Einzelheiten der von Williamson angeführten Stützpunkte einzugehen. Er kann kein einziges Factum sehen, das ihn zur Annahme von Atomen zwingt; er gebe nicht zu, dass alle Chemiker ihr Arbeiten und Denken auf den Glauben an Atome stützten, — was denselben als Grundlage diene, sei bloss das Gesetz der definitiven Proportionen. Davy und Graham werden als Autoritäten für diese Behauptung citirt.

„Was haben wir, wenn wir nicht die Atomtheorie haben?“ fragt Prof. Miller. Diese Theorie hat nicht nur die Mehrheit der Erscheinungen bei chemischen Vorgängen erklärt, sondern sie hat uns auch Erscheinungen vorhersagen lassen. Diejenigen, denen die Atomlehre, trotz aller Vorzüge, ungenügend wäre, sollten so gütig sein, die Welt mit ihren Ansichten bekannt zu machen, — bisher hätten die Opponenten bloss negirt. Dass einige Phänomene noch nicht durch die atomistische Anschauung erklärt werden können, sei kein Grund, dieselbe bei Seite zu setzen. Als in der Lehre vom Lichte die Wellentheorie zum erstenmale verkündigt worden, da waren der stützenden Facta wenige, der widersprechenden gar viele, — und es war diese Theorie, die uns zu dem Verständniß des Lichtes gebracht, das wir heute besitzen. Was die Undulations-Theorie dem Lichte, das ist die Lehre von den Atomen der Chemie.

Manch andere tüchtige Kräfte sprachen über dies gewaltige Thema, doch muss ich hieran vorübergehen, wenn ich nicht eines ungebührlichen Anspruches auf Ihren Raum schuldig werden soll. Nur den Schluss von Tyndall's Bemerkungen gestatten Sie mir zu citiren. „Wozu der Disput?“ rief der berühmte Physiker aus, „so lange keine Facta gegen die Atomtheorie zu Lichte kommen, so lange werde dieselbe festen Stand haben im Gehirne der Denker; aber in dem Momente, wo widersprechende Thatsachen auftreten würden, da müsse

sie — die Atomtheorie — fallen, wie jede andere Lehre gefallen, die den Umständen der Zeit nicht mehr Genüge geleistet hätte“.

Es war für Williamson eine schwere Aufgabe zu repliciren, da doch Niemand im eigentlichen Sinne opponirt hatte. Die Punkte, die er als Evidenzen für die Theorie angeführt, sind nicht bestritten, ja, sind nicht mal berührt worden in der Debatte. Brodie's Frage, welche von den vielen Atomtheorien des Alterthums und der Neuzeit Prof. W. adoptire, beantwortete Williamson dahin, dass er nur von einer einzigen richtigen Anschauungsweise der Atome wisse, dass alle Veränderungen, welche die Dalton'sche Lehre durchgegangen, bloss folgerechte Entwicklungen der ursprünglichen Lehre wären. Wem würde es einfallen, Berzelius' zusammengesetzte Radicale als etwas den Dalton'schen Atomen Widersprechendes anzusehen? Wären dieselben nicht vielmehr Entfaltungen der Keime, die der Philosoph von Manchester gesät? Die scheinbare Verschiedenheit zwischen den atomistischen Ansichten einzelner Chemiker der Gegenwart sei nichts weiter, als dass einige Theoretiker grössern Werth auf eine specielle Klasse von Evidenzen legten, während andere Gelehrte einer andern Klasse von beweisenden Thatsachen den Vorzug gäben. Die Weise, wie die Atomtheorie sich entwickelt hat, ist an sich selbst ein Charakteristikon ihrer Richtigkeit; nicht auf irgend welchen vorgefassten Plan ward sie construirt, — unabhängig von einander haben eifrige Werkleute die Steine behauen, und als dies geschehen war und als man an das Zusammenfügen ging, da ergab es sich, dass die Theile wunderbar ineinander passten, und emporstieg das harmonische Gebilde der atomistischen Lehre, wie es heute vor unsern geistigen Augen dasteht.

206. O. Meister, aus Zürich am 10. Novbr. *)

Sitzung der Chemischen Harmonika vom 2. Novbr.

Der Vorsitzende, Hr. Prof. Wislicenus, berichtete über die bisher erhaltenen Resultate seiner erneuerten Untersuchungen über die Modificationen der Milchsäure. Zunächst wies er die Unhaltbarkeit der von N. Socoloff (Ann. Chem. CL. 167) ihm entgegengestellten Ansicht, die aus β Jodpropionsäure durch Silberoxyd entstehende Säure $C_3H_6O_3$ sei keine Milchsäuremodification, sondern der Aldehyd der Glycerinsäure („Glycerinaldehydsäure“) nach. Dieselbe lässt sich nämlich einmal durch Ag_2O nicht in Glycerinsäure überführen, liefert vielmehr als erstes Oxydationsproduct Carbacetoxylsäure; ferner geht

*) Vgl. hierzu den Bericht über die Naturforscher-Versammlung in Innsbruck in Nr. 16, S. 550. W.

sie durch Wasserstoff in statu nascendi nicht in Glycerin über, sondern bleibt völlig unverändert, und endlich wird durch HJ leicht aus ihr die β Jodpropionsäure regeneriert, welche bekanntlich durch Natriumamalgam Propionsäure, durch Schmelzen mit Silberstaub die zweibasische Adipinsäure giebt. Wie Socoloff besonders betont, zeigen aber die Salze der β Oxypropionsäure so bedeutende Abweichungen von denen der Gährungs- und Fleischmilchsäure, dass namentlich die letztere einer neuen, eingehenden Untersuchung unterzogen werden musste.

Bei dieser ging Wislicenus von der Erwartung aus, die Fleischmilchsäure werde sich möglicherweise als ein Gemisch von Aethylenmilchsäure (β Oxypropionsäure) und Aethylidenmilchsäure herausstellen, welche um so plausibler war, als er schon vor zwei Jahren aus dem, einer an hochgradiger Osteomalacie verstorbenen Person entnommenen Oedem eine Milchsäure abgeschieden hatte, welche ein amorphes Zinksalz gab und deren anfangs ebenfalls amorphes Calciumsalz, nach langem Stehen erst, genau unter denselben Erscheinungen krystallisirte, welche neuerdings für das der β Oxypropionsäure von Socoloff beschrieben wurden. In gewissem Grade bestätigte sich diese Vermuthung. Das Zinksalz der Fleischmilchsäure lässt sich durch Zusatz von starkem Alkohol zu einer warm concentrirten Lösung in ein schwer lösliches, krystallinisches Salz, welches ausfällt, und ein amorphes gelöst bleibendes spalten. Die Reindarstellung des letzteren bietet grosse Schwierigkeiten dar. Soweit die Säure desselben bis jetzt untersucht wurde, stimmt sie durchaus mit der β Oxypropionsäure aus β Jodpropionsäure überein. Die Erwartung, dass die Säure des krystallinischen Zinksalzes die Eigenschaften der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure zeigen werde, traf dagegen nicht vollständig ein. Wenn auch ihre Salze in reinem Zustand weit schwerer löslich und bei höherer Temperatur viel beständiger sind, als für die der Fleischmilchsäure bisher angegeben wurde (z. B. Löslichkeit des Zinksalzes 1 : 20,5 anstatt 1 : 5,7), so zeigen sie doch constant abweichende Eigenschaften von denen der Gährungsmilchsäure. Das Zinksalz z. B. nimmt beim Krystallisiren stets nur $2H_2O$ auf. Der charakteristische Unterschied aber liegt darin, dass — während Gährungsmilchsäure und β Oxypropionsäure ohne alle Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl sind — die Säure des krystallinischen Zinksalzes aus dem Fleisch die Polarisationsene nach rechts dreht ($\alpha = c^a 3,5^\circ$) während ihre Salze entgegengesetzte Activität zeigen (das reine Zinksalz bei $16^\circ C. \alpha = -8,37^\circ$).

Es ist damit der erste sicher constatirte Fall gegeben, dass die Zahl der Isomeren die der Structurmöglichkeiten übersteigen kann. Thatsachen wie diese werden dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Molecule von gleicher Structurformel durch verschiedene La-

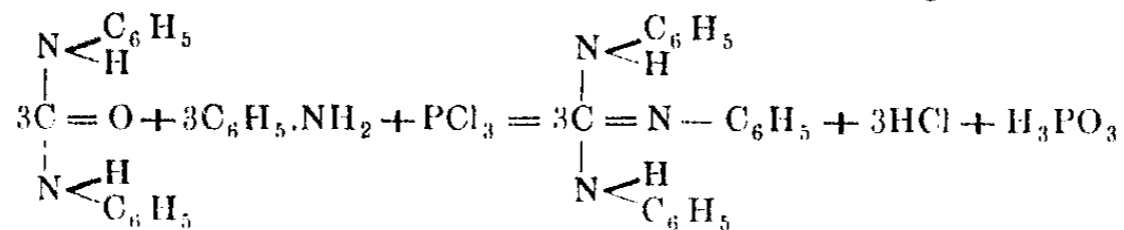
gerung ihrer Atome im Raum zu erklären und sich nach bestimmten Vorstellungen darüber umzusehen. Möglicherweise wird sich durch genaue Dichtebestimmungen der Milchsäuremodifikationen eine Verschiedenheit in der molecularen Raumerfüllung herausstellen, vielleicht so, dass die optisch active Fleischmilchsäure, welche der Vortragende für eine Modification der Aethylidenmilchsäure hält (indem er überzeugt ist, dass sie es ist, an der Strecker den Uebergang der Fleischmilchsäure in Gährungsmilchsäure beobachtet) die Atome nicht in möglichst kleinem Raume zusammengelagert enthält. — Schliesslich stellt der Vortragende weitere Mittheilungen auch über die chemische Natur der Milchsäuren, namentlich über die Ergebnisse eines genauen Vergleichs der β Oxypropionsäure mit der amorphe Salze gebenden Fleischmilchsäure, erneuerte Synthese der Aethylenmilchsäure und die Umsetzungen der beiden weniger bekannten Modificationen, sowie über die physiologischen Quellen derselben in nahe Aussicht.

Mittheilungen.

207. V. Merz und W. Weith: Neue Bildungsweisen des α Triphenylguanidins.

Gleiche Mol. Anilin, Carbanilid und $\frac{1}{3}$ Mol. dreifach Chlorphosphor erstarren beim Mischen. Die Mischung schmilzt gegen 140° , schäumt auf und geht in einen basischen Körper, in Salzsäure und in phosphorige Säure, über. Durch mehrstündiges Erhitzen wurde die Umwandlung vollständig gemacht. Die isolirte Base (Ausziehen mit Weingeist, Eingiessen in Wasser, Fällen des Filtrats mit Ammoniak u. s. w.) war das symmetrische Triphenylguanidin. Dieselben Eigenschaften: Schmelzpunkt $142-143^{\circ}$, Metallgehalt der Platinverbindung 19,85; ber. 20,01 Procent. Ebenso zeigte der Körper gleiche Farbenreactionen wie das α Triphenylguanidin (Zeitschr. f. Chem. N. F. V. 591).

Offenbar entsteht die Verbindung nach der Gleichung:



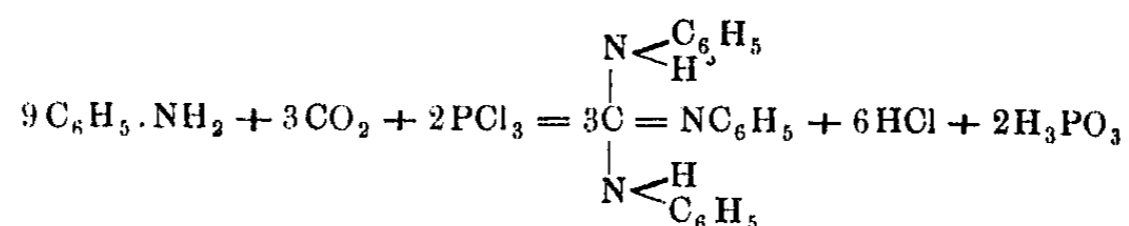
Die Ausbeute ist reichlich. 100 Theile Carbanilid gaben im Mittel zweier Versuche 112 Theile Base (ber. 135,3.)

Carbanilid, Toluidin und Phosphortrichlorür liefern eine in farb-

losen Nadeln krystallisierende Base — offenbar Diphenyl Tolyguanidin — das Triamin, welches schon auf anderem Wege dargestellt wurde (Hofmann, diese Berichte, II, 459).

Trisubstituirte Guanidine entstehen übrigens auch ohne präexistierende Harnstoffe. Strömt bei circa 170° Kohlensäure durch die passende Mischung von Anilin und dreifach Chlorphosphor, so werden auch hier Salzsäure, phosphorige Säure und das triphenylirte α Guanidin erhalten. Zweckmässiger noch lässt man mit Chlorphosphor beladene Kohlensäure durch heisses Anilin streichen. Das gebildete Triamin war mit dem α Guanidin völlig identisch. Gefunden im Platindoppelsalz 19,90 Procent Metall, berechnet 20,01. Neben dem Guanidin entstehen indifferente, phosphorhaltige, scheinbar amorphe Körper.

Die Guanidinbildung findet Ausdruck in der Gleichung:



Auch Kohlenoxyd wird, wie ein vorläufiger Versuch zeigte, von Anilin-Chlorphosphor in Reaction gezogen.

Das Dichtungsvermögen des dreifach Chlorphosphors, welches bereits Hr. A. W. Hofmann (Zeitsch. f. Chem. N. F. II. 161) bei Darstellung von Aethenylphenyldiamin und Homologen benutzt hat, dürfte vielseitig zu verwerthen sein. Wir werden verschieden gebundenen Sauerstoff in Reaction zu bringen versuchen; vielleicht gelingt auch durch Vermittelung von Metallen die directe Verkettung desoxydirter Molekularreste.

A. a. O. (Zeitschr. f. Chem. N. F. V. 588) haben wir erwähnt, dass Sulfocarbanilamid und Anilin Sulfocarbanilid, dann Triphenylguanidin liefern. Das Anilamid ist aber aus Rhodanammonium und Anilin erhältlich (Schiff); in der That gaben Versuche mit überschüssigem Anilin schliesslich Triphenylguanidin. Die Durchführung der Reaction erheischt übrigens viertelstündiges Erhitzen. Es hält leicht, in den verschiedenen Zeiten des Processes die successiven Derivate nachzuweisen:

Bezüglich der Abhandlung des Hrn. H. L. Buff „über die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Sulfocarbanilid u. s. w.“ (diese Berichte II. 498) erinnern wir uns an unsere Mittheilungen über die Entschwefelung der Carbverbindung durch Chlorblei (Zeitschr. f. Chem. N. F. IV. 609 und V. 586). Die Reaction erfolgt bei 160—170° und überschüssigem Chlorblei ohne Salzsäureentwicklung und mit nur spärlich auftretendem Schwefelwasserstoff. Ein Sublimat im Hals des

Kolbens war Sulfo-carbanilid. Die Schmelze cedirte an absolutes Benzol nur etwas intacten Harnstoff und Spuren chlorhaltiger Verbindungen — Ausbeute an α -Triphenylguanidin gegen 70 Procent der theoretischen Menge.

Zürich, Universitäts-Laboratorium. 7. November 1869.

208. E. Fuchs: Ueber einige Aether des Kressols.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Ladenburg.)

Als ich die Arbeit, deren kurzen Abriss ich hiermit vorlege, begann, ging ich davon aus, der in Hinsicht solcher Derivate des Kressols, welche an Stelle des Wasserstoffs im phenolischen Hydroxyl ein Alkoholradical enthalten, noch waltenden Unkenntniss einigermaßen unter die Arme zu greifen. Was man bis dahin von derartigen Körpern kannte, beschränkte sich auf den von Körner*) dargestellten und näher untersuchten Methyläther, der durch Behandeln von krytallisirtem Kressol mit Kalihydrat und Jodmethyl in der Wärme erhalten wurde. Durch Oxydation desselben entstand Anissäure, indem für die 3H der Methylgruppe des Kressolrestes die Gruppe O_2H eintrat.

Auf ähnliche Weise habe ich nun versucht, angeregt durch Herrn Dr. Ladenburg in Heidelberg, die Aethyl-, Aethylen- und Acetylverbindung des Kressols darzustellen und in derselben Richtung genauer zu untersuchen. Obgleich ich mit dieser Arbeit noch nicht vollständig zu Ende gediehen bin, fühle ich mich doch veranlasst, die bis jetzt gewonnenen Resultate vorläufig mitzutheilen, da in dem 20. Hefte der Zeitschrift für Chemie eine Arbeit von Engelhardt und Latschinoff mitgetheilt wurde, die in gewisser Beziehung in die meine eingreift.

Das Kressol, welches ich zu meinen Arbeiten benutzt habe, war nach der Griess'schen Methode aus schwefelsaurem Diazotoluol durch Zersetzung desselben mit Wasser gewonnen worden. Ausserdem brachte ich bei der Darstellung des schwefelsauren Diazotoluols eine von Dr. Caro angegebene Methode in Anwendung, die darin bestand, dass das chlorwasserstoffsäure Diazotoluol, welches sich bei Einwirkung von salpetrigsaurer Kalklösung auf chlorwasserstoffsäures Toluidin bildet, durch Hinzufügen von concentrirter Lösung von saurem chromsaurem Kali, in das entsprechende chromsaure Salz, eine orangerothe, voluminöse Masse übergeführt wurde. Dieser Körper lässt sich dann

*) Bull. de l'Académie royale de Belgique XXIV, 154.

durch Filtration von der, noch überschüssige NHO_2 enthaltenden Flüssigkeit trennen und kann auf diese Weise die Bildung von Nitrokörpern vermieden werden. Alle Manipulationen mit dieser chromsauren Verbindung müssen schnell ausgeführt werden und namentlich ist ein Trockenwerden derselben zu vermeiden, da sie sich ungeheuer leicht, und in trockenem Zustande mit Explosion zersetzt. Die Ueberführung des chromsauren Diazotoluols in das schwefelsaure Salz wurde in der Weise bewerkstelligt, dass dasselbe, möglichst rein ausgewaschen, in einem grossen Kolben in verdünnter Schwefelsäure ($1\text{SH}_2\text{O}_4 : 4\text{H}_2\text{O}$) sehr fein vertheilt und mit schwefligsaurer Natronlösung so lang versetzt wurde, bis alle Chromsäure reducirt und kein Niederschlag mehr wahrnehmbar war. Diese Flüssigkeit, mit einem aufrechtstehenden Kühler verbunden, ungefähr eine halbe Stunde gekocht, lieferte mir das unreine Kressol als obenaufschwimmende braune Schicht. Durch Extrahiren mit Aether und Fractionirung dieses Extracts erhielt ich das reine Kressol als eine etwas gelbliche, zähflüssige Flüssigkeit, die bei 0° zu schönen monoklinoedriscen Prismen und Tafeln erstarrte, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder schmolzen. Der Siedepunkt wurde zu 198° , der Schmelzpunkt zu 35° , ersterer also um 2° , letzterer um 0.5° niedriger als der von Körner angegebene gefunden. Die Analyse ergab die völlige Reinheit der Substanz; es ist jedoch nicht gut möglich anzunehmen, dass eine Verschiedenheit zwischen letzterer und dem von Körner erhaltenen Kressol herrsche, vielmehr zeigen gerade die von mir angestellten Versuche die vollkommene Identität beider unzweifelhaft. Wahrscheinlich ist auch anzunehmen, dass das von Engelhardt und Latschinoff angeführte α -Kressol mit dem meinigen übereinstimmend ist.

Aethylkressol $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$. Dasselbe wurde erhalten durch Erhitzen von Kressolkali und Jodäthyl in dem Verhältniss ihrer Molekulargewichte, zuerst im Wasserbad und dann noch längere Zeit im Oelbad auf 130° in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen. Nachdem mit Wasser und etwas Natronlauge ausgewaschen war, schwamm der gebildete Aether in Form kleiner Bläschen oben auf. Aus dem ätherischen Auszug ging bei 188° eine farblose, anisartig riechende Flüssigkeit über, die der Analyse zufolge obige Zusammensetzung besass. Das Aethylkressol ist in Wasser unlöslich, dagegen löst es sich in Alkohol und Aether sehr leicht. Sein spez. Gewicht bei $0^\circ = 0,8744$.

Aethylparaoxybenzoesäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Da die Bildung des Aethyläthers analog der von Körner dargestellten Methylverbindung vor sich gegangen war, stand auch zu erwarten, dass eine Oxydation desselben in analoger Weise stattfinden, dass also in diesem Falle ein der Anissäure homologer Körper entstehen müsse. Der Versuch ergab die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Die

Oxydation geschah mittels Essigsäure und sauren chromsauren Kalis. Nach mehrtägiger Einwirkung bildeten sich beim Erkalten lange weisse Nadeln in der Oxydationsflüssigkeit, die der neugebildeten Säure angehörten. Diese Säure ist in Alkohol und Aether löslich, ebenso in einer grösseren Quantität kochenden Wassers, aus welcher letzterer sie in weissen Flocken beim Erkalten ausfällt. Unter dem Mikroskop zeigten sich diese Flocken als Complexe kleiner, der Anissäure sehr ähnlicher Nadeln, deren Zusammensetzung die oben angegebene Formel entspricht. Der Schmelzpunkt wurde bei ungefähr 194° gefunden. Derselbe konnte nicht genau bestimmt werden, da schon von 140° die Sublimation begann und deshalb etwas stark erhitzt werden musste.

Von Salzen dieser Säure habe ich wegen Mangel an Material nur das Baryumsalz genauer untersuchen können. Es ist dies ein in warmem Wasser leicht lösliches Salz, das beim Erkalten aus dieser Lösung in kleinen Blättchen ausfällt. Eine Baryumbestimmung sowohl als auch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung desselben ergaben Resultate, die mit der Formel $C_9H_9BaO_3$ ganz gut übereinstimmen.

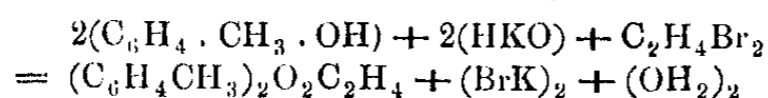
Das Silbersalz ist ein in heissem Wasser etwas löslicher, beim Erkalten in kleinen Nadeln sich ausscheidender Körper.

Das Natriumsalz, das sowohl in kaltem wie in heissem Wasser sehr leicht löslich ist, bleibt nach dem langsamen Verdunsten der Lösung in Form kleiner Tafeln zurück.

Das Kalksalz krystallisirt aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in mikroskopischen Nadelbüscheln aus.

Nach allen diesen angeführten Merkmalen, sowohl der gebildeten Salze als auch der freien Säure scheint es unzweifelhaft, dass diese Säure mit der von Ladenburg*) entdeckten und später von demselben und Fitz**) näher untersuchten Aethylparaoxybenzoesäure identisch ist, dass also derselben obige rationelle Formel unbedingt zukommt.

Aethylenkressol $C_{10}H_{18}O_2 = (C_6H_4CH_3)_2O_2C_2H_4$. Dasselbe wurde erhalten nach der oben für den Aethyläther angegebenen Methode durch Zusammenbringen von Kressolkali und Bromäthylen in dem Verhältniss wie es die Formel verlangt.



Es ist ein fester, in Wasser vollständig unlöslicher, in Aether und kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslicher Körper, der aus letzterer Lösung beim Erkalten in weissen

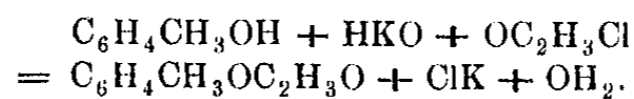
*) Annal. d. Ch. und Ph. Bd. CXLII p. 246.

**) Ebenaus. Bd. CXLII p. 254.

rhombischen Täfelchen auskrystallisirt. Der Siedepunkt liegt bei 297° , wobei es unzersetzt übergeht. Es schmilzt bei $134,5^{\circ}$.

Eine Oxydation dieses Aethers hat bis jetzt noch zu keinem Resultat geführt, da derselbe nicht in gelöstem Zustand zu erhalten ist und so, wenn auch noch so fein vertheilt, ungeheure Resistenz gegen das Oxydationsmittel zeigt.

Acetylkressol. Lässt man unter gleichen Umständen wie bisher Chloracetyl auf Kressolkali einwirken, im Verhältniss ihrer Molekulargewichte, so entsteht unter heftiger Reaction der Acetyläther des Kressols



Es ist dieses eine in Wasser unlösliche gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei $208\text{--}211^{\circ}$ siedet. Die damit angestellte Analyse entsprach in ihren Resultaten der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Der Versuch einer Oxydation dieses Aethers ist bis jetzt noch nicht gemacht, soll jedoch nächstens ausgeführt werden und behalte ich mir die weitere Mittheilung sowohl hierüber als auch über den Verlauf der Oxydation des Aethyläthers vor.

Heidelberg, im November 1869.

209. O. Wallach: Ueber Paratoluidin und Bromtoluol.

In neuester Zeit hat Rosenstiehl in den Comptes rendus eine Reihe von Arbeiten über das Pseudotoluidin und das Bromtoluol veröffentlicht. In der letzten Nummer dieser Berichte findet sich hierüber ein Referat von Friedel, das zu dem Irrthum Veranlassung geben könnte, als habe Rosenstiehl aus dem durch Bromirung von Toluol erhaltenen Producte wirklich zwei Bromtoluole, ein flüssiges und ein festes isolirt. Rosenstiehl selbst behauptet in seiner Arbeit*) nur, er habe bei starker Abkühlung seines Rohproducts und nach Abscheidung der auf diese Weise erhaltenen Krystalle, ein flüssiges Bromtoluol erhalten; das bei starker Kälte „kaum noch“ Krystalle abschied. Es beruht nun auf einem Irrthum, wenn Rosenstiehl annimmt, das so erhaltene Product bestehe grösstentheils aus flüssigem Bromtoluol. Hübner und ich haben schon früher gefunden, dass das so gewonnene flüssige Bromtoluol, mit rauchender Schwefelsäure anhaltend geschüttelt, beim Abkühlen doch wieder und zwar eine grosse Menge des festen, ganz reinen, bei $28,5^{\circ}$ schmelzenden, von uns zuerst isolirten, Bromtoluols absetzt.

*) C. rend. 1869. 469.

Es wäre unnöthig, unsere sonstigen, hierauf bezüglichen, vor Rosenstiehl's Versuchen schon hinlänglich weitläufig veröffentlichten Beobachtungen*) noch einmal aufzuführen. Es geht aus unseren damaligen Mittheilungen klar hervor, dass es auf einem Irrthum beruht, wenn Rosenstiehl ferner meint, wir hätten bei unseren Arbeiten als Endproduct ein Gemisch von Pseudotoluidin und Toluidin erhalten.

Ehe wir das feste Bromtoluol entdeckt hatten, arbeiteten wir allerdings, wie alle Chemiker vor uns, mit flüssigem Bromtoluol, so dann aber sind wir, wie in allen unseren Arbeiten, welche nicht allein die Amid-, sondern auch die Sulhydrat-Reihe des Toluols umfassten**), vom festen Bromtoluol (Schmp = $28^{\circ},5$) ausgegangen und haben dabei u. a. ein chemisch reines, bei -20° noch flüssiges Toluidin erhalten und beschrieben***), das mit dem Pseudotoluidin von Rosenstiehl identisch zu sein scheint.

Uebrigens haben wir damals von weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet nur darum Abstand genommen (cf. Zeitschr. f. Chem. 1869. 531), weil Hr. Körner — obgleich viel später†) — dieselben aufgenommen hat.

*) Zeitschr. f. Chem. 1869. 189. 499. 580.

**) Zeitschr. f. Chem. 1869. 500.

***) Zeitschr. f. Chem. 1869. 530.

†) Während wir die ersten Resultate unserer Arbeit im December vorigen Jahres mittheilten (Zeitschr. f. Chem. 1869. 22.), bringt Körner die ersten Notizen über seine Beobachtungen im Aprilheft der Compt. rendus dieses Jahres. Es sei hier auch ausdrücklich erwähnt, dass die Methode zur Darstellung isomerer Verbindungen, deren sich auch Körner bedient hat, vom Dr. Hübner schon vor Jahren zu allererst angeregt und benutzt wurde (Vergl. u. a. Ann. d. Chem. u. Ph. 148, 230; 149, 129. Zeitschr. f. Chem. N. F. 3, 564 und auch 2, 614.)

Berichtigung

in No. 15, Seite 489, Zeile 12 von unten: lies 130—150 statt 10—30.

Zu der am Sonnabend den 11. December Abends 7½ Uhr im Sitzungssaale statutenmässig stattfindenden **General-Versammlung** ladet die Herren Mitglieder ergebenst ein

A. W. Hofmann,
zt. Präsident.

Tages-Ordnung:

- 1) Rechenschafts-Ablage;
- 2) Wahl des Vorstandes;
- 3) Beschlussnahme über die Vorschläge des Vorstandes wegen Abänderung von §. 5 und §. 6 der Statuten (s. „Berichte“ f. 1869, S. 539 und 540).

NB. Nach §. 19 der Statuten können Gäste nicht theilnehmen.

Nächste Sitzung: Montag, 22. November.

Sitzung vom 22. November.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

F. Fischer, Dr. phil.,
F. Hobrecker, Assistent, } Berlin.
Tiemann, stud. phil., }

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

Bäsecke, Dr. phil., Möckern bei Leipzig,
D. Cunze, Dr. phil., Waghäusel,
S. M. Jörgensen, Dr. phil., Kopenhagen.
Reinh. Heinrich, Zwätzen bei Jena,
Reimer, Dr. phil., Braunschweig,
P. Tiegs, Apotheker, Regenwalde,
Erw. Willigk, Professor, Prag.

Der Präsident verliest einen Brief des Hrn. Christomanos, Professors der Chemie in Athen, welcher um Aufnahme als Mitglied bittet, und drückt seine Freude darüber aus, dass die Gesellschaft in allen Theilen der gebildeten Welt an Boden gewinne, sich immer mehr zu einer internationalen entwickle.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) Dr. C. O. Čech: Bericht des Vereins ostböhmischer Zuckerfabrikanten. I. Heft 1869.
- 2) Franz Stolba: Ueber das Kieselfluorammonium und Kieselfluornickel. Sep.-Abdr. aus der Abhandl. der Kgl. Böhm. Gesellsch. der Wissensch. Prag 1869.

Vorträge.

210. H. Kolbe: Vorlesungsversuch, die Gewichtszunahme während der Verbrennung zeigend.

In seiner Vorlesung über Vorlesungsversuche (diese Berichte 1869 S. 237) beschreibt Hofmann einen schönen Versuch, um zu zeigen, dass brennbare Körper bei ihrer Verbrennung an Gewicht zunehmen. Er entzündet zu diesem Zwecke fein zertheiltes Eisen, welches über der Waagschaale als Eisenbart an einem Magnet hängt, der zugleich mit der Schaale am Waagebalken befestigt ist. Das Verbrennungsprodukt ist hier wie der verbrannte Körper fest und greifbar.

Anders stellt sich dem Neuling das Abbrennen einer Wachskerze dar, welche, da die Produkte flüchtig sind, scheinbar verschwindet. Es ist deshalb nicht unwichtig, den in die Chemie Eintretenden zu demonstrieren, dass auch hier eine Gewichtszunahme stattfindet.

Mit Recht bemerkt Hofmann, dass die bisherige Art, dieses Experiment anzustellen, unbefriedigend sei, weil man die verbrennende Kerze einschliesslich des tarirten Apparats während der Dauer der Verbrennung von der Waage abnehmen müsse.

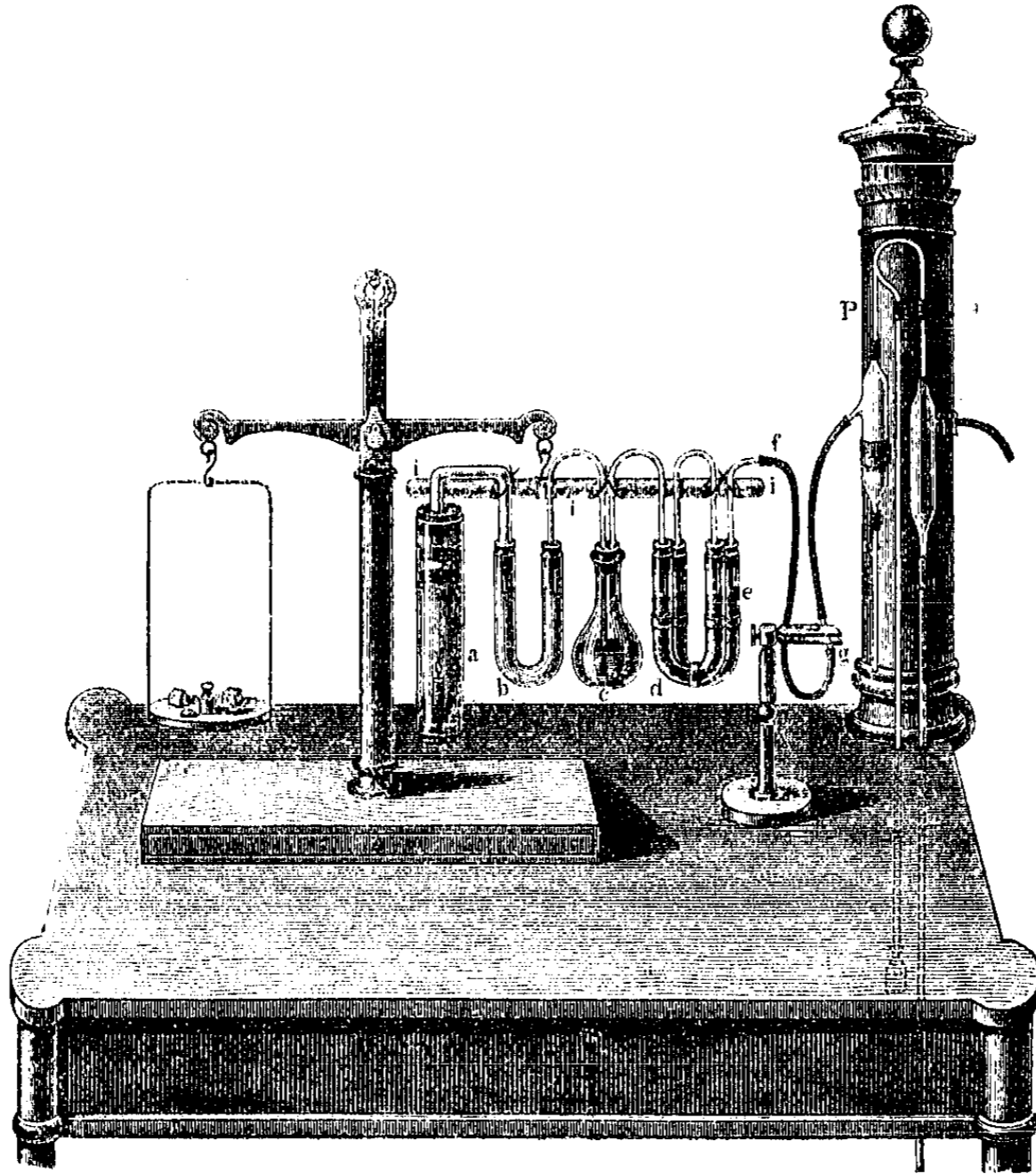
Dieser Versuch lässt sich indessen mit Hülfe der Bunsen'schen Wasserluftpumpe so ausführen, dass der ganze Apparat während des Verbrennens der Wachskerze am Waagebalken hängen bleibt, und dass man so gradatim das Sinken desselben beobachtet, wobei zugleich auch noch die Bildung sowohl von Wasser als von Kohlensäure zu Augensicht kommt.

Dieser Apparat findet sich gegenüber abgebildet. Das Gefäss *a*, in welchem die Wachskerze brennt, ist ein Glaszylinder von einer gewöhnlichen Argand'schen Lampe. Das 7^{cm} lange Kerzenstück steckt auf einem mehrfach durchbohrten Korke, welcher sich von unten in den Cylinder leicht einführen lässt, und ist mit einer aus Stanniol geschnittenen, etwas aufwärts gebogenen Lichtmanschette umkränzt, um geschmolzenes, herabtropfendes Wachs aufzufangen.

In die obere Oeffnung des Cylinders ist mittelst eines Gummistopfens ein gebogenes anderseitig in die Röhre *b* mündendes Glasrohr luftdicht eingesetzt. Unterhalb des Gummistopfens befinden sich zwei Platinbleche mit zwei nicht senkrecht über einander stehenden Durchbohrungen federnd in den Cylinder eingefügt, um den Stopfen vor der strahlenden Hitze der Flamme zu schützen.

Die Röhre *b* ist leer und zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmt; von ihr führt eine gebogene Glasröhre weiter in das Kalkwasser enthaltende Kölbchen *c*. Die hier unabsorbirt gebliebene Kohlensäure mit der überschüssigen Luft geht dann noch durch die beiden dicht an einander liegenden Röhren *de* mit Natronkalk. Die Ausmündung der letzten Röhre ist bei *f* durch einen leichten, nicht zu engen

Gummischlauch mit der an der hölzernen Säule *P* befestigten Bunsenschen Wasserluftpumpe verbunden. Dieser Schlauch ist bei *g* mittelst eines eingeschalteten Glasröhrenstücks durch eine Klammer so festgehalten, dass nur der zwischen *f* und *g* liegende Theil des Schlauchs den Waagebalken mit belastet.



Der so zusammengesetzte Apparat, dessen Theile an einem massiven Glasstabe *iii* in einer Ebene befestigt sind, wird mittelst dieses Glasarms, wie die Abbildung zeigt, an dem Waagebalken einer gewöhnlichen chemischen Waage, welche bei solcher Belastung noch ein Decigramm anzeigt, aufgehängt und tarirt.

Wenn das Gleichgewicht hergestellt ist, so wird der Hahn der Wasserluftpumpe geöffnet, darauf die mit dem Kork vorsichtig herausgenommene Wachskerze angezündet und wieder in den Cylinder ein-

gesetzt. — Als bald sieht man im Rohr *b* Wassertropfen sich niederschlagen, das Kalkwasser im Gefäss *c* stark milchig werden und den die Kerze tragenden Waagebalken sich mehr und mehr senken. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde ist derselbe gewöhnlich so weit herabgegangen, dass der Apparat auf den Fuss der Waage aufstösst.

211. Th. Kempf: Ueber kohlensaures Phenol.

(Vorläufige Mittheilung.)

Durch Erhitzen von 3 Thln. Phenol mit 2 Thln. flüssigem Phosgen auf 140° — 150° C. und nachherige Behandlung des Röhreninhalts mit verdünnter Natronlauge habe ich eine feste Substanz erhalten, welche aus heissem Alkohol in weissen, seideartig glänzenden Nadeln krystallisirt und nach der Formel $C_{13}H_{10}O_3$ zusammengesetzt ist.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 78° C., verbreitet beim Erhitzen einen angenehmen aromatischen Geruch und sublimirt in langen Nadeln.

Mit concentrirter Natronlauge erzeugt sie kohlensaures Natron und Phenyloxyd-Natron. Dieselbe Zersetzung bewirkt noch leichter alkoholische Kalilauge. — Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim Erhitzen darauf ein unter Entbindung von Kohlensäure.

Diesem Verhalten nach scheint jene Substanz kohlensaures Phenol $(C_6H_5)_2O_2(CO)$ zu sein.

Laboratorium des Prof. Kolbe.

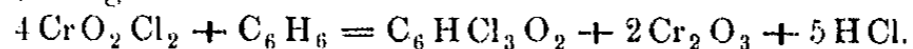
212. E. Carstanjen: Ueber die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Vorläufige Mittheilung.)

Chromsäurechlorid, CrO_2Cl_2 , wirkt in reinem Zustande auf die meisten organischen Verbindungen zu heftig ein; letztere entzünden sich oder werden verkohlt, oder bilden harzartige, schlecht charakterisirte Zersetzungsproducte. Ich habe in dem Eisessig ein vorzügliches Verdünnungsmittel für das Chromsäurechlorid gefunden; weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° wirkt das Chlorid auch nur im Geringsten darauf ein. In der folgenden Mittheilung soll unter „Chromsäurechloridlösung“ eine Auflösung von Chromsäurechlorid in dem doppelten Volum Eisessig verstanden werden.

Chromsäurechlorid und Benzol.

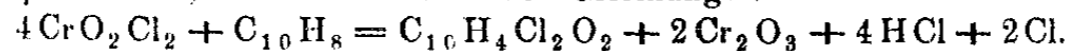
Das Benzol wurde in dem gleichen Volum Eisessig gelöst und die Chromsäurechloridlösung unter fortwährendem Umschütteln vorsichtig zugetropft, bis keine Einwirkung mehr erfolgte. Das Product der äusserst heftigen Reaction wurde mit Wasser versetzt und die grüne Lösung mit Benzol ausgeschüttelt. Die schön goldgelbe Benzol-schicht wurde abgehoben, und die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende gelbe Krystallmasse aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung besteht aus schönen goldgelben glänzenden Krystallblättchen, die durch die Analyse und ihr sonstiges Verhalten als reines Trichlorchinon erkannt wurden. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



War das Chromsäurechlorid durch wiederholte Destillation vollständig von freiem Chlor gereinigt, so entsteht keine Spur Tetrachlorchinon (Chloranil), andernfalls lassen sich geringe Mengen davon nachweisen, wenn man die Hydro-Verbindungen der gechlorten Chinone durch kochendes Wasser trennt, und durch Eisenchlorid oder Salpetersäure wieder oxydirt*) (Verfahren von Gräbe).

Chromsäurechlorid und Naphtalin.

Naphtalin wurde in Eisessig suspendirt und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt. Die zuerst sehr heftige Reaction lässt allmählig nach und der Inhalt des Gefässes erstarrt zu einer gelblich grünen Masse. Bei der Behandlung mit Wasser bildet sich eine grüne Lösung und ein reichlicher, schwefelgelber, käsiger Niederschlag, der mit kaltem Alkohol ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich, in heissem ziemlich leicht löslich, und krystallisirt daraus in schönen gelben Nadeln. Sie zeigte den Schmelzpunkt 188°, und die Analyse führte zur Formel $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$. Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften der Verbindung charakterisiren dieselbe als Dichlornaphtochinon; sie entsteht nach der Gleichung:



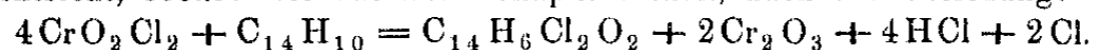
Das freie Chlor lässt sich bei der Reaction deutlich nachweisen, wenn Naphtalin nicht im Ueberschuss vorhanden war, im letzteren Falle verbindet es sich damit unter Bildung gechlorter Naphtaline.

Chromsäurechlorid und Anthracen.

Auch auf Anthracen wirkt Chromsäurechlorid unter Bildung chinonartiger Derivate ein; ich habe bisher aus Mangel an hinreichendem

*) Die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Benzol habe ich ausführlicher in dem eben unter der Presse befindlichen Heft des Erdmann'schen Journ. f. prakt. Chem. beschrieben.

Material die Entstehung von Bichloranthrachinon nur durch die Alizarinbildung mit schmelzendem Kali nachweisen können. Dasselbe entsteht, ebenso wie das Bichlornaphtochinon, nach der Gleichung:

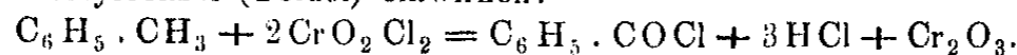


Gleichzeitig bildete sich eine grössere Menge prachtvoll sublimirenden chlorfreien Anthrachinons, welches analysirt wurde und der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ entsprach. Ich bezweifle nicht, dass bei veränderten Bedingungen die Reaction regelmässig bis zum Bichloranthrachinon wird geführt werden können, und behalte mir die einschlägigen Versuche, welche technisch nicht unwichtige Resultate ergeben könnten, vor. —

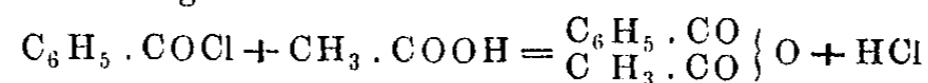
Beim Benzol, Naphtalin und Anthracen sehen wir also das Chromsäurechlorid den Kohlenwasserstoff stets unter Bildung chinonartiger Derivate verändern; ganz anders verläuft die Einwirkung bei denjenigen Kohlenwasserstoffen, wenigstens der Benzolreihe, die durch Substitution von Alkoholradikalen für Wasserstoff im Benzol entstanden gedacht werden müssen, sogenannten „Benzolen mit Seitenketten.“

Chromsäurechlorid und Toluol.

Die Reaction wurde ebenso wie beim Benzol angestellt, verlief aber etwas weniger heftig, als bei diesem. Die mit Wasser versetzte grüne Masse wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Abdessilliren eine reichliche Krystallisation hinterliess. Die Krystalle wurden in kochendem Wasser gelöst, wobei nur Spuren eines braunen Oels zurückblieben; beim Erkalten krystallisirte eine grosse Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure, die durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, den Schmelzpunkt 120° und die Zusammensetzung der Benzoesäure zeigte. Die Säure hatte sich bei der Vorprüfung chlorfrei gezeigt, die Reaction war mithin nicht so verlaufen, wie ich ursprünglich vermuthete. Ich hatte die Entstehung von Chlorbenzoesäure oder Chlorsalylsäure erwartet*) und konnte mir zuerst das Fehlen des Chlors in der Verbindung nicht recht erklären. Die Revision des Versuchs gab den verlangten Aufschluss. Die Reaction verläuft so, dass zunächst Chlor und Sauerstoff des Chromsäurechlorids nur auf das, 1 Atom Wasserstoff substituierende, Alkoholradikal im Methylbenzol (Toluol) einwirken:



$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ wirkt dann weiter auf den Eisessig im Sinne folgender Gleichung:



*) Journ. f. prakt. Chem. Oct. 1869.

und aus dem gemischten Säureanhydrid bildet sich mit H_2O Benzoesäure und Essigsäure.

Es ist mir gelungen, aus dem ursprünglichen Reactionsproduct durch Vermeidung des Wasserzusatzes das gemischte Säureanhydrid mit Aether zu extrahiren, und aus diesem das Benzoesäureanhydrid mit 41° Schmelzpunkt zu isoliren; ich zweifle nicht, durch die Wahl eines anderen Verdünnungsmittels für das Chromsäurechlorid als den Eisessig, auch das Benzoesäurechlorid, $C_6H_5.COCl$, erhalten zu können.

Chromsäurechlorid und Xylol.

Das angewendete Xylol war von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen und destillirte vollständig zwischen $137-140^\circ$. Die Reaction verläuft ebenso, wie beim Toluol, und hoffe ich, später über die intermediären Glieder der chlorenden Oxydation ausführlichere Mittheilungen machen zu können. Das Xylol, bekanntlich ein Gemenge von Isoxylol und Xylol (beide Dimethylbenzol) liefert als Endproducte: eine Säure von der Zusammensetzung der Toluylsäure und dem Schmelzpunkt 173° , und Terephtalsäure. Das Isoxylol ist also zu der Säure, die man jetzt, nach Auffindung der Fittig'schen Orthotoluylsäure, wohl als Isotoluylsäure bezeichnen muss, oxydirt worden, während das Xylol Terephtalsäure gegeben hat.

Chromsäurechlorid und Mesitylen.

Reines, aus Aceton dargestelltes Mesitylen ist fast ganz unlöslich in Eisessig. Die Einwirkung der Chromsäurechloridlösung ist in Folge dessen äusserst heftig und man darf dieselbe deshalb nur tropfenweise zusetzen, um Explosionen zu vermeiden. Das entstehende Säureanhydrid ist äusserst beständig, selbst bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt es sich nur sehr langsam; es riecht kampferartig stechend. Durch Zersetzung mit kochender Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren, erhält man eine in haarfeinen Nadeln krystallisirende, in Wasser sehr schwer lösliche Säure von 166° Schmelzpunkt. Diese Eigenschaften kommen der Mesitylensäure

$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ COOH \end{cases}$ zu; analysirt habe ich dieselbe noch nicht.

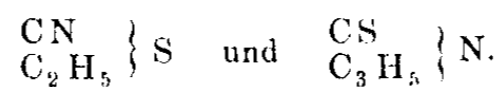
Ich beabsichtige, nach Vollendung der Untersuchung über die durch Alkoholradikale substituirten Benzole zunächst das Diphenyl der Einwirkung des Chromsäurechlorides zu unterwerfen, und demnächst die Einwirkung dieses äusserst reagirfähigen Körpers auf andere organische Verbindungen zu studiren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium im November 1869.

213. L. Henry: Zur Geschichte der Sulfoeyanüre der Alkoholradicale.

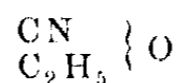
Einwirkung von Jodeyan auf Quecksilbermercaptan
 $(C_2H_5)_2HgS_2$.

Die classischen Untersuchungen von Hrn. A. W. Hofmann haben bekanntlich zwei Arten von isomeren Sulfoeyanüren kennen gelehrt: die einen, welche sich wie das Aethylsulfoeyanür von früher von dem Typus H_2S , die anderen, welche sich wie das Senföl von dem Typus NH_3 herleiten und alkoholische Sulfoeyanuride bilden.



Bei der Einwirkung der Jodüre der Alkohole auf Kaliumsulfocyanür entstehen bekanntlich Producte, welche sich von beiden Typen herleiten.

Zu dem Zweck, ein Sulfoeyanür zu erhalten, das sich mit Sicherheit von dem Typus H_2S ableitete, habe ich darauf gedacht, das typische Wasserstoffatom in den Mercaptanen durch Cyan zu ersetzen; auf diese Weise hat Hr. Cloëz früher das Cyanäthol



erhalten oder das wirkliche Cyansäure-Aethyl, indem er nämlich gasförmiges Cyanchlorür auf Natriumäthylat einwirken liess.

Ich habe zu dem Zweck Jodeyan CNJ auf das Aethylsulfür von Quecksilber $(C_2H_5)_2HgS_2$ (oder Quecksilbermercaptid) einwirken lassen.

Die beiden Körper wurden auf dem Wasserbad in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler mit einer ziemlich grossen Quantität Alkohol erhitzt. Es bildet sich nach einiger Zeit ein reichlicher Niederschlag von rothem Quecksilberjodür, indem man gleichzeitig an dem offenen Ende des Gefässes einen starken Geruch nach Cyan wahrnimmt.

Aus der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit kann man mit Wasser ein gelbliches, unangenehm riechendes Oel fällen. Bei der Destillation der Flüssigkeit ging ein grosser Theil über 100° über. Nachdem ich diesen einige Male rectificirt hatte, erhielt ich eine bedeutende Portion, welche gegen 150° siedete und die nichts Anderes als Zweifach-Schwefeläthyl $(C_2H_5)_2S_2$ war. Ich habe in diesem Körper 52,39 und 52,42% Schwefel gefunden; die Formel des Zweifach-Schwefeläthyls verlangt 52,45%, während das Monosulfür nur 35,55% enthält.

Ausser dem Bisulfür bildet sich zu gleicher Zeit Monosulfür, indem dabei Schwefel frei wird.

Das Jodeyan verhält sich hier also wie freies Jod; denn nach den Versuchen der HH. Kekulé und Linemann weiss man,

dass bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptid Zweifach-Schwefeläthyl entsteht.

Glycerinsulfocyanür oder Trisulfocyan-Allyl $C_3H_5(CNS)_3$.

Ich habe diese Verbindung erhalten, als ich Isotribromhydrin $C_3H_5Br_3$ — entstanden durch die Einwirkung von Brom auf Jodallyl C_3H_5J — auf Rhodankalium einwirken liess.

Die alkoholische Lösung dieser Körper wurde einige Stunden lang in einer starkwandigen, gut verkorkten Flasche zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde durch Destillation entfernt und der feste Rückstand mit Wasser behandelt, welches nur das Bromür löst; man lässt dann das Sulfocyanallyl aus siedendem Alkohol krystallisiren und entfärbt es mittelst Thierkohle.

So dargestellt und gereinigt, stellt der Körper kleine, glänzend weisse, harte, spröde Nadeln dar, die weder Geruch noch Geschmack besitzen; er schmilzt bei 126° zu einem farblosen Oel, das bei 115° wiederum erhärtet; bei höherer Temperatur zersetzt er sich bald unter Abgabe reichlicher Dämpfe von Cyanwasserstoffsäure und lässt als Rückstand Kohle. Er ist völlig unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; bei 13° bedarf er 400 Mal sein Gewicht an starkem Alkohol, um sich zu lösen; siedender Alkohol löst ihn viel leichter.

Der Körper gab 44,22 und 44,63 % Schwefel: die Formel $C_3H_5(CNS)_3$ verlangt 44,65%.

Ich will bemerken, dass ich diese Verbindung unter gleichen Bedingungen mit dem gewöhnlichen Trichlorhydrin nicht habe erhalten können.

Monochlorhydrin und Dichlorhydrin unter denselben Umständen mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung erhitzt, haben nur ölige, dicke, kleberige, gelb gefärbte Substanzen von unangenehmem Geruch gegeben, welche ich in keinen für die Analyse geeigneten Zustand habe bringen können.

Sulfocyan-Benzyl oder -Methylbenzol $C_6H_5 - CH_2CNS$.

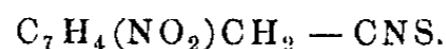
Dieser Körper bildet sich leicht, wenn man Benzylchlorür mit der nöthigen Menge Rhodankalium bei Gegenwart von Alkohol im Wasserbad bei aufsteigendem Kühler erhitzt. Wenn das Gemisch einige Zeit gekocht hat, ist die Reaction beendet; es scheidet sich Chloralkalium ab und Sulfocyanbenzyl krystallisirt beim Abkühlen heraus.

Man scheidet den Alkohol durch Destillation ab, nimmt den festen Rückstand mit Wasser auf und reinigt das rückständige Sulfocyanür durch Krystallisation aus Alkohol. Dieser Körper krystallisirt beim Erkalten aus seiner alkoholischen Lösung in langen, ziemlich grossen, weissen, durchsichtigen Prismen; er ist sowohl in kaltem als auch

in warmem Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol löst er sich wenig, aber gut in heissem; in Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist er leicht löslich.

Ogleich fest, besitzt der Körper doch einen starken, durchdringenden, an Kresse erinnernden Geruch; sein Geschmack ist scharf und brennend. Er schmilzt bei 36 bis 38° zu einem farblosen Oel, das bei 34° wieder fest wird; er siedet bei 256° und zersetzt sich dabei gegen Ende der Operation theilweise; die ersten Partien, welche übergehen, sind farblos und erstarren sofort; später geht ein gelb gefärbtes Product über, das nur schwer wieder fest wird.

Der Körper verbindet sich mit Heftigkeit mit gasförmiger und trockner Bromwasserstoffsäure und giebt damit eine krystallisirte, in Aether unlösliche, durch Wasser sofort zersetzbare Verbindung. Rauchende Salpetersäure wandelt ihn in Nitrosulfocyanür um:



Der Körper gab bei der Analyse 21,42 $\frac{1}{2}$ % Schwefel; die Formel $\text{C}_7\text{H}_7 - \text{CNS}$ verlangt 21,47 $\frac{0}{8}$ %.

Ich will bemerken, dass Hr. Hofmann zwei mit diesem Körper isomere Verbindungen beschrieben hat.

Nitrosulfocyan-Benzyl $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{CNS}$.

Ich habe diesen Körper sowohl direct durch Einwirkung von Salpetersäure auf die vorige Verbindung, als auch durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{Cl}$ auf Rhodankalium unter den oben angegebenen Bedingungen erhalten.

Die bei diesen beiden Reactionen entstehenden Producte sind identisch.

Der Körper krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen, weissen, spröden, gegen 70° flüchtigen Nadeln, die sich beim Erhitzen schon vor der Destillation zersetzen.

Löwen, 1869.

214. L. Henry: Ueber die directe Vereinigung von Phosphorchlorür (PCl_3) mit Schwefel.

Hr. Odling führt in seinem ausgezeichneten Handbuch der Chemie*) die Thatsache an, dass sich Sauerstoff und Phosphorchlorür beim Siedepunkt des letzteren direct mit einander verbinden, indem sich dabei Phosphoroxychlorid POCl_3 bildet.

Indem ich mich auf die genauen Analogien, welche Sauerstoff und

*) Odling. A manual of Chemistry. Tom. I, p. 287.

Schwefel darbieten, stützte, glaubte ich, dass der Schwefel sich auf dieselbe Weise verhalten und PSCl_3 geben würde.

Der Versuch hat meine Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Ich erhitze in einer zugeschmolzenen Röhre sehr reines, bei 78° siedendes Phosphorchlorür mit Schwefel in Pulverform während einiger Stunden bis zu einer Temperatur von ungefähr 130° ; indem ich dabei ein Verhältniss von ein Molekül Phosphorchlorür auf etwas mehr als ein Atom Schwefel anwendete.

Der Schwefel verschwand fast völlig; der angewandte Ueberschuss krystallisirte beim Erkalten heraus; Druck war im Innern der Röhre nicht vorhanden.

Der Destillation unterworfen, ging die gesammte Flüssigkeit bei einer über 120° liegenden Temperatur (zwischen 120 und 130°) über; das Destillationsproduct besitzt alle Eigenschaften des Sulfochlorürs PSCl_3 . Es ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch, die an der Luft schwach raucht, bei 125 — 128° siedet, schwerer ist als Wasser und in Berührung mit demselben sich nur äusserst langsam zersetzt.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit, ebenso wie ihre grosse Beständigkeit gegenüber dem Wasser im Vergleich mit der plötzlichen Zersetzbarkeit des Phosphorchlorürs beweisen die Natur des Körpers genügend; es schien mir deshalb überflüssig zu sein, ihn zu analysiren.

Die Reaction verläuft sehr glatt und man kann sie als quantitativ betrachten. Ich will schliesslich noch hinzufügen, dass sie bei der Siede-Temperatur des Phosphorchlorürs nicht stattfindet; ich habe letzteres während vier bis fünf Stunden in einem Gefässe mit Rückflusskühler über Schwefel gekocht, ohne dass der Siedepunkt der Flüssigkeit sich über 78 — 80° erhoben hätte.

Loewen, 19. November 1869.

215. B. Radziszewski: Ueber das Wachs im Getreidestroh.

(Vorläufige Mittheilung.)

Man hat schon früher und zu verschiedenen Malen auf die Existenz von wachsartigen Stoffen in den Gräsern aufmerksam gemacht; besonders hat Hr. Mulder eine Substanz dieser Art in den Wiesengräsern kennen gelernt; diese in einigermaassen grossen Quantitäten schwer zu erhaltende Substanz ist nur ziemlich unvollkommen bekannt; die „Cérosie“ oder das Wachs des Zuckerrohrs, welches man sich leichter verschaffen kann, ist besser bekannt; es kommt bekanntlich an der Oberfläche der Zuckerrohrrinde vor, besonders der violetten Varietät; diese Substanz ist von den HH. Arquin, Dumas, Lewy studirt.

Es ist ein Körper dieser Art, welchen ich im Stroh unserer gewöhnlichen Getreidearten entdeckt habe.

Dieser neue organische Stoff, welcher, wie mir scheint, in botanischer und chemischer Hinsicht gleich interessant ist, hat im Ganzen die Eigenschaften einer Wachs-Substanz.

Er ist ein fester, weisser Körper, fettig anzufühlen, unlöslich in Wasser und kaustischen Alkalien, löslich in Alkohol (besonders in warmem), ebenso in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Bei langsamer Abkühlung krystallisirt er aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen Tafeln oder perlmutterartigen, glänzenden Schuppen, welche vollkommen weiss und geschmeidig sind und sich fettig anfühlen.

Die Verbindung schmilzt bei 42° zu einem farblosen Oel, welches auf Papier Flecke erzeugt und beim Abkühlen zu einer festen, harten spröden Masse erstarrt. Sie siedet unzersetzt gegen 300° , fast ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen; der zwischen 300 und 303° übergegangene Theil schmilzt wie vorher bei 42° .

Dieser Körper besitzt einen starken Geruch nach verfaultem Stroh, aber es ist wahrscheinlich, dass ihm dieser Geruch von einer fremden Materie mitgetheilt ist, denn er verliert an Stärke durch häufiges Umkrystallisiren und durch Sublimation. Brom greift den Körper bei geringer Temperaturerhöhung leicht an und bildet unter Abgabe von Bromwasserstoffgas ein Substitutionsproduct. Selbst concentrirte, heisse Salpetersäure greift ihn nur schwer an und es entsteht dann eine in kaustischen Alkalien lösliche Verbindung. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn beim Erhitzen; Wasser fällt aus dieser Lösung einen flockichten Niederschlag aus, der wahrscheinlich nichts Anderes ist als das ursprüngliche Product.

Ich habe schon oben angegeben, dass der Körper selbst in heissen alkalischen Lösungen unlöslich ist.

Man sieht, dass diese Verbindung einige Analogien mit der Cérosie zeigt: aber diese schmilzt bei 82° , während die oben von mir kurz beschriebene Verbindung schon bei 42° schmilzt; und diese eine Verschiedenheit genügt schon, um das Wachs aus dem Zuckerrohr vom Wachs aus dem Stroh zu unterscheiden.

Ich habe das Product in der Papierfabrik des Hrn. de Naeyer in Willebroeck (bei Malines) gesammelt, welcher mir dasselbe mit dem dankenswerthesten Eifer zur Disposition stellte.

Ich setze das Studium dieses interessanten Körpers fort und hoffe, dass ich bald werde im Stande sein, der Gésellschaft die Resultate meiner Untersuchungen mitzutheilen.

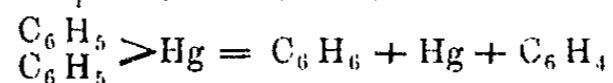
Loewen, im November 1869.

Laboratorium des Professors L. Henry.

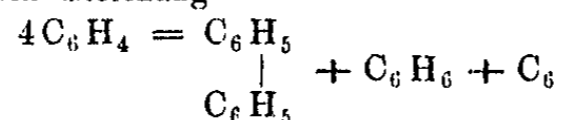
216. R. Otto: Ueber Quecksilberdiphenyl.

Hr. E. Dreher hat in seinem und meinem Namen am 25. October d. J. der Chemischen Gesellschaft eine Mittheilung „über die Beziehungen des Quecksilberphenyls zur aromatischen Reihe“ gemacht, in welcher er unter anderm auch das Zerfallen des Quecksilberdiphenyls bei höherer Temperatur in Kohle, Benzol, Diphenyl und Quecksilber erörtert.

Ich sehe mich zu der Erklärung genöthigt, dass ich die in jener Mittheilung gegebene Auffassung des Processes nicht theile. Ich war allerdings früher geneigt anzunehmen, dass sich das Quecksilberdiphenyl in dem besprochenen Versuche zunächst nach Gleichung

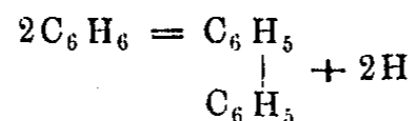


in Benzol, Quecksilber und Phenylen zerlege, und dass dann weiterhin das Phenylen nach Gleichung



in Diphenyl, Benzol und Kohle überginge. Aber es scheint mir, dass man im Stande ist, den Process viel einfacher und mit Umgehung eines hypothetischen Zwischenproductes des Phenylen, zu deuten, wenn man zwei Thatsachen berücksichtigt, von welchen die eine schon früher von Berthelot gelegentlich seiner classischen Untersuchung, „über die Einwirkung der Hitze auf Benzol und analoge Kohlenwasserstoffe“ (Ann. d. Chem. CXLII. 252), die andere neuerdings von Brönnner (ebendasselbst CLI. 51) beobachtet worden ist.

Berthelot hat bekanntlich gezeigt, dass das Benzol beim Durchleiten durch eine glühende Röhre theilweise in Diphenyl und Wasserstoff zerfällt:

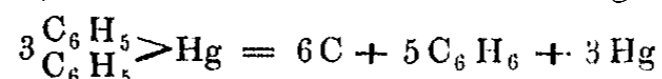


und im Einklange hiermit beobachtete Brönnner, dass das Benzol, wenn es sich im status nascens befindet, eine grosse Neigung besitzt, unter Austritt von Wasserstoff in Diphenyl überzugehen; er constatirte demgemäss das Auftreten des Diphenyls bei der Destillation der Benzoësäure mit Kalk (neben Benzol). Brönnner vermuthet ferner dass der von Chancel (Ann. d. Chem. LXXX. 285) als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzophenons beobachtete, bei 65° schmelzende, rosenähnlich riechende Kohlenwasserstoff nichts weiteres als Diphenyl gewesen sei. Nach Berthelot ist die Menge des beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren entstehenden Diphenyls so beträchtlich, dass diese Darstellungsmethode ihm vortheilhafter

zu sein scheint, als die bekannte Fittig'sche aus Natrium und Monobrombenzol.

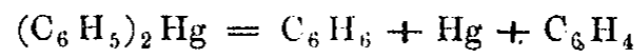
Hiernach fasse ich den Vorgang bei der Zersetzung des Quecksilberdiphenyls so auf:

Zunächst spaltet sich die Quecksilberverbindung nach Gleichung:



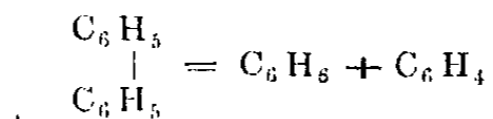
in Kohle, Benzol und Quecksilber; fernerhin geht ein Theil des Benzols unter Austritt von Wasserstoff in Diphenyl über.

Für die Möglichkeit des Zerfallens des Quecksilberdiphenyls nach Gleichung:



kann — wie das in der erwähnten Mittheilung von Hrn. Dreher geschieht — das Verhalten des Dibenzyls in höherer Temperatur, resp. seine Zersetzung im Toluol und Toluylen, nicht geltend gemacht werden. Die bedeutende Verschiedenheit zwischen der Constitution des nur aus zwei aromatischen Kernen bestehenden, in dem Quecksilberdiphenyl enthaltenen Diphenyls und des ausserdem zwei sogenannten Seitenketten aus der Gruppe der fetten Körper enthaltenden Dibenzyls dürfte hier das verschiedene Verhalten der Verbindungen bedingen.

Endlich würde, wenn sich bei der Zersetzung des Quecksilberdiphenyls vorübergehend Phenylen bildete, dasselbe wahrscheinlich in das polymere Chrysen umgewandelt werden ($3\text{C}_6\text{H}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{12}$); denn Berthelot giebt an, dass sich das Diphenyl beim Erhitzen in mit Wasserstoff gefüllten, geschlossenen, glühenden Röhren in Benzol und Chrysen zersetzt. Das Chrysen soll aber nach ihm aus dem zunächst bei der Reaction neben Benzol sich bildenden Phenylen:

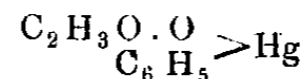


entstehen.

Chrysen trat aber, wovon ich mich durch neue, in grösserem Massstabe angestellte Versuche überzeugt habe, unter den Zersetzungsproducten des Quecksilberphenyls nicht auf.

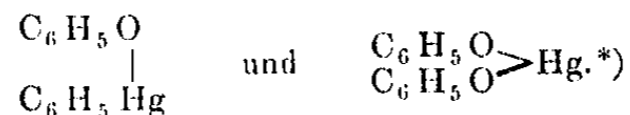
Ich bemerke, dass ich diese Auffassung des Vorganges schon auf der diesjährigen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck der chemischen Section vorgetragen habe.

Hiernach muss natürlich auch das Verhalten des Essigsäurequecksilbermonophenyls



bei höherer Temperatur und des Quecksilberdiphenyls beim Zusammenschmelzen mit Schwefel anders interpretirt werden.

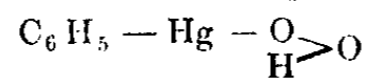
„Durch Einwirkung von Sauerstoff“ — so steht ferner in jener Mittheilung — „war es nicht möglich, Oxyverbindungen des Quecksilberphenyls zu erhalten, wie etwa



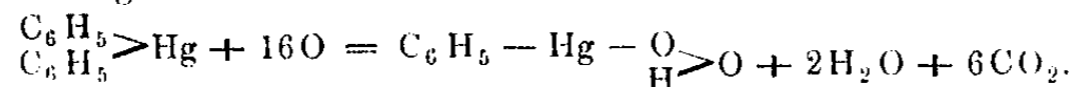
Versuche, durch directe Einwirkung von Sauerstoff solche Oxyverbindungen zu erhalten, sind nicht angestellt worden; dass Sauerstoff auf Quecksilberdiphenyl nicht verändernd einwirkt, wurde daraus gefolgert, dass dasselbe weder beim Liegen an der Luft im trocknen Zustande noch in seiner alkoholischen Lösung verändert wird.

Beim Kochen mit einer wässrigen Auflösung von übermangansaurem Kalium zersetzt sich die Verbindung, es scheidet sich MnO_2 ab; die alkalische Lösung enthält oxalsaures, kohlen-saures Kalium und eine Verbindung, welche aus der Lösung durch Salzsäure abgeschieden werden kann und die empirische Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgO}_2$ besitzt. Sie zeigt ausgesprochene saure Eigenschaften: kaum löslich in Wasser, löst sie sich leicht in Alkalien, selbst in kohlen-sauren Alkalien unter Ausscheidung von CO_2 ; Säuren schlagen sie aus ihrer Lösung in Alkali nieder.

Vielleicht kann man die Verbindung als

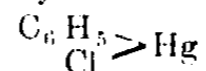


auffassen und ihre Entstehung neben Kohlensäure durch folgende Gleichung deuten:

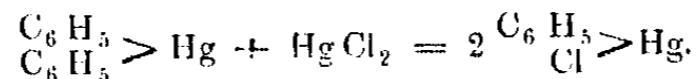


Mit der ausführlichen Untersuchung dieser Verbindung bin ich beschäftigt.

Die durch Einwirkung von Cl, Br, J auf Quecksilberdiphenyl neben Chlor-, Brom-, Jodphenyl entstehenden Producte



u. s. w. erhält man auch sehr einfach durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Quecksilberchlorid u. s. w. im geschlossenen Rohre auf 140° , z. B.



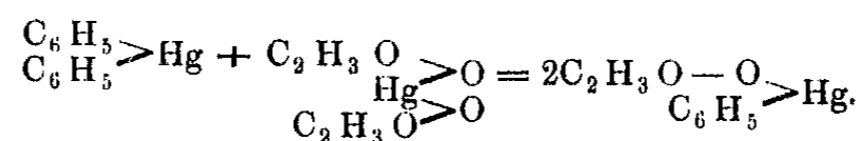
Auf diesem Wege kann man auch die Cyanverbindung



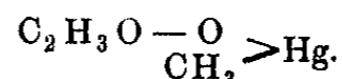
*) Bezüglich der Formeln in der Abhandlung von Dreher und Otto vergl. „Berichtigungen“ am Ende dieser Nummer. W.

darstellen. Durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Rhodanquecksilber wird die entsprechende Sulfocyanverbindung entstehen.

Das bei Einwirkung von Essigsäure auf Quecksilberdiphenyl neben Benzol sich bildende Essigsäurequecksilbermonophenyl erhält man auch direct aus essigsaurem Quecksilber (oxyd) und Quecksilberdiphenyl beim Erhitzen beider Verbindungen im geschlossenen Rohre auf 120°.



Diese Entstehungsweise der Verbindung giebt zugleich einen ferneren Beweis für die Richtigkeit der für dieselbe angenommenen Constitutionsformel. Auch die Quecksilberverbindungen aus der Reihe der sogenannten fetten Körper, z. B. Quecksilberdimethyl und Diäthyl geben analoge Verbindungen, z. B.



Ich will endlich noch erwähnen, dass durch Einwirkung von Na_2Hg auf Bromtoluol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} - \text{CH}_3$) Quecksilberditolyl entsteht; aus dem isomeren Brombenzyl ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$) eine isomere Quecksilberverbindung darzustellen, gelang nicht. Campisi hat im Juni 1866 der Pariser Akademie der Wissenschaften (vergl. Compt. rend. LXI. 861) eine ganz kurze Notiz eingereicht, nach welcher es ihm gelungen ist, nach einem sehr einfachen Verfahren — welches er aber nicht angiebt — Quecksilberbenzyl darzustellen. Ob damit das Quecksilberditolyl oder das dem Brombenzyl entsprechende Quecksilberdibenzyl gemeint ist, kann aus der Notiz nicht entnommen werden. Dass zwei isomere Monochlortoluole existiren und worauf die Isomerie derselben beruhe, war erst kurze Zeit vorher von Beilstein publicirt worden. (Göttinger gel. Anz. 1865, 516, Zeitschr. f. Chem. 1866, 17.)

Die Untersuchung des Quecksilberdiphenyls wird von mir fortgesetzt. Ueber die bisher gewonnenen Resultate wird demnächst in den Annalen der Chemie und in der Zeitschr. f. Chem. ausführlich berichtet werden.

Greifswald, am 10. November 1869.

217. **E. Steinauer: Ueber das Bromalhydrat und seine Wirkung auf den thierischen Organismus.**

(Vorgetragen von Hrn. O. Liebreich.)

Angeregt durch die Untersuchungen über das Chloralhydrat im chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts habe ich das von Löwig entdeckte Bromalhydrat darzustellen versucht. Da die Löwig'sche Methode eine, für physiologische Versuche, zu geringe Ausbeute gewährt, wurde dieselbe in soweit modificirt, dass dem Alkohol Brom durch einen Kohlensäurestrom continuirlich zugeführt wurde. Die auf diese Weise gewonnenen centimeterlangen Krystalle wurden wiederholt umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass die Wirkung durch wiederholte Reinigung in bedeutender Weise sich änderte.

Es liess sich erwarten, dass das in den Organismus eingeführte Bromalhydrat sich zuerst in Bromoform und Ameisensäure zerlegen würde und dass demgemäss eine dem Bromoform analoge Wirkung zur Geltung kommen würde. Die Voraussetzungen wurden im Wesentlichen bestätigt. Bromoform zeigt eine dem Chloroform ähnliche, aber mehr allmählig erfolgende Narkose.

Kaninchen, denen Bromalhydrat in Dosen von 0,06 - 0,17 unter die Haut gespritzt wurde, zeigten ein ziemlich langes Reizstadium und eine darauf folgende sehr ausgesprochene Anästhesie, während die Hypnose nicht sehr deutlich ausgesprochen war. Eine ausführliche Veröffentlichung über diesen Gegenstand wird demnächst folgen.

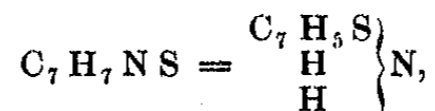
218. **A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Jods auf das Thiobenzamid.**

Das Studium der Umsetzung des Diphenylsulfocarbamids unter dem Einflusse des Jods, über welche ich der chemischen Gesellschaft in einer früheren Sitzung*) Mittheilung gemacht habe, ist Veranlassung gewesen, einige andere Schwefelverbindungen nach derselben Richtung hin zu erforschen. Im Allgemeinen sind diese Untersuchungen nicht so ergiebig ausgefallen, als ich wohl gehofft hatte; sie haben gleichwohl zu einigen Beobachtungen geführt, welche der Aufzeichnung werth erscheinen.

Wird ein Schwefelwasserstoffstrom in eine ammoniakalische Alkohollösung von Benzonnitril geleitet, so scheiden sich bekanntlich nach Verlauf einiger Stunden schöne gelbe Nadeln, das von Hrn. Cahours

*) Hofmann, Berichte 1869, 452.

entdeckte Thiobenzamid

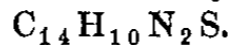


aus der Flüssigkeit ab, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhalten werden.

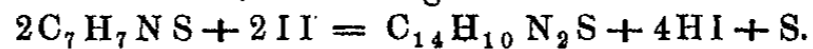
Versetzt man eine kaltgesättigte Lösung dieses Körpers in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung, so wird letztere alsbald unter Ausscheidung von Schwefel entfärbt. Hat man mit dem Zusatz von Jodlösung fortgefahren, bis sich selbst nach kurzem Aufkochen freies Jod durch Stärkekleister nachweisen lässt, so erstarrt die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit beim Eingiessen von Wasser zu einem Brei weisser verfilzter Nadeln, welche sich durch Waschen mit kaltem Wasser rasch von anhängender Jodwasserstoffsäure befreien lassen.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man den Körper völlig rein. In diesem Zustande stellt er lange, glänzende, schneeweiße Nadeln dar, welche bei 90° schmelzen und bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung destilliren. Auch in Aether, Chloroform und Benzol löst sich die Verbindung auf. Ich habe diesen schönen Körper Anfangs für schwefelfrei gehalten. Man kann die alkoholische Lösung desselben stundenlang in Gegenwart fixer Alkalien mit einem Bleisalze zum Sieden erhitzen, ohne dass sich Bleisulfid bildet. Erst nach mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge tritt der Schwefel in der Form von Natriumsulfid und, wie es scheint, Natriumhyposulfid aus. Auch beim Kochen mit Salpetersäure von mässiger Concentration bleibt der Schwefelgehalt des Körpers unoxydirt. Die Schwefelbestimmung bietet aber keine Schwierigkeiten, wenn man den Dampf der Verbindung über ein glühendes Gemenge von Salpeter und Natriumcarbonat leitet.

Die sorgfältige Analyse der neuen Krystalle führte zu der Formel:



Sie sind mithin aus 2 Moleculen des Thioamids entstanden, von denen sich 1 Atom Schwefel und 4 Atome Wasserstoff, letztere in der Form von Jodwasserstoffsäure getrennt haben.



Wie das Jod wirkt auch das Chlor, das Brom und mässig verdünnte Salpetersäure auf das Thiobenzamid; indessen sind diese Agentien für die Darstellung der neuen Verbindung nicht zu empfehlen, weil ihre Wirkung leicht zu weit geht, die Bildung chlorirter, bromirter und nitrirter Producte veranlassend, welche sich der normalen Verbindung beimischen. In der That hat bereits Hr. Richard Dunklenberg, der sich während des verflossenen Sommers im hiesigen Universitäts-Laboratorium mit dem Studium des Thiobenzamids beschäftigte, den neuen schwefelhaltigen Körper in Händen gehabt,

allein da er sich zur Darstellung des Broms bediente, so wurde der Körper minder rein erhalten, und die Interpretation der Reaction wollte damals nicht gelingen.

Was nun die Constitution des neuen Körper anlangt, so kann man sich denselben als aus 2 Mol. Benzonitril bestehend denken, welche durch den Schwefel zusammengehalten werden. Es lassen sich über die Anordnung der Atome in dem Molecul verschiedene Ansichten aufstellen; wahrscheinlich hängen die ausserhalb der Phenylgruppen befindlichen Kohlenstoffatome durch den Schwefel zusammen, diese Kohlenstoffatome sind mit den Stickstoffatomen doppelt verkettet, und es findet schliesslich auch Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen statt. Letztere Auffassung wird durch das weiter unten anzuführende Verhalten der Krystalle unter dem Einfluss des Wasserstoffs *in condicione nascendi* bekräftigt. Ich will aber auf diese Frage hier nicht näher eingehen, da mir die beabsichtigte Verwerthung der beschriebenen Reaction in einigen anderen Reihen weitere experimentale Grundlagen für eine gewinnverheissende Erörterung der Frage zu liefern verspricht. Aus demselben Grunde unterlasse ich es auch schon jetzt für die schwefelhaltige Verbindung einen Namen vorzuschlagen.

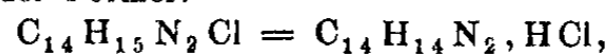
Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Stabilität der neuen Verbindung. Man kann sie mit Chlorwasserstoffsäure, mit verdünnter Schwefelsäure, ja mit mässig concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre längere Zeit bis auf 150° erhitzen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gelindem Erwärmen auf; Wasserzusatz scheidet sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab. Etwas leichter zersetzt sich die Verbindung durch die Alkalien, obwohl auch hier, wie bereits bemerkt, tagelanges Kochen nothwendig ist. Unter äusserst langsamer Ammoniakentwicklung wird Benzoësäure zurückgebildet. Offenbar trennt sich in diesem Falle von dem Molecule zunächst der Schwefel, welcher von dem Alkali in bekannter Weise gelöst wird; das sich gleichzeitig abspaltende Benzonitril liefert Ammoniak und Benzoësäure. Ich habe die hier auftretende Säure, welche sich schon an der Schwerlöslichkeit des gebildeten Natronsalzes als Benzoësäure zu erkennen giebt, überdiess durch die Bestimmung des Schmelzpunktes, sowie durch die Analyse des Silbersalzes identificirt.

Eine ganz interessante Umwandlung erfährt der Schwefelkörper durch die Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascendi*. Ich habe bereits früher*) darauf aufmerksam gemacht, wie viel leichter die Thioamide in die entsprechenden Aminbasen übergehen als die Nitrile. Diese Erfahrung hat sich auch wieder bei dem neuen Körper bewahrheitet. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit

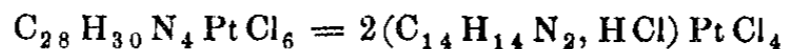
*) Hofmann, Berichte 1868 S. 100.

Zink und Salzsäure, so entwickelt sich der Schwefelwasserstoff in Strömen. Nach 10 bis 12 Stunden erkennt man aus dem Umstande, dass Zusatz von Wasser zu der Alkohollösung keine Fällung mehr bewirkt, die vollendete Zersetzung der schwefelhaltigen Verbindung. Sammlung und Reindarstellung des neugebildeten Productes gelingt leicht auf dem schon zum Oefteren eingehaltenen Wege. Zusatz von Alkali, bis der anfangs gebildete Niederschlag von Zinkhydroxyd sich gelöst hat, liefert die Base in einer obenauf schwimmenden Alkoholschicht. Die nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende, freies Alkali enthaltende Base wird in Aether aufgenommen und demselben mit Chlorwasserstoffsäure entzogen, wobei eine kleine Menge unerquicklichen braunen Harzes im Aether gelöst bleibt. Die salzsaure Lösung liefert beim Abdampfen auf dem Wasserbade ein zunächst ölförmig sich ausscheidendes Chlorhydrat, welches in kurzer Frist zu unvollkommen ausgebildeten Krystallen erstarrt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes in Wasser mit Ammoniak, so scheiden sich alsbald ölartige Tropfen aus, welche zu Boden sinken und am nächsten Morgen krystallinisch erstarrt sind. Die über der krystallinisch gewordenen Base stehende Flüssigkeit ist mit irisirenden Blättchen erfüllt.

Die Analyse des durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten salzsauren Salzes, welches sich ohne Veränderung bei 100° trocken lässt, führt zu der Formel:

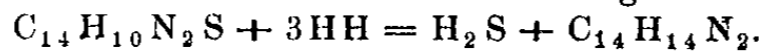


welche durch die Untersuchung eines krystallinischen, ebenfalls bei 100° getrockneten Platinsalzes

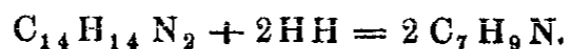


in unzweideutiger Weise bestätigt wird.

Es sind also bei der Bildung der hier vorliegenden Base 4 Atome Wasserstoff an die Stelle von 1 Atom Schwefel getreten:

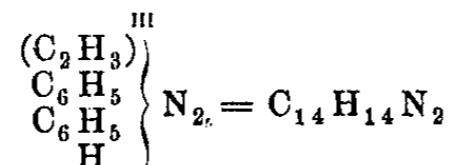


Lässt man die oben angedeutete Auffassung des Schwefelkörpers gelten, so würde bei der Einwirkung des Wasserstoffs die Schwefelverkettung zwischen den Kohlenstoffatomen gelöst und durch gleichzeitige Lockerung des Bandes zwischen diesen Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an ein jedes der Kohlenstoffatome ermöglicht; die beiden Stickstoffatome würden alsdann doppelt verkettet werden. Dass dieselben in der That sehr kräftig gebunden sind, dafür spricht jedenfalls der Umstand, dass sich die neue Base auch unter dem fortgesetzten Einflusse des Wasserstoffs nicht weiter verändert. Ich hatte in der That gehofft, dieselbe durch andauernde Behandlung mit Wasserstoff *in condicione nascendi* unter Aufnahme weiterer vier Wasserstoffatome in Benzylamin zerfallen zu sehen:



Bisher hat mir indessen diese Ueberführung, die ich auch jetzt noch keineswegs für unmöglich halte, nicht gelingen wollen, obwohl ich die Einwirkung von Zink und Salzsäure mehrere Tage lang fortgesetzt habe.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass die hier beschriebene Base, für welche ich, so lange ihre Constitution nicht näher ermittelt ist, einen Namen vorzuschlagen ebenfalls unterlasse, mit einem früher von mir*) aufgefundenen Körper isomer ist. Das durch Behandlung mit Phosphorchlorid aus 1 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Anilin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser gebildete Aethenyldiphenyldiamin:



hat nicht nur dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Moleculargewicht, sondern ist auch wie die aus dem Schwefelkörper entstehende Base einsäurig. Es bedarf aber kaum mehr als einer cursorischen Vergleichung beider Substanzen um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass hier in der That nur Isomerie nicht Identität stattfindet. Die Krystallformen der beiden Basen sowohl, als auch ihrer Salze, weichen wesentlich von einander ab. Ausser den schon genannten Salzen habe ich namentlich auch noch das, obwohl nur schwierig, in sechseitigen Tafeln krystallisirende Nitrat der neuen Base mit dem schönen salpetersauren Salze der alten verglichen. Das Aethenyldiphenyldiamin ist vollkommen neutral, während die unbenannte Base in alkoholischer Lösung eine deutlich ausgesprochene alkalische Reaction zeigt. Auch die Schmelzpunkte der beiden Basen liegen weit auseinander; die alte schmilzt bei 137°, die neue schon bei 71°. Schliesslich kann das Verhalten der beiden Körper zu concentrirter Schwefelsäure keinen Zweifel über ihre vollkommene Verschiedenheit lassen; das Aethenyldiphenyldiamin verwandelt sich in diesem Falle ohne Schwärzung in Sulphanilsäure und Essigsäure; die von dem Thiobenzamid abstammende Base wird unter Entbindung von schwefliger Säure verkohlt.

Hrn. K. Sarnow bin ich für werthvolle Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche verbunden.

*) Hofmann, Monatsberichte der Berliner Akademie 1866, 649.

Correspondenzen.

219. Die Chemie auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck.

(Schluss.)

Wie bei den zwanglosen Abendvereinigungen, so zeigten auch bei den wissenschaftlichen Sectionssitzungen der diesjährigen Versammlung die Chemiker den lobenswerthesten Eifer. Selbst die vierte Sitzung der chemischen Section — am 23. September — war so stark besucht, dass kaum eine Abnahme wahrgenommen werden konnte. War es Wissensdrang allein, der diese Ausdauer bewirkte? Der Himmel hatte sich aufgeklärt; wie verzuckert blicken von jenseits die angeschnittenen Felszacken des Brandjochs und der Hohen Warthe hernieder; und hier, an die runde Kuppe des Patscherkofels sich anlehnend, winken verlockend die Lanser Köpfe. Dorthin steht für den Nachmittag der Ausflug in Aussicht, den die Ungunst des Wetters neulich verhinderte. Wer kann jetzt Innsbruck verlassen?

Unter dem Vorsitz von Hrn. Prof. Wislicenus eröffnete ein Vortrag von Hrn. Prof. Günning aus Amsterdam die Sitzung. Der Vortragende erinnert zunächst an die bekannte Zersetzung der Alaunlösung durch Wasser. Er weist darauf hin, dass das Eisenchlorid, welches sich dem Alaun ganz ähnlich verhält, in den Niederlanden jetzt allgemein angewendet werde, um trübes Fluss- oder Canalwasser als Trinkwasser tauglich zu machen, zu klären und seiner krankheitserregenden Wirkung zu berauben. Er weist dann nach, dass die verschiedenen Colloidal-Substanzen denselben Einfluss ausüben, wie die trübenden Bestandtheile des Wassers; und er zeigt, dass die Lösungen der erwähnten Salze um so leichter durch äussere Einflüsse und ohne eigentlich chemische Wirkung zersetzt werden, je verdünnter sie sind. Die Ursache dieser mit der Verdünnung zunehmenden Zersetzbarkeit sucht Günning in der Contraction, die bei der Verdünnung stattfindet; Deville habe schon gezeigt, dass bei der Contraction Wärme latent werden müsse, und daraus müsse gefolgert werden, dass gelöste Salze bei der Verdünnung einer wahren Dissociation unterliegen. Der Vortragende meint, diese Annahme führe zum vollkommenen Verständniss vieler sonst unerklärlichen Thatsachen und Reactionen, und die Erklärungsweise habe noch den Vortheil, dass sie die Wirkungen der hypothetischen Affinität nicht voraussetze, sondern lediglich physikalische Aenderungen, welche bei chemischen eintreten, für die Erklärung benutze.

Hr. Prof. Barth bespricht hierauf die isomeren Modifikationen

der Toluolsulfosäure und ihre Zersetzung durch schmelzendes Kali. Dass beim Schmelzen der rohen Toluolsulfosäure mit Kali, neben Kresol, oder wahrscheinlich neben zwei isomeren Kresolen, auch zwei Modifikationen der Oxybenzoesäure, nämlich die Paraoxybenzoesäure und Salicylsäure gebildet werden, ist in einer der Gesellschaft eingereichten Originalmittheilung bereits ausführlich dargelegt (vergl. Ber. No. 15, S. 525). Hier muss also, um so mehr, da inzwischen ähnliche Versuche von Engelhardt und Latschinoff bekannt geworden sind*), besonders darauf hingewiesen werden, dass es dem Vortragenden gelungen ist, aus der rohen Toluolsulfosäure, die bis dahin für eine einheitliche Säure gegolten hatte, durch Krystallisation der Kalisalze mit Sicherheit zwei, vielleicht sogar drei verschiedene Modifikationen abzuschneiden. Von beiden Kalisalzen, von welchen das sich zuerst abscheidende prächtige bis 2 Zoll lange Krystalle bildet, wurden reichliche Mengen vorgezeigt.

Eine weitere Mittheilung von Hrn. Prof. Barth, über die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins, ist in den Berichten der Gesellschaft bereits abgedruckt (vergl. No. 15, S. 528).

Die von Hrn. Prof. Barth besprochene Bildung von Oxybenzoesäuren und Toluolsulfosäuren, und die in einer früheren Sitzung von Hrn. Prof. Hlasiwetz mitgetheilten Schmelzversuche mit Bijodphenol veranlassen Hrn. Prof. Kekulé, kurz die Reactionen zusammenzustellen, welche in neuerer Zeit beim Schmelzen aromatischer Substanzen mit Aetzkali beobachtet worden sind. Man habe zunächst in Jodsubstitutionsproducte, dann in Sulfosäuren den Wasserrest eingeführt; man habe dann dieselbe Reaction für einige Chlor- und Bromsubstitutionsproducte und selbst für einzelne Amidoderivate beobachtet. Hr. Prof. Hlasiwetz habe jetzt aus Bijodphenol statt eines Trioxybenzols nur Dioxybenzole erhalten; er selbst habe mehrmals, und namentlich beim Schmelzen der Phenoldisulfosäure ähnliche Beobachtungen gemacht, also Producte beobachtet, welche weniger Sauerstoff enthalten, als man hätte erwarten sollen. Er schreibe derartige Reductionen der beim Schmelzen häufig eintretenden partiellen Verkohlungen zu, und es scheine nach einigen allerdings noch nicht beweiskräftigen Versuchen, als könne durch Zusatz verkohlender Substanzen (z. B. Zucker) die Menge derartiger Reductionsproducte vermehrt werden. Man wisse nun weiter, dass der Ameisensäurerest, wenigstens bei mangelndem Kali, durch Wasserstoff ersetzt werden könne; man wisse, dass Aldehydreste zu Säureresten würden; dass Säurereste von mehreren Kohlenstoffatomen sich in den Ameisensäurerest umwandeln u. s. w. Jetzt habe Hr. Prof. Barth beobachtet, dass das Methyl der Toluolsulfosäure zu CO_2H oxydirt werde. Dazu komme,

*) Vgl. Correspondenz aus St. Petersburg in diesem Hefte, S. 659.

dass möglicherweise der Ameisensäurerest der aromatischen Säuren, oder wenigstens gewisser Säuren, sich ähnlich verhalten könne, wie der Schwefelsäurerest der Sulfosäuren. Er habe zwar derartige Reactionen bis jetzt nicht hervorbringen können, halte sie aber trotzdem nicht für geradezu unmöglich. Fasse man Alles zusammen, so komme man jedenfalls zu dem Schluss, dass aus der Natur der beim Schmelzen mit Kali entstehenden Producte nur mit grosser Umsicht Schlüsse auf die Natur der angewandten Materien gezogen werden könnten. -- Diesen Bemerkungen gegenüber loben die HH. Prof. Hlasiwetz und Barth hervor, dass sie niemals eine Umwandlung aromatischer Säuren in dem zuletzt angedeuteten Sinne beobachtet, dass sie vielmehr durch besondere Versuche für einzelne Säuren schmelzendem Kali gegenüber die grösste Beständigkeit nachgewiesen hätten

Genug der Theorie!

Wie man bei Tische ohne kühlen Trank
Die trockne Speis' unmöglich kann verdauen,
So wenig kann man einen ganzen Morgen lang
Die trockne

Desshalb, und auch um einem vielfach geäusserten Wunsche zu entsprechen, theilt Hr. Prof. Böttger „einige weitere instructive Vorlesungsversuche“ mit. Aber Bosco's Zauberhut ist sichtlich erschöpft und selbst die geschickteste Handbewegung vermag nichts wesentlich Neues herauszuziehen. Grosse Seifenblasen sehen zwar reizend aus und zeigen die brillantesten Farben in fortwährend wechselnder Farbenpracht; ob man es aber für geeignet halten wird, in chemischen Vorträgen die hygroskopische Natur des Glycerins in dieser Weise zu illustriren, dies ist eine andere Frage. Rrr! Eine zerknickte Schmuckfeder — oder auch ein Gänsekiel — lässt sich in bekannter Weise durch Eintauchen in siedendes und dann in kaltes Wasser in ihrer ursprünglichen Form wieder herstellen, und jetzt kennt man wenigstens Eine Eigenschaft der Hornsubstanz, die in chemischen Vorlesungen durch das Experiment zur Anschauung gebracht zu werden verdient.

Die angemeldeten Vorträge sind erschöpft. Prof. Kekulé spricht über die Constitution der Salze. Das Tageblatt berichtet über diesen Vortrag Folgendes. Er deutet kurz die Entwicklung der jetzt gebräuchlichen Ansichten an, macht auf ihre Mängel aufmerksam und theilt dann die wesentlichsten Gesichtspunkte mit, die seiner Ansicht nach allen Betrachtungen über die Constitution der Salze zu Grunde gelegt werden müssen. Er schliesst mit der Bemerkung, dass er derartige Betrachtungen nicht für Veröffentlichung durch Schrift und Druck geeignet halte, dass er aber geglaubt habe, sie den Fachgenossen mittheilen zu sollen, damit Jeder das, was ihm gut scheine, weiter arbeiten und bei seinen Untersuchungen benutzen könne.

Da Ihr Berichtstatter wenigstens den Vorwurf der Indiskretion nicht zu befürchten hat, so darf er sich wohl erlauben, etwas ausführlicher zu sein und einige der vom Vortragenden berührten Gesichtspunkte in möglichster Kürze andeuten.

Selbst neuere Betrachtungen über die Constitution der Salze haben die Basicität der Säuren allzusehr in den Vordergrund gestellt und die Werthigkeit der Metalle erst in zweiter Linie und häufig ungenügend berücksichtigt. Wäre die Natur der Metalle mehr in Rechnung gezogen worden, so würden manche nicht uninteressante Beziehungen aufgefunden worden sein. Man würde dann von einem weiten Gesichtspunkte aus diejenigen Salze für die einfachsten angesehen und vielleicht als Orthosalze bezeichnet haben, bei welchen die Anzahl der vereinigten Säuremoleküle eben so gross ist als die Werthigkeit des Metalls, oder bei complicirterer Zusammensetzung, als die des höchstwerthigen Metalls. Man würde, von einem anderen Gesichtspunkt aus, diejenigen Salze für die einfachsten gehalten haben, die sich (ähnlich wie die der Metaphosphorsäure) von der geringstmöglichen Anzahl von Säuremolekülen herleiten. Viele Mineralien, und namentlich manche Silikate, deren Formeln jetzt noch sehr complicirt erscheinen, würden als verhältnissmässig einfache und sogar normale Salze erkannt worden sein.

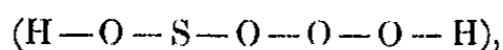
Eine weitere Frage, die man hätte aufwerfen können, sei die, ob in den Molekülen mehrbasischer Säuren die verschiedenen Wasserstoffatome an benachbarten Orten befindlich, also ein und demselben Atom eines mehrwerthigen Metalls auch zugänglich seien. Diese Frage scheine von fundamentaler Wichtigkeit. Es sei einleuchtend, dass z. B. zwei in einem grösseren Atomsysteme polar gestellte Wasserstoffatome nicht durch dasselbe zweiwerthige Metallatom vertreten werden könnten, denn man könne eben so wenig annehmen, dass ein zweiwerthiges Metallatom ein gegebenes Atomsystem diagonal durchdringe, als dass es dasselbe auf für atomistische Anziehungen grosse Entfernungen hin umspanne. Da nun für die beständigsten, die am leichtesten entstehenden und auch für die in der Natur vorkommenden Salze eine möglichst einfache Constitution wahrscheinlich sei, so würde man sich vielleicht für berechtigt gehalten haben, aus der Zusammensetzung der am besten charakterisirten Salze Schlüsse auf die relative Stellung der Wasserstoffatome in den entsprechenden Säuren zu ziehen. Man würde so wahrscheinlich dazu gelangt sein, in der Kohlensäure, der Schwefelsäure u. s. f. zwei benachbarte Wasserstoffatome anzunehmen; in der Phosphorsäure würde man wohl zwei Wasserstoffatome benachbart, das dritte aber getrennt angenommen haben, während die bestkrystallisirten Silikate zweiwerthiger Metalle zu der Ansicht geführt haben würden, die vier Wasserstoffatome der Kieselsäure seien zu je zwei benachbart. Derartige Betrachtungen würden freilich auf

mancherlei Schwierigkeiten gestossen sein. Schon bei den Sulfaten würde man die Frage haben erörtern müssen, ob den wasserfreien Salzen des Calciums, Bariums u. s. w. mehr Beweiskraft zugeschrieben werden solle, oder vielmehr dem Magnesiumsulfat und ähnlichen Salzen mit Halhydratwasser. Derartige Salze — und ein ähnliches Verhalten, wenn auch meist weniger ausgeprägt, zeige sich sehr häufig und selbst bei organischen Säuren — könnten nämlich nicht wohl anders aufgefasst werden, als so, wie es Hr. Erlenmeyer vor Kurzem erörtert habe und wie er selbst es seit lange gelten lässt. Es seien basisch-saure Salze; sie leiten sich von zwei vereinigten Molekülen, oder wie man früher gesagt haben würde von dem gemischten Typus Schwefelsäure + Wasser ab. Bei dieser Annahme sei aber nur ein Wasserstoffatom der zweibasischen Schwefelsäure durch Metall ersetzt, und man würde sich dadurch vielleicht zu dem Schluss berechtigt geglaubt haben, das zweite Wasserstoffatom sei demselben Metallatom nicht erreichbar.

Die Berechtigung derartiger Betrachtungen werde wohl nicht bestritten werden; aber es sei zweckmässig, die Hypothese selbst erst weiter auszubilden, um sie dann um so sicherer durch die Thatsachen prüfen zu können. Thue man das, so ergebe sich leicht, dass allen vorhin angedeuteten Schlüssen nur geringe Beweiskraft zuerkannt werden könne. In den Atomsystemen, die wir Moleküle nennen, müsse man offenbar die Atome in möglichster Gleichgewichtslage, also wohl auch in möglichst symmetrischer Stellung im Raum annehmen. Wenn nicht besondere Gründe zu anderen Annahmen vorlägen, so sei also wohl zu vermuthen, dass in zweibasischen Säuren die beiden Wasserstoffatome polar gestellt seien; für dreibasische Säuren sei kaum eine andere als eine trianguläre Stellung denkbar, wenn auch nicht nothwendig ein gleichseitiges Dreieck; bei vierbasischen Säuren erscheine eine tetraedrische Stellung am wahrscheinlichsten, aber auch hier nicht nothwendig ein reguläres Tetraeder. Gehe man von diesen Ansichten aus, so müsste für zweibasische Säuren (wenn nicht besondere Gründe eine andere, also etwa benachbarte Stellung der Wasserstoffatome wahrscheinlich erscheinen lasse) die Anzahl der im Salz vereinigten Säuremoleküle eben so gross sein als die Werthigkeit des Metalls. Bei dreibasischen Säuren würde — vorausgesetzt, dass die Anzahl der Atome im Molekül nicht gross, die Atom-Entfernungen also nicht zu beträchtlich sind — ein zweiwerthiges Metall stets zwei Wasserstoffatome in demselben Säuremolekül ersetzen können; ein dreiwertiges Metall dagegen müsse stets mindestens zwei Säuremoleküle vereinigen u. s. f. Bei vierbasischen Säuren stelle sich die Sache so: ein zweiwerthiges Metall könne bei einmaligem Eintritt ein Wasserstoffpaar, bei zweimaligem Eintritt zwei Wasserstoffpaare in dem-

selben Säuremolekül ersetzen; Vertretung von drei Wasserstoffatomen in einem Säuremolekül durch Ein Metallatom sei sowohl bei drei — als auch bei noch höher-werthigen Metallen denkbar; vier Wasserstoffatome dagegen könnten nie in demselben Säuremolekül durch Ein Metallatom ersetzt werden. Diese Betrachtungen lassen es also wahrscheinlich erscheinen, dass die wasserfreien Salze der zweibasischen Säuren, Kohlensäure und Schwefelsäure, mit zweiwerthigen Metallen sich von zwei Säuremolekülen herleiten.

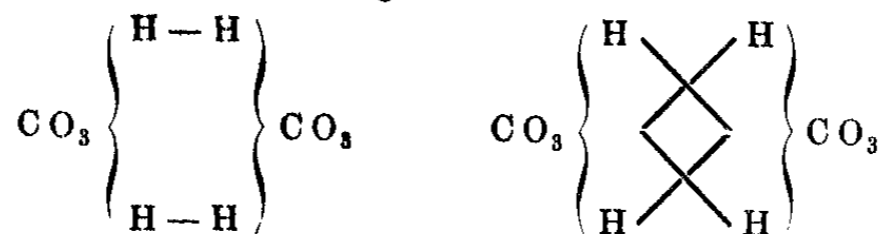
Zwei Punkte fanden noch besondere Besprechung. Zunächst meint Redner, bei der Beurtheilung der Constitution der Salze seien vielleicht auch die specifischen Verwandtschaften der Metalle zu berücksichtigen. Das Magnesium z. B. habe, wie es scheine, grössere Neigung sich mit Sauerstoff zu verbinden, als dem Schwefel nahe zu treten. Da man nun für die Schwefelsäure mit ziemlicher Sicherheit eine unsymmetrische Constitution annehmen könne



so dürfe vielleicht der Grund für die eigenthümliche Constitution des Magnesiumsulfats darin gesucht werden, dass das Magnesium nur den auf der sauerstoffreichen Seite des Säuremoleküls befindlichen Wasserstoff ersetze, und dass es dann eher einen Wasserstoffrest in die Verbindung einführe, als dass es sich an die schwefelhaltige Seite des Säuremoleküls binde.

Dann wurde noch der Isomorphismus im Allgemeinen und besonders der Isomorphismus einiger Ferrososalze mit Magnesium- oder Calciumsalzen u. s. w. besprochen. Da das Eisen als vierwerthig angesehen werden müsse, so sei in den Eisenverbindungen der sogenannten Oxydulreihe mit grösster Wahrscheinlichkeit die aus zwei durch doppelte Bindung vereinigten Atomen bestehende Gruppe Fe_2^{iv} anzunehmen. Bei dieser Annahme sei es aber schwer verständlich, wie z. B. das Eisencarbonat mit dem Calcium- oder Magnesiumcarbonat isomorph sein könne; wenigstens wenn diese letzteren Salze durch die einfacheren Formeln $CO_3^{ii}Ca$, $CO_3^{ii}Mg$ ausgedrückt werden sollten. Die Schwierigkeit existire allerdings nur für diejenigen Chemiker, welche sich nicht dazu entschliessen könnten, die Werthigkeit für eine fortwährend wechselnde und beliebig annehmbare Eigenschaft zu halten. Er gehöre aber leider zu diesen Ketzern, und er glaube sogar, dass in dieser Richtung die Zukunft der Wissenschaft liege. Verdopple man, aus den oben erörterten Gründen, die Molekularformeln zu $(CO_3)_2^{ii}Ca_2$ und $(CO_3)_2^{ii}Mg_2$, so werde die Schwierigkeit schon geringer; stelle man sich die Sache räumlich vor, so scheine sie auf den ersten Blick ganz zu verschwinden. Die vierwerthige Gruppe

(Fe₂) könne, wie dies die folgenden Formeln



schon andeuten, zwei Säuremoleküle ebenso gut zusammenhalten, wie zwei zweiwerthige Atome. Für die Form des Moleküls und folglich auch für die Krystallform des Salzes schein es ganz gleichgültig, ob zwischen den zwei Metallatomen im Innern des Moleküls noch ein weiterer Zusammenhang stattfindet oder nicht. Diese Betrachtungsweise habe indessen auch ihre schwachen Seiten, und man stosse z. B. schon bei der Deutung der sogenannten Doppelsulfate der Magnesiumreihe auf neue Schwierigkeiten.

Derartige Schwierigkeiten und die Unmöglichkeit, die er seither gefunden, den Isomorphismus mit der Theorie der Werthigkeit in volle Uebereinstimmung zu bringen, haben den Vortragenden bisher abgehalten, speciellere Betrachtungen aus dem Gebiet der unorganischen Chemie zu veröffentlichen. Sie haben ihn mehrfach zu Ansichten über die Ursachen des Isomorphismus geführt, die mit den jetzt herrschenden wenig Aehnlichkeit zeigen. Eine dieser Ansichten schein ihm dermalen eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu besitzen, und er wolle die Grundzüge derselben deshalb hier mittheilen. In den Atomsystemen, die wir Moleküle nennen, müssen die Atome in fortwährender Bewegung angenommen werden, aber diese Bewegung muss nothwendig der Art sein, dass die Atome ihre relativen Stellungen nicht wesentlich ändern, dass sie also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Man kann also von der Form der Moleküle sprechen, wenn man darunter den Raum versteht, der alle Atome einschliesst, den also alle Atome des Systems während ihrer Bewegung durchfliegen. Diese Form wird stets mehr oder weniger abgerundet und wahrscheinlich in vielen Fällen sehr unregelmässig sein. Von der Form der Moleküle wird es nun wesentlich abhängig sein, in welcher Weise und nach welchen Gesetzen sie sich zu Krystallen anordnen; die Form der Moleküle wird namentlich die relativen Abstände der Moleküle nach den verschiedenen Dimensionen des Raums bedingen, also die Axenlängen der Krystalle veranlassen u. s. w. Aus dieser Anschauung leiten sich dann sehr vielerlei Consequenzen her. Man wird u. A. zu dem Gedanken geführt, gleiche Krystallform setze nicht nothwendig eine allseitige Gleichheit der Form der Moleküle voraus, sondern könne auch durch theilweise und vielleicht sogar einseitige Gleichheiten der Molekularformen veranlasst werden. Ein etwas rohes Bild gestattet vielleicht den Gedanken in möglichster Kürze

klar zu machen. Man denke sich Moleküle, deren Form sich der Birnform nähert; in gewissen Bedingungen können sie sich so ordnen, dass die Kopfbenden die Krystallform veranlassen, in anderen vielleicht so, dass die Krystallform durch die Stielenden bedingt wird. Wenn die Moleküle verschiedener Substanzen Birnform zeigen, und zwar so, dass die Kopfbenden stark verschieden, die Stielenden wesentlich gleich sind, so wird Isomorphismus stattfinden können, wenn die gleich gestalteten Enden die Krystallform bedingen, und die Verschiedenheit in der sonstigen Form der Moleküle wird ohne Einfluss sein u. s. w.

Fünfte Sitzung, am 24. September. Auch der schönste Tag geht endlich zur Neige und dem grössten Eifer ergeht es ebenso. Die fünfte Sitzung der chemischen Section war nur schwach besucht; man sagt von 8 Mitgliedern. Ihr Berichterstatter ist leider nicht in der Lage nach Augenschein berichten zu können und er muss sich daher auf kurze Inhaltsangabe der vorgebrachten Mittheilungen beschränken.

Hr. Prof. Gilm aus W. Neustadt zeigt und erläutert einen von ihm construirten Gasregulator, der selbst bei kleinen Flammen constanten Druck hervorzubringen gestattet. Er bespricht weiter eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Rückstandes von Mineralwassern. Man dampft, statt in offener Schale, in horizontalen Glasröhren im Luftstrom ein und trocknet den Rückstand.

Hr. Dr. Marquart berichtet über ein auffallendes Zerreißen schmiedeeiserner Kessel beim Eindampfen neutraler Laugen von salpetersaurem Strontian.

Hr. Dr. Batka verliest eine Abhandlung über Thee und hebt namentlich die geringe Uebereinstimmung der verschiedenen Theeanalysen hervor. Hr. Prof. Hlasiwetz erklärt darauf, die Quantitäten der allgemeinen Pflanzenstoffe seien offenbar von vielen Zufälligkeiten abhängig, quantitative Bestimmungen haben also vorläufig wenig Werth.

Da sich Niemand mehr zum Worte meldet, wird die Sitzung (um 9½ Uhr) vom Vorsitzenden, Hrn. Prof. Böttger, geschlossen.

Die Thätigkeit der Section ist somit beendet. Ein Vortrag, den Hr. Prof. Virchow in der letzten allgemeinen Sitzung hält, vereinigt nochmals die noch Anwesenden. Dann trennen sich Alle.

Hat nun die diesjährige Versammlung Nutzen gebracht; hat sie namentlich dem statutenmässigen Hauptzweck Genüge geleistet? Man frage Alle, die in Innsbruck versammelt gewesen sind, denn „Stimmrecht besitzen ausschliesslich die bei den Versammlungen gegenwärtigen Mitglieder“ (§ 7 der Statuten).

Aug. Kekulé.

220. Ch. Friedel, aus Paris den 20. November 1869.

In der Sitzung der Academie vom 8. November lenkte Hr. Marès die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf die schnelle Umwandlung, welche der Schwefel erleidet, welcher — was bekanntlich geschieht — in grossen Quantitäten dazu verwendet wird, um die Traubenkrankheit in den Weinbergen des südlichen Frankreichs zu vertilgen.

Innerhalb kurzer Zeit (anderthalb Monate genügen) sind die Schwefelblumen in schwefelsauren Kalk umgewandelt, was man an den Auswitterungen der Erdoberfläche wahrnehmen kann, wenn lange kein Regen gefallen ist. Mit der Zeit ist die Erde, in welcher die geschwefelten Weinstöcke stehen, mit schwefelsaurem Kalk durchdrungen und das scheint einen günstigen Einfluss auf ihr Fortkommen zu haben.

Der Verfasser hat auch festgestellt, dass diese an Sulfaten reiche, mit Dünger reichlich gemischte und geschwefelte Ackererde keinen Schwefelwasserstoff abgibt.

Hr. Personne hat die Gegenwart von Chloroform in dem Blut von Thieren nachgewiesen, denen man Chloral beigebracht hatte, nach der Voraussicht, welche Hrn. Liebreich bei seinen Untersuchungen geleitet hat.

Das Chloroform kann im Blut nicht an seinem Geruch erkannt werden; jedoch ist es leicht, diesen Geruch zu erkennen, wenn man zu mit wenig Wasser verdünntem Albumin Chloral hinzufügt und dann bis 40° erwärmt. Als Hr. Personne auf diese Weise bei Ochsenblut verfuhr, konnte er durch Destillation eine kleine Menge Chloroform isoliren. Das Blut der Thiere, welche Chloral eubekommen hatten, wurde dem Verfahren unterworfen, welche bei der gerichtlich-medicinischen Untersuchung auf Chloroform eingeschlagen wird, d. h. nachdem ein Luftstrom hindurchgeleitet war, welcher die Dämpfe durch eine bis zum Rothglühen erhitzte Röhre hindurch in eine Lösung von salpetersaurem Silber führte, entstand der charakteristische Niederschlag. Hr. Personne hat sich ausserdem versichert, dass Chloral unter denselben Bedingungen keinen Niederschlag erzeugt.

Der Harn enthielt weder Chloral noch Chloroform.

Hr. Debray hat Krystalle von Goldchlorid erhalten, indem er Chlor über dünne, in einer bis auf 300° erhitzten Glasröhre befindliche Goldblättchen streichen liess. Das Chlorür verdichtet sich in Nadeln in einer gewissen Entfernung von dem erhitzten Theil; die Theilung in Protochlorür und Chlor wird durch den Ueberschuss von Chlor verhindert.

In der am 29. November versammelten chemischen Gesellschaft trägt Hr. Bourgoïn seine Untersuchungen über die Electrolyse weiter vor und glaubt darthun zu können, in welcher Form Körper in einer

Lösung existiren. Zu diesem Zweck stellt er die mir wenig gerechtfertigt erscheinende Hypothese auf, dass der elektrische Strom klar mache, was für ein Hydrat in Lösung sei, indem er dies Hydrat gänzlich zersetze — und nicht, wie man wohl mit Recht denken sollte, eine so gut wie möglich leitende molekulare Gruppierung bilde, auf welche sich seine zersetzende Kraft geltend macht.

Aus der Vergleichung der Gasmengen, welche bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden, und der Producte, welche sich an den Polen ansammeln, wenn die letzteren durch eine Scheidewand mit einer kleinen Oeffnung getrennt sind, schliesst er, dass Schwefelsäure im Hydratzustande $\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ in Lösung ist. Salpetersäure würde sein $\text{NHO}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$; schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium würden im wasserfreien Zustand in Lösung sein.

Es scheint mir, dass man ausser dem obigen Einwurfe noch bemerken kann, dass der Verfasser völlig die Wirkung vernachlässigt, welche die Diffusion selbst durch eine kleine Oeffnung hindurch ausüben kann, eine Wirkung, auf welche der Strom selbst nicht ohne Einfluss sein kann.

Hr. Bourgoïn veröffentlicht auch Versuche über die Elektrolyse der Alkaloide. Er hat Atropin, Brucin, Strychnin, Codein, Chinin der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen. Er macht aus den beobachteten Thatsachen den Schluss, dass die Salze der Alkaloide wie die Ammoniaksalze zersetzt werden. Am positiven Pol zeigen sich Oxydationserscheinungen, welche die charakteristischen Färbungen hervorbringen, welche die Basen mit Salpetersäure geben.

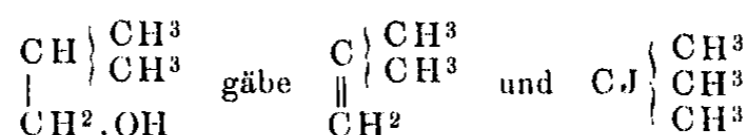
Hr. Salet zeigte der Gesellschaft eine kleine sinnreiche Vorrichtung vor, die ihm dazu dient, um Schwefel mittelst der Blaufärbung der Wasserstoffflamme aufzufinden. Sie besteht in einer engen Platinröhre, durch die ein an der Oberfläche von Wasser entzündeter Wasserstoffstrom geht. Die geringste Spur von Schwefel oder einem geschwefelten Körper bringt, in die Flamme eingeführt, die charakteristische Färbung hervor.

221. V. von Richter, aus St. Petersburg am 21. November 1869.

Der von mir in meiner letzten Correspondenz prognosticirte Stillstand in unseren chemischen Productionen ist von kürzerer Dauer gewesen als ich vermuthet. Die Sitzung unserer chemischen Gesellschaft vom 6./18. November bot des Interessanten so viel, dass ich mich wieder veranlasst sehe, Ihnen einige Mittheilungen zukommen zu lassen.

Aus Kasan war eine Mittheilung von Hrn. Morkownikoff ein-

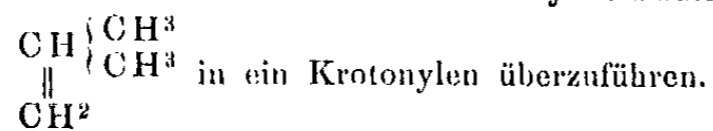
gesandt. Hr. Morkownikoff hatte bei einer frühern Gelegenheit folgende Sätze formulirt: 1) Wenn ein Alkohol die Elemente des Wassers, oder wenn sein Haloidanhydrid Haloidwasserstoff abgibt, so tritt mit dem Hydroxyl, resp. dem Haloid, ein Wasserstoffatom von demjenigen Kohlenstoffatom aus, welches verbunden ist mit dem Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe oder das Haloid enthält. 2) Bei directen Additionen unsymmetrisch constituirter Kohlenwasserstoffe C^mH^{2n} mit den Elementen von H^2O und HX vertheilen sich letztere so, dass das Hydroxyl oder das Haloid sich mit demjenigen Kohlenstoffatom verbindet, welches am wenigsten Wasserstoffatome enthält. Nach diesen Prämissen war vorauszusehen, dass aus dem normalen Butylalkohol ein Butylen $CH^3 - CH^2 - CH = CH^2$ entstehen müsse, welches mit HJ das Jodanhydrid des secundären Pseudobutylalkohols von Luynes geben würde. Ebenso muss aus dem Isobutylalkohol der tertiäre Butylalkohol von Butlerow entstehen:



Hr. Morkownikoff nahm zum Ausgange Gährungs-Isobutylalkohol, der bei $105-110^{\circ}$ siedete. Das daraus dargestellte Isojodbutyl, bei $115-123^{\circ}$ siedend, wurde durch concentrirte alkoholische Kalilauge in Butylen übergeführt und aus diesem durch Schütteln mit rauchender Jodwasserstoffsäure das Jodür gewonnen. Dieses Jodür siedete bei $98-100^{\circ}$. Durch Behandeln mit wässrigem Silberoxyd wurde daraus der tertiäre Butylalkohol erhalten; er siedete bei $81-83^{\circ}$ und krystallisirte.

Es gewähren demnach diese interessanten Reactionen einen bequemen Uebergang von den normalen Alkoholen zu den secundären, und von den primären Pseudoalkoholen zu den tertiären.

Hr. A. Butlerow theilte mit, dass er zur gleichen Zeit zu denselben Resultaten gekommen, wie Hr. Morkownikoff. Der von ihm verwendete Isobutylalkohol siedete bei $105-110^{\circ}$, das Jodür bei $115-120^{\circ}$. Er hat sich überzeugt, dass das daraus gewonnene Butylen identisch ist mit dem Butylen aus dem tertiären Butylalkohol. Ersteres siedet bei -6° , für den letzteren hatte Butlerow den Siedepunkt $-7-8^{\circ}$ gefunden. Das Jodisobutyl hat sich als das beste Material zur Darstellung des Butylens erwiesen; die directe Umwandlung des Alkohols vermittelt Schwefelsäure gelang nicht. Ebenso wird der Uebergang des Butylens in tertiären Butylalkohol am besten durch HJ vermittelt. Hr. Butlerow ist jetzt damit beschäftigt, dieses Butylen



Hr. G. Gustavson hat durch Erhitzen von Borsäure mit fünf-fach Chlorphosphor in zugeschmolzenen Röhren bei 140° Chlorbor BoCl^3 dargestellt; ebenso gelang es ihm, das Brombor zu erhalten.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg haben durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetoluid Mono- und Dinitroacetoluid erhalten. Aus dem erstern wurde durch Kalilauge Orthonitro(para)-toluidin abgeschieden, welches sich von dem Paranitrotoluidin (aus Dinitrotoluol) durch den Schmelzpunkt 114° und durch die Unfähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, unterscheidet. Aus dem Orthonitrotoluidin wurde die Diazoverbindung dargestellt und erwarten die HH. Beilstein und Kuhlberg daraus das Orthonitrotoluol zu erhalten.

Durch Einwirkung von HJ auf Metadiazotoluol haben dieselben Metajodtoluol erhalten, welches bei 204° siedet und mit Salpetersäure ein krystallinisches Nitroprodukt giebt.

Ferner haben die HH. Beilstein und Kuhlberg bei der Bereitung von Metatoluidin aus Metanitrotoluol mittelst Zinn und Salzsäure als Nebenprodukt ein Chlortoluidin erhalten, welches bei $29,5^{\circ}$ schmilzt und bei 240° siedet. Sie machen darauf aufmerksam, dass stets bei der Reduction von Nitrokörpern durch Zinn und Salzsäure neben den Amidderivaten auch Chloramidprodukte erhalten werden.

Hr. Wroblewsky hat aus Chlortoluol, bei $156-160^{\circ}$ siedend, Nitrochlortoluol dargestellt, welches bei $242-255^{\circ}$ siedete. Durch vielfaches Fractioniren gelang es, daraus zwei Isomere abzuscheiden; das eine (α) siedet bei 243° , sp. Gewicht 1,307 bei 18° , das andere (β) bei 253° , sp. Gew. 1,3259 bei 18° . Beide krystallisiren nicht bei -13° . Beide Nitrochlortoluole wurden getrennt reducirt. Der α -Körper giebt flüssiges Chlortoluidin, welches bei -14° nicht erstarrt; es siedet bei 238° , sp. Gew. 1,1855 bei 0° . Sein HCl-Salz krystallisirt mit $1\text{H}^2\text{O}$, das HNO^3 -Salz schmilzt bei 179° . Das β -Nitrochlortoluol giebt ein Chlortoluidin, welches in grossen Blättchen krystallisirt und bei 241° siedet. Das HCl-Salz ist wasserfrei, das HNO^3 -Salz schmilzt bei 165° . Beide Salze sind schwerer löslich als die Salze des α -Körpers.

Die HH. A. Engelhardt und Latschinow haben, aufmerksam gemacht durch die Beobachtung von Barth, gefunden, dass beim Schmelzen von reinem α -toluolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat, neben α -Kresol, Paraoxybenzoesäure erhalten wird. Da Barth aus dem Gemenge beider Sulfosäuren (α und β) Paraoxybenzoesäure und Salicylsäure erhalten hat, so schliessen dieselben, dass die Salicylsäure aus dem β -Sulfosalz entstanden sei und dass ihr β -Kresol zur Salicylreihe gehöre.

Ferner haben die HH. Engelhardt und Latschinow beim Schmelzen des zuerst auskrystallisirenden Kaliumsalzes der Xylolsulfosäure (aus rohem Xylol) mit Kalihydrat neben mehreren Xylenolen, deren Trennung noch nicht gelungen. Kresotinsäure $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^3$ erhalten.

Dieselbe schmolz bei $147-150^{\circ}$ und die wässrige Lösung wurde durch Eisenchlorid violett gefärbt. Dieselbe Kresotinsäure haben die HH. Engelhardt und Lutschinow schon früher aus ihrem α -Kresol vermittelst Na und CO^2 erhalten. Vogt hat (Zeitschrift f. Chemie 1869, 577) dieselbe Kresotinsäure (Schmelzpunkt 148°) aus der Chlorxyloisulfosäure erhalten.

Hr. Maikopara hat aus den beiden isomeren Naphtalinsulfosäuren (α und β) die entsprechenden Chloranhydride, Amide und Mercaptane dargestellt. Das α -Sulfochloranhydrid schmilzt bei 86° ; das α Amid schmilzt bei 150° , das α -Mercaptan krystallisirt undeutlich. Das β -Chloranhydrid schmilzt bei 76° ; das β -Amid bei 211° ; das β -Mercaptan krystallisirt in glänzenden Schuppen, die bei 136° schmelzen. Die β -Derivate unterscheiden sich ebenso wie das β -Naphtol von den α -Derivaten durch ihre grössere Beständigkeit und Krystallisirbarkeit, den höhern Schmelzpunkt und die geringere Löslichkeit. Kimberley (Ann. CXIV, 129) und Schertel (Ann. CXXXII, 91) haben aus der rohen Naphtalinsulfosäure dieselben Produkte dargestellt; aus der Untersuchung von Maikopara ergibt sich, dass letztere der α -Reihe angehören.

Ihr Correspondent theilte mit, dass die Reaction von Hlasiwetz, welche zu Jodverbindungen führt, sich ebenfalls zum Bromiren eigne. Brom wirkt in Gegenwart von Quecksilberoxyd sehr energisch substituierend, eine Bildung von unterbromiger Säure konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Durch Behandeln von Benzoesäure in Wasser mit Brom und Quecksilberoxyd habe ich eine Brombenzoesäure erhalten, die mit der durch Einwirkung von Brom auf Benzoesäure erhaltenen Metabrombenzoesäure identisch zu sein scheint.

Ferner machte Ihr Correspondent darauf aufmerksam, dass, wie durch Condensation dreier Acetonmolecüle das symmetrische Trimethylbenzol entsteht, so durch Condensation zweier Molecüle Aceton das symmetrische Dimethyltetrol entstehen dürfte, und dass es daher angezeigt wäre, diesen Kohlenwasserstoff, der bei gegen $70-80^{\circ}$ sieden müsste, unter den Condensationsprodukten des Acetons aufzusuchen.

Hr. D. Mendelejeff verlas eine längere Abhandlung über die specifische Wärme. Da er in derselben zu interessanten chemischen Schlüssen gelangt, glaube ich wenigstens einen kurzen Abriss daraus Ihnen bringen zu müssen.

Das Gesetz von Dulong und Petit über die specifische Wärme der einfachen Körper hat für viele Forscher, wie Duprès und Hirn, seine Allgemeinheit verloren, da das Produkt aus dem Atomgewicht und der specif. Wärme bei einigen Körpern 6—6,8, bei andern wie für Schwefel und Kohlenstoff nur 5—2 beträgt. Mendelejeff ist der Ansicht, dass diese Abweichungen daraus entspringen, dass man das Atomgewicht und nicht das Moleculargewicht in Betracht zieht.

Die specif. Wärme der Gase bei constantem Druck (s) wird nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie, wenn man keine innere Arbeit für die Gase annimmt, nahezu durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{sP}{n} = K + \frac{2}{n},$$

wo K die absolute specif. Wärme der Atome = 2,4 beträgt, P das Moleculargewicht und n die Anzahl der Atome im Molecül bedeutet. So berechnet sich z. B. für den Sauerstoff, wo $P = 32$ und $n = 2$, die specif. Wärme des Atoms $\frac{s \cdot P}{n}$ zu 3,45; der Versuch ergibt 3,48.

Für die Alkoholdämpfe, wo $P = 46$ und $n = 9$, ist $\frac{sP}{n} = 2,6$;

der Versuch ergibt 2,3. Die Abweichungen entspringen aus der innern Arbeit, die für Dämpfe, flüssige und feste Körper sehr bedeutend ist. Indem er nun die Formel für die Gase auch für die festen Körper anwendet, und voraussetzt, dass in ihnen, wie in den Dämpfen, die innere Arbeit von P und n abhängt, und dass die absolute specifische Wärme der Atome K gleich 2,4 bleibt, sucht Mendelejeff für die festen einfachen und zusammengesetzten Körper das Maximum und Minimum der beobachteten specif. Wärmen der Atome

$\left(\frac{sP}{n}\right)$ zu bestimmen. Für zusammengesetzte Körper verändert sich diese Grösse augenscheinlich mit P und n , so dass bei grossem P und geringem n sie das Maximum 6—6,8 erreicht — bei grossem n dagegen und geringem P nähert sie sich zuweilen der Minimalgrenze 2,4. So variirt für NaCl , MgO u. s. w., wo $n = 2$, der Ausdruck $\frac{sP}{n}$ von 5,0—6,8; für C^{10}H^8 , $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ u. s. w., wo $n = 18$ und 21, variirt $\frac{sP}{n}$ von 4 bis 2. Indem man diese Begriffe auf die einfachen

Körper anwendet, muss man zwei Gruppen derselben unterscheiden. Für die eine Gruppe, wohin wohl alle Metalle gehören, wo $n = 1$ oder 2 beträgt hat der Ausdruck $\frac{s \cdot P}{n}$ den grössten Werth 6—6,8. Für

diesen Fall gilt das Gesetz von Dulong und Petit. Die andere Gruppe umfasst diejenigen einfachen Körper, deren Molecül aus mehreren Atomen besteht. Da bei ihnen also n gross ist, nähert sich für dieselben der Ausdruck $\frac{s \cdot P}{n}$ um so mehr der Grenze 2,4, je grösser

n ist. So beträgt der Ausdruck für As^4 6,1; für Schwefel, dessen Molecül wenigstens aus 6 Atomen besteht, 5,2. Da für zusammengesetzte Körper, in denen $n = 6$ ist (wie Na^2CO^3 , KMnO^4 , NH^4Cl u. s. w.), der Ausdruck $\frac{s \cdot P}{n}$ 3,3 — 4,8 beträgt, so ist für den

Schwefel nicht die geringe, sondern vielmehr die grosse specif. Wärme auffallend. Für den Kohlenstoff (ebenso für Bor, Silicium) beträgt $\frac{s \cdot P}{n}$: 2,8. Obgleich das wahre Moleculargewicht des Kohlenstoffs nicht bekannt ist, so muss sein Molecül doch aus mehreren Atomen bestehen, was durch die geringe specif. Wärme bestätigt wird. Mendelejeff vergleicht ferner H^2O und H^2O^2 mit O^2 und O^3 , ebenso H^2S , H^2S^3 , H^2S^5 mit S^2 , S^4 und S^6 ; PH^3 und P^2H^4 mit P^4 . Da der Kohlenstoff sich mit Wasserstoff ausser zu CH^4 , C^2H^2 , auch zu $C^{10}H^8$, überhaupt zu C^nH^{2m} verbindet, so müssen verschiedene Modificationen des Kohlenstoffs existiren, C^2 , C^3 , C^n , wo n sehr gross sein kann, wie in der Kohle, im Graphit und am grössten im Diamant.

Mittheilungen.

222. L. Henry: Untersuchungen über die ätherartigen Abkömmlinge der mehrwerthigen Säuren und Alkohole.

(Zweiter Theil.)

Anisderivate.

Ich habe in einer früheren Veröffentlichung*) die Verschiedenheiten bezeichnet, welche man, nach verschiedenen Gesichtspunkten, zwischen den einfachen Wasserstoffverbindungen und den entsprechenden methylirten und äthylirten Verbindungen feststellt. Ich habe da zum Theil die Aufmerksamkeit auf die Beständigkeit gelenkt, welche im allgemeinen die Methoxyl- CH_3O und Aethoxyl- C_2H_5O Gruppen gegen den fünffach Chlorphosphor und fünffach Bromphosphor zeigen. Ich hatte in dieser Notiz nur auf die eigentlichen sogenannten Alkohol-Verbindungen und ihre ätherartigen Derivate Rücksicht genommen, in der Erwartung, dass ich zur Stütze dieser allgemeinen Ansichten neue experimentelle Beweise würde beibringen können**). Ich glaube, schon jetzt darthun zu können, dass man bei den Phenol-Verbindungen zwischen den Hydroxylverbindungen und ihren ätherartigen Abkömmlingen analoge Beziehungen findet.

Wie fundamental auch sonst die Verschiedenheiten sein mögen, welche die Phenole von den wirklichen Alkoholen trennen:

*) Diese Berichte II, S. 276.

***) Ich habe verschiedene Aethyl-Verbindungen, neutrale und alkoholische Aether, sowie die Aether der Glycol-Milch-Aepfel-Wein-Citronen-Säure der Einwirkung von PCl_5 unterworfen; obgleich meine Untersuchungen hierüber noch nicht völlig abgeschlossen sind, kann ich schon jetzt mit Recht behaupten, dass bei den verschiedenen Reactionen die Aethoxyl- C_2H_5O Gruppe unangegriffen geblieben ist.

Die Hydroxylgruppe des Phenols ist bekanntlich eben so leicht und auf dieselbe Weise durch PCl_5 angreifbar wie die Hydroxylgruppe der Alkohole; ebenso trifft es gemäss einer natürlichen Consequenz zu, dass die Methoxyl- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, Aethoxyl- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, u.s.w.-Gruppen der Einwirkung dieses Reagens gleich beständig Widerstand leisten, sei es, dass sie zu den Phenolen oder wahren Alkoholen gehören. Bei der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor formen sich die phenolartigen Hydroxylgruppen auf eine allgemeine Weise um; diejenigen wenigstens, welche nur einmal die Hydroxylgruppe enthalten, bilden, welches auch die Rolle sei, welche die Gruppen spielen oder der Typus, zu dem sie gehören, entsprechende Chlorderivate durch Ersetzung des HO durch Cl . Ich glaube, dass es unnöthig ist, für diese allgemeinen, wohlbekannten Thatsachen Beispiele anzuführen.

Die ätherartigen Phenolverbindungen verhalten sich anders. Wir haben dafür den Beweis in der Natur und der Zusammensetzung derjenigen Producte, welche im allgemeinen aus den Anisverbindungen durch Einwirkung von PCl_5 entstehen*).

Es sei mir erlaubt, hier einige Thatsachen anzuführen.

Anissäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C} \\ \text{COHO} \end{smallmatrix}$ giebt, mit PCl_5 behandelt Anisylchlorür $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C} \\ \text{COCl} \end{smallmatrix}$; unter denselben Bedingungen giebt Anissäureamid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C} \\ \text{CONH}_2 \end{smallmatrix}$, wie wir weiter sehen werden, Anisnitril $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$.

Diese zwei Reactionen sind besonders lehrreich, wenn wir sie mit denen zusammenstellen, welche unter ähnlichen Umständen bei zwei mit diesen analogen phenolartigen Hydroxylverbindungen stattfinden, nämlich der Salicylsäure, welche Metachlorbenzoylchlorür $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{C} \\ \text{COCl} \end{smallmatrix}$ giebt, und der Amidosalicylsäure, die Metachlorbenzonnitril $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{C} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ bildet**).

Der zweite Fall, in dem man sich ein Molecül Wasser abspalten sieht, dessen Elemente zwei verschiedenen Theilen des Amids angehören, scheint mir zumal geeignet zu sein, die ganz besondere Festigkeit erkennen zu lassen, welche die CH_3O -Gruppe dem PCl_5 entgegensetzt.

*) Die Constitution der Anissäure ist — Dank den Untersuchungen der HH. Saytzeff und Ladenburg — wohl bekannt; es ist mehr als ausreichend nachgewiesen, dass die Anissäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ nichts ist als Methylparaoxybenzoesäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C} \\ \text{COHO} \end{smallmatrix}$.

***) S. meine Notiz in den Berichten, II, S. 490.

Anisaldehyd, $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_2O \\ < CHO \end{matrix}$ wurde schon bei gewöhnlicher Temperatur von PCl_5 lebhaft angegriffen. Behandelt man das bei der Reaction erhaltene Product mit Wasser, so wird der anfänglich vorhandene Aldehyd unverändert zurückgebildet. Dieser Umstand beweist schon an sich, dass bei dieser Operation die CH_3O -Gruppe nicht angegriffen wird und dass die Umwandlung des Aldehyds auf einer andern Seite des Molecüls stattgefunden hat, sonst hätte man nach dem Behandeln mit Wasser Parachlorbenzoesäurealdehyd $C_6H_4 \begin{matrix} < Cl \\ < COH \end{matrix}$ erhalten*).

Ich will endlich hinzufügen, dass bei der Einwirkung auf Anethol $C_{10}H_{12}O$ (oder $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3O \\ < C_3H_5 \end{matrix}$ nach Hrn. Ladenburg) [eine Verbindung, die, da sie als Ausgangspunkt für die Darstellung von Anisverbindungen im allgemeinen dient, welches auch ihre Constitution und chemische Bezeichnung sein möge, nothwendig, ebenso wie die Anisderivate selbst die Gruppe CH_3O enthalten müsste] der fünffach Chlorphosphor sich wie ein Gemenge von PCl_3 und freiem Cl_2 verhält und den Körper in Anetholchlorür $C_{10}H_{11}ClO$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3O \\ < C_3H_4Cl \end{matrix}$ umwandelt**).

Ich will diese Mittheilung mit der Beschreibung von Anisnitril und seinen einfach nitrirten Abkömmlingen schliessen, Verbindungen, welche die Reihe der bisher bekannten Anisderivate vervollständigen sollen.

Anisnitril oder Methylparoxybenzoylnitril $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3O \\ < CN \end{matrix}$.

Ich erhielt diesen Körper aus dem Anisamid $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3O \\ < CONH_2 \end{matrix}$ unter verschiedenen Umständen:

1) durch Entwässerung des Amids ohne Einwirkung von Wärme allein.

Das Anisamid schmilzt bei $137-138^\circ$; wird es in einer kleinen ubulirten Retorte schnell erhitzt, so destillirt es allmählig fast unzersezt gegen 295° über und sublimirt in breiten Blättchen; wird es längere Zeit über seinen Siedepunkt erhitzt, so verwandelt es sich, indem es Wasserdampf und ein wenig Ammoniak abgibt, theilweis in Nitril; das Nitril destillirt, mehr oder weniger mit unverändertem Amid vermischt über; durch eine einfache Behandlung mit Aether,

*) Es schien mir aus mehreren Gründen von Interesse zu sein, das Studium der Einwirkung von PCl_5 auf Anisaldehyd wieder aufzunehmen. Ich werde nächstens in einer andern Veröffentlichung die Resultate meiner Untersuchungen über diesen Punkt bekannt machen.

***) Ladenburg, Berichte II, S. 371.

der das Nitril sehr leicht löst, gelingt es, die beiden Körper zu trennen.

2) Durch Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor.

Diese Reaction ist der analog, welcher zum Theil auch die andern aromatischen Amide unterworfen sind. *)

3) Durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf das Amid.

Man destillirt in einer kleinen tubulirten Retorte, die in ein Kühlrohr passt und mit einem Thermometer versehen ist, ein Gemisch von Amid und fünffach Chlorphosphor, und zwar wendet man beide Verbindungen im Molekularverhältniss an. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur; es spaltet sich HCl ab; die Masse schmilzt, erhitzt wird sie allmähig gelb, alsdann braun. Bei dieser Destillation geht Anfangs Phosphoroxychlorid, POCl_3 , über, sodann erhöht sich die Temperatur schnell auf $250^\circ - 255^\circ$, wo sie constant bleibt; es destillirt dann eine farblose Flüssigkeit über, die in dem Kühlrohr zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt; in der Retorte bleibt ein geringer kohligter Rückstand.

Es ist dies die richtige Weise, Anisnitril darzustellen, wie schliesslich alle flüchtigen aromatischen Nitrile. Die Reaction verläuft sehr glatt und die Ausbeute ist beträchtlich; weil die Methyloxyl- CH_3O Gruppe bei der Berührung mit POCl_3 das Amid bildet, vermeidet man die grossen Verluste, denen man ausgesetzt ist, wenn man PCl_5 auf die phenolartigen Hydroxylderivate einwirken lässt, wie das bekanntlich bei der Bereitung von Metachlorbenzonitril $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CN} \end{matrix}$ aus dem Amid und Salicylsäurenitril geschieht.

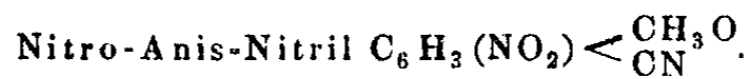
Eine einzige Krystallisation aus Aether genügt, um das Product im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten.

Das Anisnitril ist ein Körper von bemerkenswerthem Aussehen; man erhält ihn durch freiwillige Verdunstung aus ätherischer Lösung in dicken, ein bis zwei Centimeter langen, langgezogenen Krystallen, die schiefe rechteckige Prismen zu sein scheinen. Die Krystalle sind weiss und glänzend, sie besitzen einen durchdringenden, eigenthümlichen, unangenehmen, ranzigen Geruch.

Der Körper ist selbst in kaltem Aether sehr löslich; Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoff lösen ihn gänzlich; in kaltem Wasser ist er unlöslich, aber ziemlich löslich in heissem, woraus er sich beim Erkalten in Gestalt kleiner Nadeln wieder abscheidet. Er schmilzt bei $56^\circ - 57^\circ$ zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten in eine harte, spröde, krystallinische Masse verwandelt; er siedet ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei $253^\circ - 254^\circ$ (uncorrig.).

*) Siehe meine Mittheilung in den „Berichten“ II, pag. 805.

Rauchende Salpetersäure verwandelt ihn in seine Nitroverbindung $C_6H_3NO_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CH_3O \\ CN \end{smallmatrix} \right.$. Wenn man ihn in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer mässig concentrirten Lösung von kaustischem Kali einige Zeit auf $120^\circ - 130^\circ$ erhitzt, so bildet er Anissäure zurück (Schmelzpunkt 175°).



Dieser Körper entsteht, wie ich schon gesagt habe, bei Einwirkung von Salpetersäure auf Anisnitril.

Sehr concentrirte Salpetersäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Gasabgabe das Anisnitril, indem sie sich lebhaft roth färbt und stark erhitzt; man muss kühlen und darf das Nitril jedes Mal nur in kleinen Portionen in die Säure eintragen. Beim Hinzufügen einer grossen Menge Wassers zu der Flüssigkeit fällt die Nitroverbindung in Form einer weissen, flockichten, voluminösen Masse aus.

Das Nitroanisnitril krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung bei der Abkühlung in kleinen weissen Nadeln von perlmutterähnlichem Ansehen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (namentlich in heissem), in Aether u. s. w.; er schmilzt bei $149^\circ - 150^\circ$ zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten in eine krystallinische Masse verwandelt, welche nach einiger Zeit zerfällt und sich in glänzenden dünnen Platten auseinanderblättert; ein wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt der Körper in durchsichtigen, dünnen Lamellen.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Körper wurden alle analysirt. Die Einzelheiten der Analysen finden sich in einer in dem Bulletin der Königl. Belgischen Akademie der Wissenschaften veröffentlichten Mittheilung.

Ich werde in einer späteren Veröffentlichung Beobachtungen über die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf die Anisole und die ätherartigen Methyl-, Aethyl- u. s. w. Verbindungen des Phenols veröffentlichen.

223. Jul. Thomsen: Ueber eine neue den Platinbasen angehörige Gruppe von Doppelchloriden.

Wenn man Platinchlorürammonium ($PtCl \leftarrow NH^3 \cdot HCl$ *) mit Ammoniak behandelt, bildet sich bekanntlich die Chlorverbindung der zweiten Reiset'schen Platinbasis ($PtCl, NH^3$).

*) Ich benutze in dieser Mittheilung die Aequivalentbezeichnung.

Wird eine Lösung dieser Verbindung einige Zeit mit einem Ueberschuss von Ammoniak erwärmt, bildet sich die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Basis ($\text{PtCl} \cdot \text{N}^2\text{H}^6 + \text{HO}$).

Wenn eine Lösung dieser Verbindung mit Salpeter-Salzsäure, Chromsäure, Eisenchlorid oder Kupferchlorid erwärmt wird, bildet sich bekanntlich das Chlorür der Gros'schen Basis ($\text{PtCl}^2, \text{N}^2\text{H}^6$).

Wenn ferner Platinchlorür zu einer Lösung des Chlorürs der ersten Reiset'schen Basis hinzugesetzt wird, entsteht nach Peyronne das grüne Magnus'sche Salz ($\text{PtCl}, \text{N}^2\text{H}^6, \text{PtCl}$).

Wenn endlich mit Chlorwasserstoffsäure stark versetzte Lösungen verschiedener Chlormetalle, wie Zink-, Nickel-, Kupfer- und Cadmiumchlorid, zu der genannten Lösung der ersten Reiset'schen Basis hinzugefügt werden, bilden sich die von Buckton beschriebenen Doppelchlorüre der Platinbasen ($\text{RCl}, \text{PtCl}, \text{N}^2\text{H}^6$).

Zufolge meiner Untersuchungen lässt sich eine zweite Reihe von Doppelchloriden von derselben quantitativen Zusammensetzung wie die von Buckton beschriebenen, aber mit ganz abweichenden Eigenschaften darstellen, indem man zu einer Lösung des Platinchlorürammoniums ($\text{PtCl}, \text{NH}^2, \text{HCl}$) eine ammoniakalische Lösung eines Metallsalzes, wie des Kupfers, Zinks, Cadmiums, Nickels oder Silbers hinzusetzt.

Das zuerst entdeckte Glied dieser Reihe von Doppelchloriden ist von Millon und Commaile dargestellt, indem sie eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit einer ammoniakalischen concentrirten Lösung von Kupferchlorür behandelten. Es bildete sich ein violetter krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{CuCl}, \text{PtCl}, \text{N}^2\text{H}^6$.

Die Haupteigenschaften dieser Doppelchloride sind die folgenden: Sie sind krystallinisch, bilden oft zolllange Prismen von verschiedener Farbe, je nach dem Metall. Das Kupfersalz ist violett; das Nickelsalz ist goldgelb, nach dem Trocknen grülichgelb; das Cadmiumsalz ist orange; das Zinksalz hellorange und das Silbersalz hellrosa. Mit Ausnahme des Silbersalzes vertragen diese Salze die Temperatur von 120° , ohne zersetzt zu werden. Bei dieser Temperatur giebt aber das Silbersalz eine bedeutende Menge Ammoniak. Bei höherer Temperatur werden sie alle zersetzt; es bildet sich Chlorammonium, Chlorwasserstoff und Stickstoff, und es bleibt ein Rückstand von Platin und Chlormetall. Sie sind unlöslich oder schwer löslich in Wasser und in Ammoniak, lösen sich aber ziemlich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und aus dieser Lösung schlägt Ammoniak das Salz wieder nieder.

Eben durch die Löslichkeit in Chlorwasserstoffsäure und die Unlöslichkeit in Wasser unterscheiden sie sich von den Salzen Buckton's, welche löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure sind. Sie unterscheiden sich ferner ganz bestimmt durch ihre Farben und dadurch, dass die Salze Buck-

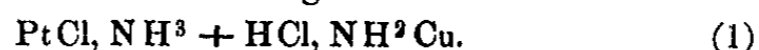
ton's mit Chlorwasserstoffsäure und Kupferchlorid einen fast weissen Niederschlag (die Chlorverbindung der Gros'schen Basis) *) geben, während die von mir dargestellten Doppelsalze diese Reaction nicht zeigen.

Ich werde jetzt versuchen zu zeigen, welcher Zusammenhang zwischen dem grünen Magnus'schen Salze, den von Buckton und den von mir dargestellten Doppellechloriden existirt. Folgende Positionen geben darüber Aufschluss.

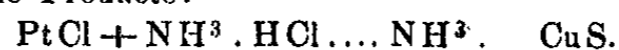
Wenn man das von M. und C. dargestellte, zu meiner Reihe gehörige Kupfer-Platinsalz, in Salzsäure löst und mit Ammoniak vorsichtig versetzt, scheidet sich die ganze Kupfermenge als Oxychlorid aus der Lösung, und die Flüssigkeit giebt nach Hinzusetzen von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen Krystalle von Platinchlorürammonium ($\text{PtCl} + \text{NH}^3 \cdot \text{HCl}$).

Behandelt man ferner dasselbe Salz auf nassem Wege mit Schwefelwasserstoff, indem man das Hinzuleiten von Schwefelwasserstoff unterbricht, bevor die Zersetzung vollständig wird, so zeigt sich die Flüssigkeit alkalisch und riecht nach Ammoniak. Die filtrirte rothgefärbte Flüssigkeit giebt nach Neutralisation mit Salzsäure und Concentration ebenfalls Krystalle von Platinchlorür-Chlorammonium.

Erinnert man sich ferner, dass diese Doppelverbindungen derart dargestellt werden, dass man zu einer ammoniakalischen Lösung von Platinchlorür eine ebenfalls ammoniakalische Lösung des entsprechenden Chlormetalls hinzusetzt, so ergiebt sich leicht, dass die Bestandtheile folgendermassen aneinandergereiht sein müssen:

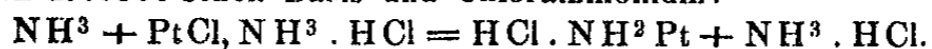


Die Zersetzung dieser Verbindung durch Schwefelwasserstoff giebt alsdann folgende Producte:

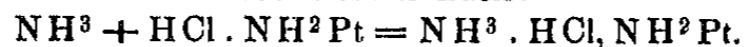


Die rationelle Formel der Salze des Hrn. Buckton und das grüne Magnus'sche Salz lässt sich folgendermassen ableiten.

Ammonium-Platinchlorür giebt mit Ammoniak das Chlorür der zweiten Reiset'schen Basis und Chlorammonium:



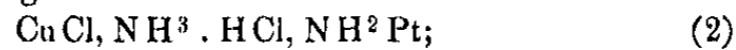
Eine fernere Reaction des Ammoniaks auf diese Verbindung giebt das Chlorür der ersten Reiset'schen Basis:



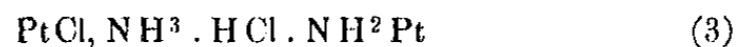
Dieses Salz giebt mit stark chlorwasserstoffhaltiger Lösung von Kupferchlorid das von Buckton dargestellte schöne Kupferplatinsalz,

*) Ich habe die Beobachtung gemacht, dass die in Wasser und Salzsäure fast ganz unlösliche Chlorverbindung der Gros'schen Basis ($\text{PtCl}_2, \text{N}^2 \text{H}^6$) durch Schwefelwasserstoff auf nassem Wege unter Ausscheidung von Schwefel in die leicht lösliche Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Basis verwandelt wird.

dessen Formel die folgende wird:



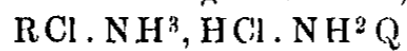
dagegen giebt es mit einer chlorwasserstoffsäuren Lösung von Platinchlorür das grüne Magnus'sche Salz, dessen Formel demnach folgende wird:



Vergleicht man die drei Formeln 1, 2 und 3, so sieht man leicht, dass das Magnus'sche Salz eine intermediäre Stufe zwischen den von Buckton und den von mir dargestellten Salzen bildet; es ist nämlich:

Buckton: $\text{R Cl, NH}_3 \cdot \text{HCl, NH}_2\text{Pt}$, löslich in HO, unlöslich in HCl,
 Magnus: $\text{PtCl, NH}_3 \cdot \text{HCl, NH}_2\text{Pt}$, unlöslich in HO, unlöslich in HCl,
 Thomsen: $\text{PtCl, NH}_3 \cdot \text{HCl, NH}_2\text{R}$, unlöslich in HO, löslich in HCl,
 wenn R die verschiedenen Metalle bezeichnet, welche in die Verbindungen hineintreten. Wie man sieht, steht das Magnus'sche Salz auch bezüglich der Eigenschaften zwischen den beiden Gruppen von Salzen.

Es folgt demnach aus dieser Untersuchung, dass die von Buckton und die von mir dargestellten ammoniakalischen Platindoppelchloride mit dem grünen Magnus'schen Salze eine grosse Reihe von Verbindungen bilden, deren allgemeine Formel

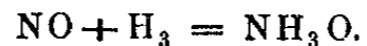


ist, indem R oder Q oder beide zugleich Platin bezeichnen. Von diesen Verbindungen bilden sich die von Buckton dargestellten, durch Fällung von Platinchlorür-Biammoniak (Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Basis) mittelst einer salzsauren Lösung eines Chlormetalls, während die von mir beschriebenen durch Fällung von Platinchlorür-Chlorammonium mittelst einer ammoniakalischen Lösung eines Chlormetalls dargestellt werden.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, November 1869.

224. E. Ludwig und Th. Hein: Synthese des Hydroxylamins.*)

Durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäure-Aethyläther erhielt W. Lossen**) neben andern Producten die chlorwasserstoffsäure Verbindung einer Base NH_3O , welche er Hydroxylamin nannte; es ist uns gelungen, diesen Körper durch directe Addition von nascirendem Wasserstoff zu Stickoxyd darzustellen:



*) Vergl. d. Bericht über d. Naturf.-Versamml. in No. 17 dieser Berichte. W.

**) Zeitschrift f. Chem., neue Folge I., 551 u. Ann. d. Chem. u. Pharm., VI. Suppl.-Bd., 220.

Das zu unseren Versuchen verwendete Stickoxyd war aus einer sauren Lösung von Eisenvitriol und Salpetersäure bereitet, durch Waschen mit Wasser und Kalilauge sorgfältig gereinigt; als Quelle für den nascirenden Wasserstoff eignet sich am besten Zinn und verdünnte Salzsäure; entweder erhitzt man das Metall mit der Säure zum Kochen oder man bewirkt die Lösung des Metalls in verdünnter Salzsäure durch Zusatz einer geringen Menge von Platinchlorid; der letztere Weg ist für den vorliegenden Zweck der bequemere, in Bezug auf Ausbeute sind beide gleich gut.

Statt Zinn kann auch granulirtes Blei angewendet werden, wenn man der Salzsäure etwas Platinchlorid zusetzt; Versuche, die wir mit Zink und Salzsäure anstellten, ergaben ein negatives Resultat. Die Reaction scheint in diesem Falle zu energisch zu sein, so dass das sich bildende Hydroxylamin durch den nascirenden Wasserstoff sofort in Ammoniak verwandelt wird.

Der von uns zur Synthese des Hydroxylamins angewendete Apparat war folgendermassen eingerichtet: in einem Glas-Gasometer wurde das reine Stickoxydgas angesammelt und aus demselben durch den Druck einer entsprechend hohen Wassersäule im langsamen, regelmässigen Strome durch ein System von vier bis sechs mit einander verbundenen Kolben geleitet, welche die kochende Mischung von granulirtem Zinn und Salzsäure enthielten; oder wenn wir bei gewöhnlicher Temperatur arbeiteten, waren Zinn und Salzsäure nebst einer kleinen Quantität Platinchloridlösung in vier etwa 40 Centimtr. hohen Cylindern vertheilt, welche durch seitliche, nahe am Boden befindliche Tubulaturen mit einander vereinigt waren.

Am Beginne der Reaction tritt bedeutende Erwärmung ein, nach etwa zweistündigem Durchleiten des Stickoxydgases ist der Process beendet. Die von dem ungelösten Zinn abgeessene Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff vollständig gefällt und das Filtrat vom Schwefelzinn im Wasserbade zur Trockene verdampft; die trockene Salzmasse, welche etwa zur Hälfte aus Salmiak besteht und auch eine geringe Menge Eisenchlorid enthält, wird zur Entfernung des letzteren mit wenig kaltem absoluten Alkohol gewaschen, sodann mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei der Salmiak zum grossen Theile ungelöst bleibt, während das salzsaure Hydroxylamin in Lösung geht; der in der Lösung enthaltene Salmiak wird mit alkoholischer Platinchloridlösung gefällt und abfiltrirt; im Filtrate hat man das salzsaure Hydroxylamin und das überschüssig zugesetzte Platinchlorid; fügt man eine genügende Menge von wasserfreiem Aether zu, so scheidet sich das reine Hydroxylaminsalz in kleinen Krystallen ab, welche man mit Aether wäscht und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die nach dem beschriebenen Vorgange erhaltene Verbindung zeigt

alle von W. Lossen (l. c.) angegebenen Reactionen des salzsauren Hydroxylamins, nach der vorgenommenen Elementaranalyse dessen Zusammensetzung und nach den von Hrn. A. Brézina, Assistenten am K. K. Hof-Mineralien-Cabinete in Wien, ausgeführten Messungen auch dieselbe Krystallform, und es ist somit die Identität der von uns aus Stickoxyd und Wasserstoff dargestellten Verbindung mit dem Lossen'schen Hydroxylamin erwiesen.

Die Bildung des Hydroxylamins aus Salpetersäure-Aethyläther durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure dürfte wahrscheinlich im Endproceß auf die von uns beobachtete Reaction zurückzuführen sein; Lossen nimmt an (l. c.), dass der Salpetersäure-Aethyläther zunächst in Alkohol und Salpetersäure zerfällt, und dass somit das Hydroxylamin durch die Wirkung der Salpetersäure auf Zinn und Salzsäure entsteht; durch das Zinn wird aber zum Theil wenigstens aus der Salpetersäure Stickoxyd gebildet, Zinn und Salzsäure liefern den nascirenden Wasserstoff, und so sind dieselben Bedingungen geliefert, unter denen wir die directe Bildung des Hydroxylamins durch Addition beobachtet haben.

Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie,
November 1869.

225. O. Liebreich: Strychnin als Antidot bei Chloral-Vergiftung.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.)

Ich hatte Gelegenheit, nach Anwendung des Chloralhydrats die Erscheinungen eines ausgesprochenen Starrkrampfes schwinden zu sehen; da die Wirkung des Strychnins bei Menschen und Thieren sich ebenfalls durch einen Tetanus und Trismus manifestirt, so versuchte ich, bei Thieren, denen ich Strychnin gegeben, die giftige Wirkung des letzteren durch Anwendung von Chloralhydrat aufzuheben; in der That gelingt es, selbst bei Darreichung tödtlicher Dosen Strychnins dasselbe unschädlich zu machen. Es ist jedoch dann erforderlich, sofort nach Verabfolgung des Strychnins Chloralhydrat in Anwendung zu bringen, da die Wirkung des letzteren nicht so schnell erfolgt. Sehr günstig stellten sich die Resultate bei Anwendung des Strychnins als Antidot bei Chloral-Vergiftung. Obgleich bis jetzt glücklicher Weise keine Vergiftung mit dieser Substanz bekannt geworden ist, glaube ich, dürfte gerade diese Eigenschaft des Strychnins in praktischen Fällen verwerthbar sein, in denen es sich darum handelt, die Chloralwirkung zu verkürzen oder unschädlich zu machen.

Es wurde zwei Kaninchen von gleichem Gewicht tödtliche

Dosen Chloral gegeben; dem ersten, als das Herz nur schwach pulsirte, eine Maximaldosis Strychnin; das zweite Thier starb, das erste wachte in verhältnissmässig kurzer Zeit auf, ohne die Wirkung des Strychnins oder eine sonstige Störung nach dem Erwachen zu zeigen. Am zweiten Tage darauf wurde demselben Thier die Dosis Strychnin allein gegeben; nach 10 Minuten starb dasselbe unter den bekannten Erscheinungen.

Betreffs der weiteren Versuche verweise ich auf eine demnächst erscheinende ausführlichere Publikation.

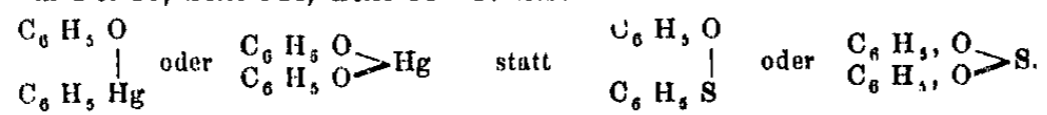
226. E. Dreher: Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Otto über Quecksilberdiphenyl. *)

Hr. Dr. Otto hebt in seiner an die hiesige chemische Gesellschaft gerichteten Erwiderung auf meinen Vortrag hervor, dass er meine Ansicht über die Entstehung des Phenylens nicht theile. — Derselbe glaubt diese Erklärung durch die Arbeit des Hrn. Berthelot widerlegen zu können. — Benzol zersetzt sich nach Hrn. Berthelot, einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, in Diphenyl und Wasserstoff. Diese Zersetzung findet jedoch bei einem so hohen Wärmegrade statt, dass sich bereits ein grosser Theil des Benzols in condensirtere Kohlenwasserstoffe umgesetzt hat. Ich betone, dass bei der Zersetzung des Quecksilberphenyls nächst Quecksilber und Köhle fast reines Benzol und Diphenyl aufgetreten ist, was allein schon dafür spricht, dass die Temperatur keine so hohe gewesen ist. — Den mit dem Dibenzyl angestellten Analogieversuch, nach welchem Dibenzyl in Toluol und Toluylen zerfällt, hält Hr. Dr. Otto nicht für massgebend. — Bis jetzt, wo es noch nicht gelungen ist, die Erscheinungen der Chemie durch mathematische Berechnung voraus zu bestimmen, hat jeder Analogieversuch seine Berechtigung. Da nun das Toluylen das nächst höhere Glied des Phenylens ist, kann diesem Versuche durchaus nicht Beweiskraft abgesprochen werden. — Meine Gründe für die von mir gegebene Erklärung habe ich ausführlich der Chemischen Gesellschaft vorgetragen. — Was die Untersuchungen der Schwefelverbindungen anbetrifft, so werde ich in kurzer Zeit weitere Versuche darüber anstellen und versuchen, ob sich $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{S}$ in der Glühhitze in $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \\ \text{H} \end{matrix}$ und C_2H_4 umsetzt. Die in der aromatischen Reihe angestellten Versuche sprechen durchaus zu meinen Gunsten.

*) cf. Seite 641 dieser Nummer der Berichte.

Berichtigungen

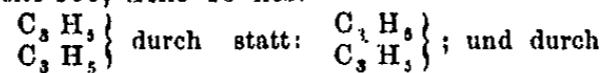
in No. 16, Seite 544, Zeile 14—17 lies:



in No. 17, Seite 599, Zeile 12 lies:

schweflige Säure statt Schwefelsäure

Seite 599, Zeile 18 lies:



in No. 17, Seite 604 und 605 ist

Ammelin und Triäthylammelid statt Ammelid und Triäthylammelid und umgekehrt
Ammelid und Triäthylammelid statt Ammelin und Triäthylammelid zu lesen.

Seite 607, Z. 9 v. o. lies:

Triäthylmelamin statt Triäthylamin.

Für die nächste Sitzung (Montag, 13. December) ist angekündigt:
C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber Anthracencarbonsäure.

Sitzung vom 13. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

Georg Goldschmidt, Berlin,
Ed. Köchlin, Berlin.

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

Anastasios Christomanos, Professor, Athen,
Osw. Hesse, Dr. phil., Feuerbach bei Stuttgart,
Friedr. Knapp, Professor, Braunschweig,
Aug. Moldenhauer, Dr. phil., Frankfurt a. M.,
G. Tedesko, Fabrikdirector, Rohatetz (Mähren),
Alex. Thielen, Fabrikdirector, Swansea.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass Hr. Prof. Lieben in Turin es übernommen habe, der Gesellschaft über die in Italien publicirten chemischen Arbeiten regelmässig Bericht zu erstatten.

Hr. Scheibler berichtet über seine Anwesenheit als Delegirter der Gesellschaft bei der Humboldtfeier: „er habe bei dem Feste den Antrag gestellt, dass die verschiedenen wissenschaftlichen Vereine Berlins sich zur Gründung eines gemeinsamen Versammlungs- und Gesellschaftshauses vereinigen möchten, welches unter dem Namen „Humboldthaus“ ins Leben treten solle. Dieser Vorschlag habe allgemein Anklang gefunden und zu dem Beschlusse geführt, dass die einzelnen Vereine Delegirte zur näheren Besprechung dieser Angelegenheit wählen möchten. Schon haben nun die meisten andern Gesellschaften ihre Vertreter ernannt und es sei Zeit, dass seitens der unsrigen ein Gleiches geschehe.“

Die HH. C. Scheibler und H. Wichelhaus werden darauf als Delegirte der Gesellschaft für diese Besprechungen bestimmt.

Der Präsident kommt dann noch auf einen in der General-Versammlung vom 11. d. M. gefassten Beschluss zurück, nach welchem auswärtige Mitglieder nicht mehr 100, sondern nur 50 Thlr. einmal beizutragen haben, um von allen weitem Zahlungen frei zu sein, in-

dem er anzeigt, dass Hr. W. H. Perkin noch gerade vor Thoreschluss sich durch Einsendung der ersteren Summe um die Gesellschaft verdient gemacht habe.

Diese Mittheilung wird allerseits mit Wohlgefallen aufgenommen. Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) G. Dal Sie. Breve guida allo studio dell' analisi chimica. Verona 1869.
- 2) A. von Rosenberg-Lipinski. Der praktische Ackerbau. Breslau 1862. 2 Bde. (Geschenk von Hrn. Jul. Wichelhaus.)
- 3) Memoirs of the literary and philosophical society in Manchester. Vol. III.
- 4) Proceedings of the literary and philosophical society of Manchester. Vol. V., VI. u. VII.
- 5) The development of the idea of chemical composition; by Alex. Crum Brown, Prof. of chemistry in the university of Edinburgh.

Vorträge.

227. C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber Anthracencarbonsäure.

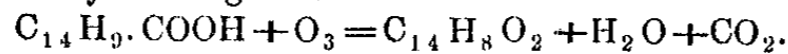
Harnitzky hat vor einiger Zeit Versuche über die Einwirkung von gasförmigem Chlorkohlenoxyd auf Benzol veröffentlicht, welche ihn zur Synthese der Benzoesäure führten. Seitdem hat Berthelot (diese Berichte 1869, S. 288) die Richtigkeit dieser Angaben für das Benzol bestritten, und für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen, dass Phosgen nicht auf sie einwirkt. Wir haben deshalb den Versuch angestellt, ob das sehr reactionsfähige Anthracen sich in dieser Hinsicht dem Benzol gleich verhält; wir sind dadurch zur Synthese der Anthracencarbonsäure gelangt.

Zu unsern Versuchen bedienten wir uns des nach Emmerling und Lengyel's Methode dargestellten flüssigen Phosgens. Schmilzt man Anthracen mit einem Ueberschuss desselben in Röhren ein, so bemerkt man selbst bei längerem Erwärmen auf 100° keine Einwirkung; nach dem Erhitzen auf 180° zeigt sich jedoch beim Aufschmelzen Druck von entweichender Salzsäure. Man vollendet die Reaction durch 12stündiges Erhitzen auf 200°. Das Rohr wird vor dem Oeffnen in eine Kältemischung gebracht; nach dem Aufschmelzen destillirt man das überschüssige Chlorkohlenoxyd im Wasserbade ab, und fängt es in einem Kölbchen auf, welches sich in einer Kältemischung befindet. Der Rohrinhalt wird mit Sodalösung digerirt, welche ein Harz ungelöst lässt. Beim Ansäuern des Filtrats fällt eine Säure in hellgelben

Flocken aus, die aus verfilzten Nadeln bestehen. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, man kann sie aus kochendem umkrystallisiren, obwohl sie auch in diesem nur wenig löslich ist. Aus Alkohol, in dem sie sich schon in der Kälte leicht löst, erhält man sie in langen, seideglänzenden, hellgelben Nadeln. Die Analyse zeigt, dass ihr die Zusammensetzung $C_{14}H_9.COOH$ (Anthracenmonocarbonsäure) zukommt, ein Umstand, der bei dem Ueberschuss an Chlorkohlenoxyd und der sonstigen Neigung des Anthracens, zwei Atome Wasserstoff zu substituiren, beachtenswerth erscheint.

Der Schmelzpunkt der Säure scheint bei 206° zu liegen, wenigstens schmilzt sie im Capillarröhrchen stets bei dieser Temperatur, indem gleichzeitig Kohlensäure entweicht. Erhitzt man aber eine etwas grössere Menge langsam im Oelbade, so bemerkt man, dass schon bei 150° ein geringer Theil zerfällt und ein Sublimat von Anthracen liefert. Mit Natronkalk oder bei stärkerem Erhitzen für sich ist die Zersetzung in Anthracen und Kohlensäure vollständig. Ein ähnliches Zerfallen zeigen die Salze beim Erhitzen. Sie sind meist in Wasser und Alkohol löslich; das Barytsalz ist weiss, das Silbersalz zeigt unter dem Mikroskop gedrungene Säulen von hellgelblicher Farbe. Es ist wasserfrei und nach der Formel $C_{14}H_9.COOAg$ zusammengesetzt.

Eigenthümlich ist das Verhalten der Anthracencarbonsäure bei der Oxydation. Sie wurde dazu in Eisessig gelöst und mit Chromsäure gelinde erwärmt. Es bildete sich unter Reduction der letzteren Anthrachinon, welches an seinen physikalischen Eigenschaften und durch die Analyse nachgewiesen wurde.

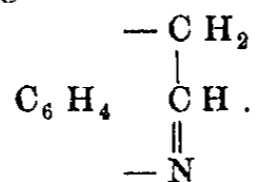


Es ist möglich, dass bei gelinderer Oxydation eine Anthrachinoncarbonsäure erzeugt wird, vielleicht aber steht die Carboxylgruppe an der Stelle, welche ein Sauerstoffatom im Anthrachinon einnimmt, und muss dann bei der Oxydation eliminirt werden. Wir setzen die Untersuchung dieser Säure fort.

228. A. Baeyer und A. Emmerling: Synthese des Indols.

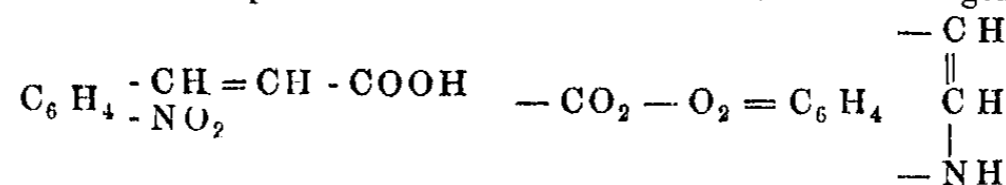
Bekanntlich entstehen aus dem Indigblau und den Abkömmlingen desselben zahlreiche Spaltungsprodukte mit sechs und mit sieben Kohlenstoffatomen, von denen die einfachsten Anilin, Anthranilsäure und Bittermandelöl sind. Sicht man von der Pikrinsäure und der Nitrosalicylsäure ab, welche durch weitere Einwirkung der Salpetersäure gebildet werden, so lassen sich die oben genannten Spaltungsprodukte in zwei Klassen theilen, in Anilin und Bittermandelöl einerseits, bei denen im Benzol entweder ein Kohlenstoffatom oder ein

Stickstoffatom sitzt, und in Anthranilsäure, welche zu gleicher Zeit ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom im Benzol enthält. Aus diesen Thatsachen folgerten Baeyer und Knop*), dass die Muttersubstanz des Indigos, das Indol, folgende Formel besäße:



Diese Formel erklärt die Bildung der Spaltungsprodukte auf das einfachste; in allen Fällen wird das mittlere Kohlenstoffatom der Seitenkette weggenommen, bei der Bildung des Anilins auch das zweite C-Atom, bei der Entstehung des Bittermandelöls dagegen der Stickstoff. Dagegen waren sie über die Vertheilung der Wasserstoffatome und die Art der Bindung in der Seitenkette noch in Zweifel geblieben.

Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muss man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide mit einander verbinden. Die hierzu nöthigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimmtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der That liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimmtsäure beim Schmelzen mit überschüssigem Kali Indol. Man vermischt die Säure mit etwa zehn Theilen gepulverten Kalihydrats, setzt noch etwas Eisenfeilspähne zur Wegnahme des Sauerstoffs der Nitrogruppe hinzu und erhitzt bis zum Schmelzen. Die in Wasser gelöste Masse giebt an Aether Indol und etwas Anilin ab. Nach dem Entfernen des Indols mit verdünnter Salzsäure erhält man das Indol mit allen charakteristischen Eigenschaften desselben. In kochendem Wasser löst es sich, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet Benzoesäure-ähnliche Blättchen ab. Die wässrige Lösung giebt mit einer verdünnten wässrigen Lösung von salpetriger Säure einen voluminösen rothen Niederschlag. Die Substanz riecht halb nach Naptylamin, halb nach Indigo und ihre Dämpfe färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn kirschroth. Die Reaction ist offenbar folgende:

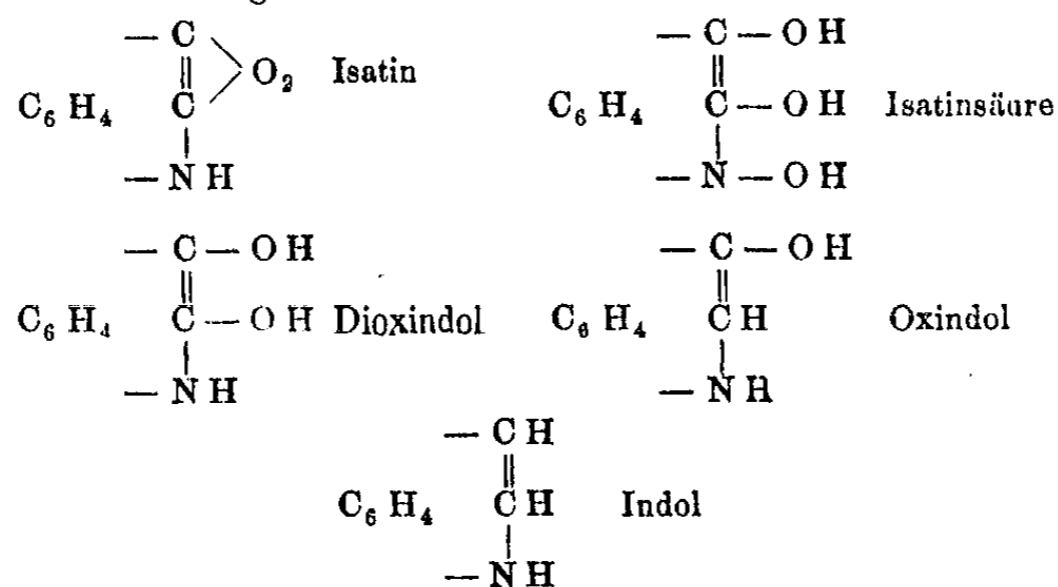


Azozimmtsäure, erhalten durch Behandlung von Nitrozimmtsäure mit Natriumamalgam, liefert ebenfalls Indol, besonders bei Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. von Bleisuperoxyd.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, 1.

Die Ausbeute an Indol ist keine beträchtliche, und es kann dies auch nicht anders sein, wenn man folgenden Umstand beachtet. Die Entstehung der Anthranil- und der Nitrosalicylsäure aus Indigo liefert den Beweis, dass die relative Stellung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs der Seitenkette im Benzol der Salicyl- oder Metareihe entspricht. Um Indol zu liefern, müsste daher auch die Nitrogruppe und die Gruppe $\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ in der Nitrozimmtsäure dieselbe Stellung einnehmen; wir haben uns aber überzeugt, dass dies nicht der Fall ist und dass die Nitrozimmtsäure wenigstens zum grössten Theile der Parareihe angehört. Nitrozimmtsäure lieferte nämlich bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Paranitrobenzoesäure, deren Schmelzpunkt bei 234° gefunden wurde, während die reine Säure bei 240° schmilzt. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde daraus eine Paraamidobenzoensäure erhalten, die bei 180° schmolz, während diese Substanz im reinen Zustande bei 186° schmilzt. Ob der Paranitrozimmtsäure ein wenig Metasäure beigemischt ist, oder ob der Stickstoff beim Schmelzen mit Kali seine Stellung ändert, lassen wir dahingestellt. Wir sind aber überzeugt, dass die Metanitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kali in glatter Weise Indol liefern würde, und sind mit Versuchen beschäftigt, diese Substanz darzustellen.

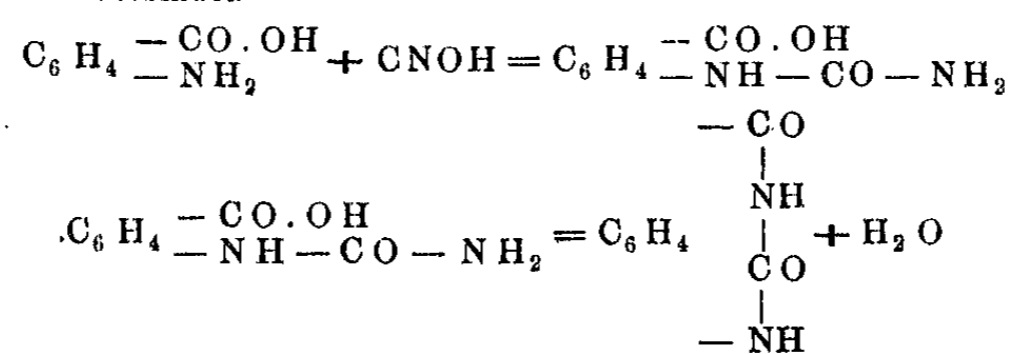
Aus der beschriebenen Bildung des Indols ergibt sich, dass der Stickstoff mit einem Wasserstoff verbunden ist, da kaum anzunehmen ist, dass die Zimmtseitenkette $\text{CH} = \text{CH}$ bei der niedrigen Temperatur, welche für die Bildung des Indols erforderlich ist, verändert wird. Diese Auffassung findet ihre Bestätigung in der Leichtigkeit, mit der man von ihr ausgehend das Isatin und seine Derivate formuliren kann.



Das Isatin ist hiernach ein Chinon, das Isatinkalium enthält das Metall mit dem Stickstoff verbunden, wie in den Salzen des Malonylharnstoffs und anderer Harnsäurederivate. Die Bildung der Isatin-

säure geschieht durch Reduktion der Chinongruppe unter gleichzeitiger Oxydation des NH; das Dioxindol ist ein Hydrochinon und das Oxindol eine Art von Phenylsäure, weil die Kohlenstoffseitenkette das Stück einer Benzolkette ist.

Die von Griess (diese Berichte 1869, S. 415) durch Einwirkung von Cyan und von schmelzendem Harnstoff auf Anthranilsäure erhaltene Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ halten wir nicht für einen Abkömmling des Indols, wenn nicht weitere Beweise dafür beigebracht werden. Die einfachste Erklärung der Bildungsweise dieses Körpers beim Schmelzen der Anthranilsäure mit Harnstoff ist nämlich die, dass aus der Amidogruppe durch Addition von Cyansäure ein substituierter Harnstoff wird, und dass in einer zweiten Phase der Reaktion das CO des Carboxyls sich mit dem Harnstoff unter Abscheidung von Wasser verbindet.

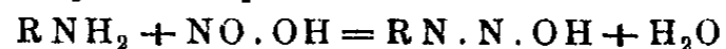


Man sieht, eine wie grosse Umänderung in der Indolgruppe stattfinden müsste, um diese Verbindung zu erzeugen, wenn die oben auseinandergesetzten Ansichten richtig sind.

Ein weiterer Beweis für das Vorkommen der NH-Gruppe im Indol scheint uns das Verhalten der salpetrigen Säure gegen die Isatinderivate zu sein, wie in der folgenden Notiz gezeigt werden wird.

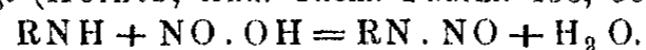
229. A. Baeyer: Ueber die Bildung von Nitrosokörpern.

Die Bildung von Nitrosokörpern bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf stickstoffhaltige Verbindungen scheint wesentlich von dem Vorkommen der Imidogruppe NH abzuhängen. Wirkt nämlich salpetrige Säure auf Amidosubstanzen, so bilden sich die Griess'schen Diazokörper, indem nach Kekulé's Erklärung der Sauerstoff des NO sich mit dem H₂ des NH₂ zu Wasser verbindet:



Reagirt dagegen die salpetrige Säure auf Imidokörper, so scheint die ursprüngliche Reaction immer darin zu bestehen, dass das OH der

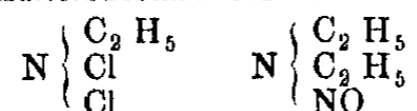
salpetrigen Säure mit dem H des NH Wasser bildet und ein Nitroso-derivat erzeugt (Heintz, Ann. Chem. Pharm. 138, 300):



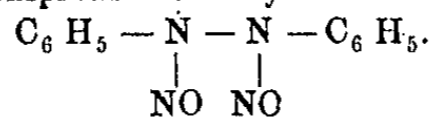
Die wenigen vorliegenden Thatsachen kann man nach dieser Ansicht ohne Zwang erklären, und es ergeben sich daraus folgende Regeln für die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Imidokörper:

1) Nur diejenigen Imidosubstanzen liefern Nitroso-derivate, welche einen basischen Charakter haben. Succinimid, Isatin liefern keine, Diäthylamin, Diglycolamidsäure, Coniin, Malonylharnstoff, Oxindol geben dagegen solche.

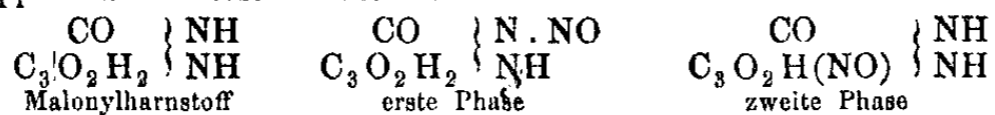
2) Die Nitrosogruppe kann an der Stelle, wo sie eingetreten ist, das heisst in Verbindung mit dem Stickstoff der Imidogruppe verbleiben, z. B. Nitrosodiäthylamin und Nitrosocoinin. Es sind dies offenbar Substanzen wie das gechlorte Aethylamin, da beide die Muttersubstanz sehr leicht regeneriren:



Hierher gehört wahrscheinlich auch ein Derivat des Azobenzols, welches man durch Behandlung von Hydroazobenzol mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhält. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man nur Azobenzol, arbeitet man dagegen in der Kälte und verdünnt die Lösung durch Eintragen von Eisstücken, so scheiden sich schöne gelbe Nadeln ab, die beim Erwärmen unter leichter Verpuffung in Stickoxyd und reines Azobenzol zerfallen. Man kann diesen Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufbewahren oder trocknen, ohne dass er zum Theil schon in dieser Weise zerfällt; bei -10° lässt sich dagegen ganz gut mit ihm arbeiten. Wenn ich aus diesem Grunde diese Substanz auch bis jetzt nicht analysiren konnte, so ist doch nach ihrem Zerfallen kaum ein Zweifel möglich, dass sie ein Nitrososubstitutionsprodukt des Hydroazobenzols ist:

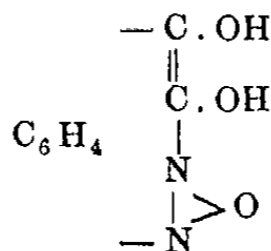


3) Die Nitrosogruppe verlässt den Stickstoff und wandert an eine andere Stelle. Anders ist die Bildung des Nitrosomalonylharnstoffes und besonders die der Nitrosomalonsäure aus derselben kaum zu erklären. Den Malonylharnstoff kann man als eine doppelte Imidosubstanz ansehen:

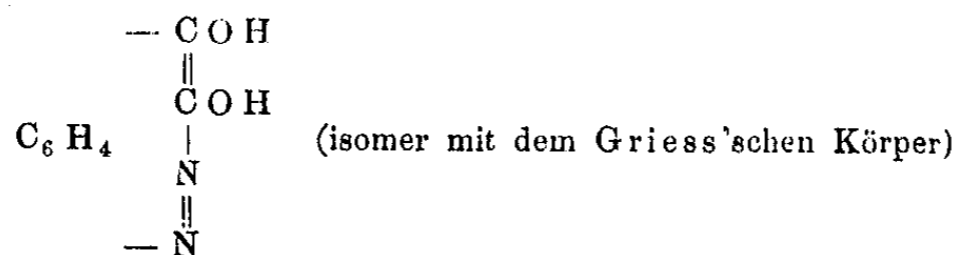


Wahrscheinlich gehört in diese Klasse auch das Nitrosooxindol, welches sich gegen Reductionsmittel ganz wie der Nitrosomalonylharnstoff verhält:

4) Die Nitrosogruppe tritt in der ersten Phase der Reaction in die Imidogruppe ein, und giebt, während sie entweder an Ort und Stelle bleibt oder wandert, Veranlassung zur Entstehung von anderen Verbindungen. In diese Klasse von Substanzen scheint das Nitrosooxindol zu gehören, welches gar keine Aehnlichkeit mit den andern Nitrosoverbindungen zeigt und wahrscheinlich in die Gruppe des Azobenzols zu stellen ist. Sollte seine Constitution vielleicht folgende sein:



und das hinzutretende NO sich in der angedeuteten Weise zwischen N und C schieben, so dass eine Art von Azoxybenzol gebildet würde? Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass dieser Körper sich unter gleichzeitiger Einwirkung von salpetriger Säure und kohlensaurem Kali bildet, also in alkalischer Atmosphäre, welche bekanntlich aus den Nitrokörpern Azosubstanzen entstehen lässt. Das Azodioxindol wäre demnach:



eine Formel, welche die Entstehung und das Verhalten dieses Körpers ebenfalls vollkommen befriedigend erklärt. Der Grund, weshalb aus Oxindol und Dioxindol so verschiedenartige Produkte bei der Einwirkung der salpetrigen Säure entstehen, ist auch leicht einzusehen, da bei dem Oxindol das NO ein benachbartes CH in der Seitenkette findet, an welches es sein NO abgeben kann, während bei dem Dioxindol dieses nicht möglich ist.

Man sieht endlich nach den obigen Auseinandersetzungen ein, dass sich die Annahme einer NH Gruppe in den Indigoverbindungen wohl mit ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure vereinigen lässt. Andererseits macht aber die isolirte Stellung dieser Körper eine genauere Untersuchung durchaus nothwendig und ich beabsichtige daher das Studium derselben wieder aufzunehmen.

230. M. Ascher: Reduction der Angelicasäure zu Baldriansäure.

Ein einfacher Weg, sich Kenntniss über die Constitution der wasserstoffärmeren Säuren zu verschaffen, ist der, sie mit Wasserstoff zu verbinden und die entstandenen Säuren mit den normalen Fettsäuren zu vergleichen.

Bis jetzt waren diese Versuche nur bei den beiden niedrigsten Gliedern der Oelsäurereihe, bei der Acrylsäure und der festen Crotonsäure geglückt, während die Versuche bei der Angelicasäure, nach den Angaben des Hrn. Dr. Jaffé, ein negatives Resultat ergeben hatten.

Das Verhalten der festen Crotonsäure gegen H deutete an, dass der Grund hierfür nicht in der Verschiedenheit des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs, sondern in den angewandten Bedingungen zu suchen sei. Bei Wiederholung der Versuche stellte sich auch wirklich heraus, dass nur die zu niedrige Temperatur die Reduction verhindert hatte.

Erhitzt man nämlich Angelicasäure 8 Stunden lang mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf $180-200^{\circ}$, so ist sie vollständig in Baldriansäure übergeführt.

Die durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte ölige Flüssigkeit veränderte, mit Brom geschüttelt, nicht einmal die Farbe desselben, während Angelicasäure in demselben Fall eine krystallinische Verbindung giebt.

Zur Analyse stellte ich das Silber- und Barytsalz dar. Zwei Silberbestimmungen und eine Barytbestimmung gaben sehr gut übereinstimmende Zahlen. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Barytsalzes ergab $\frac{2}{3}$ pCt. C zu viel.

I. Silberbestimmungen:

I. 0,0925 Gr $C_5H_9AgO_2$ gaben 0,04275 Gr Ag = 51,62 pCt.

II. 0,116 Gr $C_5H_9AgO_2$ gaben 0,06 Gr Ag = 51,71 pCt. Ag.

Die Formel verlangt 51,67 pCt.

II. Barytbestimmung:

0,179 Gr $C_5H_9BaO_2$ gaben 0,123 Ba_2SO_4 = 0,0722 Gr Ba = 40,4 pCt. Ba.

Die Formel verlangt 40,41 pCt. Ba.

III. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,272 Gr $C_5H_9BaO_2$ gaben 0,357 Gr CO_2 = 0,0973 C = 35,8 pCt. C und 0,137 H_2O = 0,015 H = 5,5 pCt. H.

Die Formel verlangt 35,38 C und 5,31 H.

Leider war ich aus Mangel an gutem Rohmaterial bis jetzt verhindert, die Untersuchungen auch nach anderen Richtungen hin auszudehnen, und namentlich festzustellen, ob die reducirte Baldriansäure identisch mit der natürlich vorkommenden ist. Ich hoffe, dies noch experimentell feststellen zu können, obgleich ich nicht daran zweifle, weil die Angelicasäure und Baldriansäure gemeinschaftlich in der Angelicawurzel vorkommen.

Dann bleibt aber noch die Frage zu erledigen, an welcher Stelle die Verdichtung stattgefunden hat. Darüber kann die Reduction natürlich keinen Aufschluss geben.

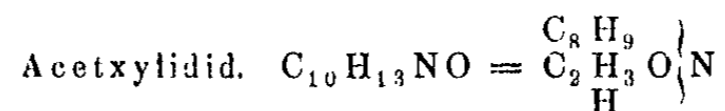
Laboratorium des Hrn. Prof. Baeyer.

231. B. Genz: Beiträge zur Kenntniss der Xylidinderivate.

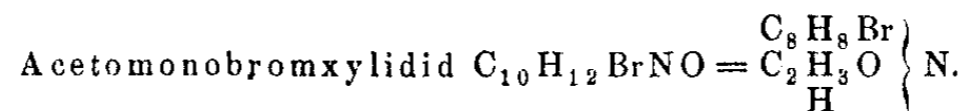
(Vorläufige Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Aus einer grösseren Arbeit über die Derivate des Xylidins, die ich seit Beginn des Wintersemesters angefangen habe, erlaube ich mir der Gesellschaft schon jetzt einige Resultate mitzutheilen.

Eine Quantität von hochsiedendem Anilinöle unterwarf ich der fractionirten Destillation und gewann auf diese Weise ein fast farbloses, constant zwischen 212 und 213° siedendes Xylidin, das mir als Ausgangspunkt für die Untersuchung diente.

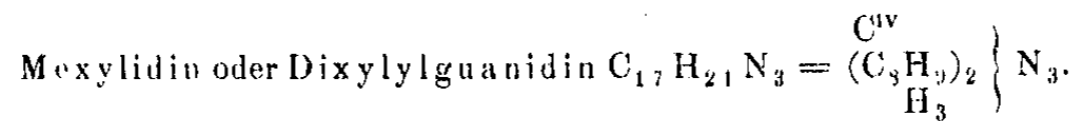


Erbält man reines Xylidin mit einer annähernd gleichen Menge von Eisessig in einem Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung steht, ungefähr zwei Tage in schwachem Sieden, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser die Verbindung Acetxylidid, welche, in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem durch Umkrystallisation sich leicht reinigen lässt. Das Acetxylidid, langsam zur Krystallisation gebracht, bildet blendend weisse, zolllange Nadeln, die bei 112—113° schmelzen, in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit sich lösen. Durch Behandlung mit Kalilauge zerfällt es beim Kochen in Xylidin und Essigsäure.



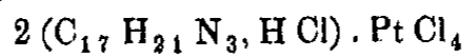
Wird eine wässrige gesättigte Lösung von Acetxylidid mit Bromwasser so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit eine dauernd gelbe

Farbe behält, so scheidet sich ein röthlicher Niederschlag, vorzugsweise aus unreinem Acetomonobromxylidid bestehend, ab, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Die Verbindung krystallisirt alsdann in weissen Nadeln. Aus diesem Körper habe ich das bromirte Xylidin dargestellt, über welches ich der Gesellschaft in einer späteren Mittheilung berichten werde.



Die neue Base entsteht analog der Bildung des Melanilin bei Einwirkung von trockenem, gasförmigen Chlorcyan auf trocknes Xylidin. Diese Base im Zustande der Reinheit bildet blendend weisse, grosse Platten, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich sind. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit. Mit Platinchlorid bildet die Base ein krystallisirendes Doppelchlorid.

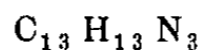
Zur Feststellung der Formel wurde das Platinsalz analysirt. Es ist nach der Formel



zusammengesetzt.

232. A. W. Hofmann: Nachträgliches über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfocarbamids.

In einer am Schlusse des Sommersemesters der Gesellschaft vorgelegten Mittheilung habe ich gezeigt, dass der diphenylirte Sulfoharnstoff bei der Entschwefelung mittelst Bleioxyds in alkoholischer Ammoniaklösung eine schön krystallisirte Base von der Zusammensetzung



liefert.*) Ich liess es damals unentschieden, ob diese Base mit dem früher von mir erhaltenen Melanilin**) identisch oder nur isomer sei. In letzter Zeit habe ich Gelegenheit gehabt, das durch Entschwefelung gebildete Product mit einem durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin erhaltenen schönen Präparate, welches Hr. Dr. Salkowski mit grosser Sorgfalt dargestellt hatte, zu vergleichen, und hege auf Grund dieser Vergleichung hin keinen Zweifel mehr, dass hier Isomerie nicht Identität stattfindet.

Um Irrthümer möglichst auszuschliessen, wurden die beiden Basen in die schwerlöslichen, aber leichtkrystallisirbaren Nitate verwandelt und aus diesen Salzen erst wieder abgeschieden, nachdem dieselben

*) Hofmann, Berichte 1869, 460.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVII. 129.

vier bis fünf Mal umkrystallisirt worden waren. Die freien Basen wurden alsdann nochmals wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine bemerkenswerthe Verschiedenheit zeigte sich alsbald in der Krystallisationsfähigkeit beider Substanzen. Die neue Base krystallisirt ungleich leichter, als die alte; auch sind die Krystalle derselben, lange abgeplattete Nadeln, viel besser ausgebildet, als die verworrenen Krystallisationen des früher erhaltenen Körpers. Auch in der ungleichen Löslichkeit tritt diese Verschiedenheit in bestimmter Weise hervor: 100 Gew.-Th. Weingeist von 90 pCt. lösen 18 Gew.-Th. des alten Melanilins und nur 9,6 Gew.-Th. des neuen. Endlich lässt die Bestimmung des Schmelzpunktes der beiden Basen keinen Zweifel. Das alte Melanilin, dessen Schmelzpunkt ich früher nur annähernd als zwischen 125° und 130° liegend angegeben hatte, schmilzt bei 131°, die neue Base erst bei 147°. Die Versuche wurden zum Oefteren mit denselben Ergebnissen wiederholt.

Ich schlage vor, den Namen Melanilin ganz fallen zu lassen und die beiden Basen als Diphenylguanidine, und zwar die durch Entschwefelung entstehende als α -, die mittelst Chlorcyan dargestellte als β -Diphenylguanidin zu bezeichnen. Dieser Namentausch empfiehlt sich um so mehr, als die Bezeichnung Melanilin, welche an eine nahe Beziehung der so genannten Base mit dem von Liebig entdeckten Melamin erinnern sollte, ihre Bedeutung verloren hat, seit ich das wahre Melanilin, d. h. das triphenylirte Melamin, über welches ich der Gesellschaft in einer der nächsten Sitzungen berichten werde, in diesen Tagen entdeckt habe.*)

In welcher Weise immer man die Isomerie der beiden diphenylirten Guanidine erklären will, so viel ist gewiss, dass sich die Atome in den Abkömmlingen beider Körper wieder gleichmässig lagern. Durch die Einwirkung des Cyangases auf das β -Diphenylguanidin entsteht der Körper, den ich mit dem Namen Dicyanomelanilin**) bezeichnet habe, und letzterer verwandelt sich unter dem Einflusse der Säuren zunächst in Melanoximid und schliesslich in Diphenylparabansäure***).

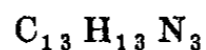
Alle diese Körper bilden sich mit der grössten Leichtigkeit auch aus dem α -Diphenylguanidin; ich habe aber bei der sorgfältigen Vergleichung der aus der α - und β -Varietät entstehenden Verbindungen keine Verschiedenheit mehr wahrnehmen können; ich halte dieselben für identisch. Die auf beiden Wegen erhaltenen Dicyanverbindungen schmelzen bei 154°; der Schmelzpunkt der Diphenylparabansäure, ob aus der α - oder β -Abart dargestellt, liegt bei 204°.

*) Vergl. auch Berichte 1869, 600.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVII, 159 und LXXIV, 1.

***) Royal Soc. Proc. XI, 275.

Die beschriebenen Versuche haben mich an einen dritten Körper von der Zusammensetzung

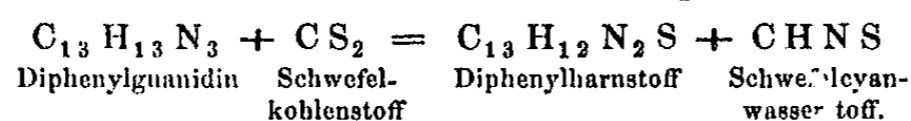


erinnert, welchen ich*) vor einiger Zeit durch Behandlung des normalen Guanidins mit Anilin erhalten habe. Ich werde in der Kürze Gelegenheit haben, der Gesellschaft über diesen Körper, der sowohl von dem α -, als auch von dem β -Diphenylguanidin wesentlich verschieden, in der That keine Base mehr ist, eines Näheren zu berichten.

233. F. Hobrecker: Verhalten des Triphenylguanidins zum Schwefelkohlenstoff.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Am Schlusse seiner Bemerkungen über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfo-carbamins**) erinnert Hr. Prof. Hofmann daran, dass es ihm schon früher gelungen sei, das diphenylirte Guanidin (Melanilin) durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff in den diphenylirten Sulfoharnstoff zurückzuführen. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

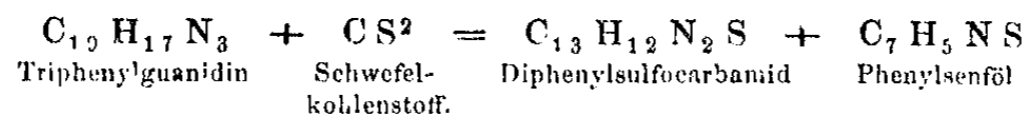


Es war von Interesse, zu erforschen, ob das mit dem Melanilin in so naher Beziehung stehende triphenylirte Guanidin eine analoge Umsetzung erleiden werde. Schwefelkohlenstoff und Triphenylguanidin wirken bei der Temperatur des siedenden Wassers nicht auf einander; wird jedoch eine alkoholische Lösung des letzteren, mit Schwefelkohlenstoff eingeschmolzen, einige Stunden hindurch der Temperatur von 140° ausgesetzt, so hat sich in der Flüssigkeit eine Krystallmasse gebildet, während beim Oeffnen des Rohres Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in Strömen entweichen. Die nach Phenylsenförl riechende Flüssigkeit enthält freies Anilin. Die ausgeschiedenen Krystalle, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen bei 140° und besitzen alle Eigenschaften des Diphenylsulfoharnstoffs.

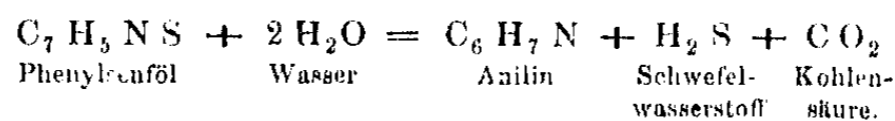
Offenbar verläuft also die Reaction in diesem Versuch genau analog der Umbildung des Melanilins. Man kann nicht daran zweifeln, dass die ersten Producte der Einwirkung Diphenylsulfo-carbaminid und Phenylsenförl sind.

*) Hofmann, Berichte 1868, 147.

**) Hofmann, Berichte 1869, 460.



Bei der Temperatur aber, bei welcher sich die Reaction vollendet, verwandelt sich Gas in der ersten Phase des Processes gebildete Phenylsenfö unter dem Einflusse des Wassers in Anilin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.



234. Alex. Naumann: Das Avogadro'sche Gesetz abgeleitet aus der Grundvorstellung der mechanischen Gastheorie.*)

Der Avogadro'sche Satz, dass gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, wird wohl von der Mehrzahl wissenschaftlicher Chemiker geschätzt als die sicherste Grundlage für die Feststellung der Molekular- und Atomgewichte, welche in der einfachsten und angewundensten Weise chemische Zusammensetzung und chemische Vorgänge auszudrücken gestatten. Es möchte desshalb der Nachweis nicht ohne Werth sein, dass man von ganz verschiedenem Ausgangspunkt und auf ganz verschiedenem Wege mit Nothwendigkeit zu demselben Satze geführt wird.

Für die Entwicklungen der mechanischen Gastheorie ist der Avogadro'sche Satz als einfache und wahrscheinliche Annahme**) mit hereingezogen worden. Es lässt sich derselbe aber als nothwendige Folge aus der wohlbegründeten Vorstellung ableiten, dass den, im Vergleich zu ihren mittleren Abständen, sehr kleinen und sich wie elastische Kugeln verhaltenden Gasmolekülen eine fortschreitende Bewegung zukomme***), insofern man einige durch die Erfahrung festgestellte Thatsachen zu Hilfe nimmt.

Gemäss der erwähnten Vorstellung ergiebt sich der Druck der

*) Eine ausführlichere Darstellung ist an die Redaction der Ann. Chem. Pharm. eingesandt worden.

**) Vgl. z. B. Clausius, Pogg. Ann. 1857, C., 367.

***) Für diese Auffassung des gasförmigen Zustandes spricht u. A. zunächst als am unmittelbarsten in die Sinne fallend die kürzlich gemachte mikroskopische Wahrnehmung (Ad. Fick, die Naturkräfte in ihrer Wechselbeziehung, populäre Vorträge, Würzburg 1869, S. 27) einer tanzenden Bewegung an feinen in der Luft schwebenden Partikelchen, und ferner die Beobachtung (O. E. Meyer, Pogg. Ann. 1865, CXXV, 177, 401, 564), dass die Reibung der Gase von der Dichtigkeit unabhängig ist, aber mit der Temperatur wächst, wie dies von einer geradlinig fortschreitenden, mit der Temperatur zunehmenden Molekularbewegung gefordert (daselbst S. 584 bis 598 vergl. auch S. 179) wird.

Gase als die Summe aller Stösse, welche die Gasmoleküle in Folge ihrer fortschreitenden Bewegung auf den begrenzenden Körper ausüben. Der Druck auf die Flächeneinheit wird daher abhängen: 1) von der Masse der einzelnen Gasmoleküle; 2) von der Geschwindigkeit der Gasmoleküle; 3) von dem Gasvolum; 4) von der Anzahl der vorhandenen Gasmoleküle.

Einerseits sei die Masse eines Moleküls m und seine Geschwindigkeit c , andererseits die Masse M und die Geschwindigkeit C . Es steht dann die Stärke der einzelnen Stösse in direktem Verhältniss der Massen und der Geschwindigkeiten, ist also dem Produkt beider, der sogenannten Bewegungsgrösse, proportional, d. h. $\propto \frac{mc}{M C}$. Die Zahl der in gleichen Zeiten von einem Moleküle ausgeübten Stösse ist aber wiederum seiner Geschwindigkeit proportional, d. h. $\propto \frac{c}{C}$. Daher verhalten sich in Rücksicht auf Massen und Geschwindigkeiten die Drucke

$$\frac{p}{P} = \frac{m c^2}{M C^2} = \frac{\frac{m c^2}{2}}{\frac{M C^2}{2}}. \quad (1)$$

Denkt man sich n Gasmoleküle in gleichen Abständen und im Zustande der Ruhe in einem Raume von dem Kubikinhalte v , so kommen auf die Kubikeinheit $n_1 = \frac{n}{v}$ Moleküle; auf einer der Längeneinheit gleichen Strecke befinden sich demnach $l = \sqrt[3]{\frac{n}{v}}$ und in der Quadrateinheit $f = \left(\sqrt[3]{\frac{n}{v}}\right)^2$ Moleküle. Wird nun bei gleichbleibender Zahl der Moleküle das Volum v auf das Volum V gebracht, so kommen dann auf die Kubikeinheit $n_2 = \frac{n}{V}$ Moleküle, demnach befinden sich in der Längeneinheit $L = \sqrt[3]{\frac{n}{V}}$ und in der Quadrateinheit $F = \left(\sqrt[3]{\frac{n}{V}}\right)^2$ Moleküle. Im Bewegungszustande muss nun der Druck auf die Quadrateinheit proportional sein der Zahl der in gleichen Zeiten die Quadrateinheit treffenden Moleküle, d. h. einmal proportional der Zahl der in einem bestimmten Augenblick in ihr befindlichen Moleküle, weil diese sie bei der Bewegung gleichzeitig treffen, und zum anderen

proportional der Zahl der in der Längeneinheit befindlichen Moleküle, weil die Flächeneinheit um so häufiger getroffen wird, je geringer der Abstand der Moleküle oder gewissermassen der Molekülschichten ist. Es verhalten sich daher die jeweiligen Drucke

$$\frac{p}{P} = \frac{fl}{FL} = \frac{\left(\sqrt{\frac{n}{v}}\right)^2 \sqrt{\frac{n}{v}}}{\left(\sqrt{\frac{n}{V}}\right)^2 \sqrt{\frac{n}{V}}} = \frac{\frac{n}{v}}{\frac{n}{V}} = \frac{V}{v} \quad (2)$$

Nach Gleichung (2) folgt auch $\frac{p}{P} = \frac{n}{v} \cdot \frac{V}{n} = \frac{n_1}{n_2}$. Da dieses Verhältniss $\frac{n_1}{n_2}$ der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle gleich ist dem Verhältniss $\frac{n}{N}$ der in gleichen Volumen $v = V$ enthaltenen Zahl von Molekülen, so ist für gleiche Volume

$$\frac{p}{P} = \frac{n}{N} \quad (3)$$

Sind demnach sowohl die Volume als auch die Molekülzahlen verschieden, so hat man durch Verbindung der Gleichungen (2) und (3)

$$\frac{p}{P} = \frac{nV}{Nv} \quad (4)$$

Durch Verbindung der Gleichungen (4) und (1) ergibt sich ferner

$$\frac{p}{P} = \frac{nV \cdot \frac{mc^2}{2}}{Nv \cdot \frac{MC^2}{2}} \quad (5)$$

Nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Erfahrungsgesetz ist für das nämliche Gas bei gleichbleibendem Volum

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{273 + t_1}{273 + t_2} = \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2} \quad (6)$$

wo das Verhältniss der Anzahl n_1 und n_2 der in gleichen Volumen enthaltenen Moleküle zugleich das Dichteverhältniss darstellt, T_1 und T_2 die sog. absoluten (von -273° C. an gezählten) Temperaturen bezeichnen.

Bedeutet aber für gleiche Volume des nämlichen Gases c_1 und c_2 die den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 entsprechenden Geschwindigkeiten der Moleküle, so geht Gleichung (5) über in

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1 \cdot \frac{mc_1^2}{2}}{n_2 \cdot \frac{mc_2^2}{2}} \quad (7)$$

Nach den Gleichungen (6) und (7) ist

$$\frac{\frac{mc_1^2}{2}}{\frac{mc_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2} \quad (8)$$

Beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender, Gase von gleicher Temperatur, z. B. T_2 , bleibt aber diese Temperatur T_2 ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihren Volumen. Daher muss bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molekularbewegungen auch bei verschiedenen Gasen gleich gross sein, d. h.

$$\frac{mc_2^2}{2} = \frac{MC_2^2}{2} \quad (9)$$

Nach den Gleichungen (8) und (9) ergibt sich

$$\frac{\frac{mc_1^2}{2}}{\frac{MC_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2} \quad (10)$$

Ersetzt man in Gleichung (5) das Verhältniss der lebendigen Kraft der Moleküle nach Gleichung (10) durch das Verhältniss der absoluten Temperaturen, so ist

$$\frac{p}{P} = \frac{nVT_1}{NvT_2} \quad (11)$$

Setzt man schliesslich in Gleichung (11)

$$p = P, T_1 = T_2, v = V,$$

so ist auch

$$n = N, \quad (12)$$

d. h. bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume verschiedener Gase eine gleiche Zahl von Molekülen.

235. R. Bähr-Predari: Ueber Chlorphenolsulfosäure.

Nachdem durch die schönen Untersuchungen von Kekulé bekannt geworden, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol mehrere isomere Phenolsulfosäuren, mit denen sich namentlich auch Engelhardt, Latschinoff und Solommanoff beschäftigten, erhalten werden, musste die Darstellung von Sulfosäuren substituierter Phenole um so mehr von Interesse erscheinen, als, abgesehen von der Nitrophenolsulfosäure, nur wenig darüber bekannt ist. Ich wählte zu dem Ende das Chlorphenol.

Reine Phenylsäure wurde unter beständiger Kühlung mit Eis und wiederholtem Abrauchenlassen der gebildeten Salzsäure so lange mit trockenem Chlor behandelt, bis eine Gewichtszunahme um beiläufig 1 At. Chlor erfolgt war. Da beim Einleiten von Chlor in wasserfreie Phenylsäure sich bald Krystalle abschieden, so wurde die feste Säure vorher mit wenig Wasser bis zum Zerfliessen vermischt. Auf diese Weise war der Bildung höher gechlorter Phenole möglichst vorgebeugt. Das dunkelrothbraune Rohproduct wurde mit verdünnter Kalilauge gewaschen, längere Zeit über Chlorcalcium stehen gelassen, darauf mit wasserfreiem Kupfervitriol entwässert, filtrirt und einer oftmals wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil wurde so auf den constanten Siedepunkt von $215-218^{\circ}$ gebracht, darüber ging nur wenig mehr über, und ein kleiner Rest erstarrte schliesslich krystallinisch in der Retorte. Das erhaltene wasserhelle Product von äusserst anhaftendem, unangenehmen Geruch erstarrte erst bei ungefähr 0° , aber vollständig und wiederholt zu schönen langen Nadeln. Schmelzp. $8^{\circ} 5$. Chlorbestimmung 28, 33% Cl., berechnet 27, 62%. Auch nach nochmaliger Behandlung mit entwässertem Kupfervitriol wurde kein höherer Schmelzpunkt erzielt. Für Dubois's Chlorphenol wird bekanntlich ein Schmelzpunkt von 41° angegeben. Ein anderes Chlorphenol, welches Schmitt und Cook aus dem Platindoppelsalz des zweiten Diazophenols erhielten, wird als ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und $175-180^{\circ}$ Siedepunkt charakterisirt.

200 Gr. Chlorphenol wurden mit etwas mehr wie der äquivalenten Menge mässig rauchender Schwefelsäure (150 Gr.) vermischt, wobei eine Temperaturerhöhung bis 75° eintrat. Nach häufigem Schütteln wurde die dick und bräunlich gewordene Masse im wohlverschlossenen Gefäss mehrere Tage, ohne zu erwärmen, stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich grosse, halbkugelförmige Krystalldrusen gebildet, am zweiten Tage war Alles zu einer beinahe weissen strahlig krystallinischen Masse vereinigt, die an der Luft rasch Wasser anzog und knetbar ward. Es wurde nun in Wasser gelöst, mit einer hinreichenden Menge kohlen saurem Baryt die freie Schwefelsäure entfernt, mit kohlen saurem Kali bis zur Neutralisation versetzt, der gefällte kohlen saure Baryt entfernt und zur Krystallisation verdampft.

Die erste Salzausscheidung war nicht bedeutend, einige blättrige Krystalle, dann sternförmig gruppirte kleine, kurze flache Säulchen. Sie verloren nach kurzem Stehen über Schwefelsäure kein Wasser in der Wärme, und entsprachen der Formel $C^6H^4ClKSO^4$. Dieses Kaliumsalz backte bei 248° etwas zusammen und färbte sich schwach gelblich, doch fand erst über 310° allmähliche Zersetzung ohne Aufblähen statt.

Die nächsten, gewöhnlich gruppenförmigen Krystallisationen waren reichlich und schön. Sie bestanden aus platten, nicht selten kreuzförmig verwachsenen, oftmals spiessigen, farblosen, glänzenden Krystallen des monoklinen Systems. Aus der von Herrn Friedrich Hessonberg vorgenommenen Messung ergab sich nämlich ein schiefer Axenwinkel von $84^{\circ} 14' 32''$. Die Formen $+P$ und $-P$, ∞P und $\infty P \infty$ sind sehr deutlich, die Hemipyramide $-P$ in der Regel stark entwickelt, wodurch die Krystalle einseitig zugespitzt erscheinen. Beim Liegen an der Luft verlieren sie bald an Durchsichtigkeit. Aus mehreren Analysen ergibt sich die Zusammensetzung $C^6 H^4 Cl K S O_4 + 2 H^2 O$. Das Krystallwasser entweicht schon bis 110° . Bei 245° schmilzt das Salz unter starkem Aufblähen und zersetzt sich über 300° .

Nach Abscheidung des zweiten Kalisalzes blieben nur sehr leicht lösliche Salze, aber von erheblicher Menge in Auflösung. Beim Verdampfen zum Syrup traten wohl Ausscheidungen ein, aber die weichen warzenförmigen Aggregate erschienen zur Analyse nicht geeignet. Uebrigens färbten sie sich bei 150° gelb, bei 230° braun, schmolzen nicht, schwärzten sich jedoch über 300° und blähten sich bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung stark auf.

Bei Verarbeitung der Sulfosäuren auf Baryumsalze wurden blättrige Krystallisationen und gleichzeitig meist bräunlich gefärbte harte Krystalldrusen beobachtet. Das dem ersten Kaliumsalz entsprechende Baryumsalz wurde noch nicht isolirt. Später schieden sich zu Würzchen vereinigte, leicht lösliche Blättchen, endlich aus dem gestandenen Syrup nette, seidenglänzende Federn aus. Ich unterlasse es jedoch, an diesem Orte in weiteres Detail hierüber einzugehen.

Durch Körner's Versuche ist bekannt geworden, daß in den 3 isomeren Jodphenolen beim Schmelzen mit Kalihydrat leicht Jod gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Ich trug in mit wenig Wasser versetztes Aetzkali, so dass dasselbe zwischen 150° – 160° vollkommen flüssig war, Chlorphenol in kleinen Portionen ein und erbitzte eine Zeit lang auf 180° – 190° . Die Masse schäumte auf und bräunte sich, der Geruch des Chlorphenols verschwand rasch. Nach Behandlung mit Salzsäure wurde ein ätherischer Auszug bereitet und durch Verdunsten des Aethers ein bräunlicher, nach Phenylsäure riechender Syrup erhalten, welcher beim Erhitzen ein reichliches und bald krystallinisch erstarrendes, süß schmeckendes Sublimat lieferte. Durch die charakteristischen Reactionen wurde ein Chinonkörper, wahrscheinlich Hydrochinon constatirt, jedoch noch nicht rein isolirt. Dergestalt darf das angewandte Chlorphenol als Orthochlorphenol bezeichnet werden.

Der Theorie nach muss das Orthochlorphenol 4 Monosulfosäuren geben, in denen die Gruppe HSO^3 nämlich an Stelle 3, 4, 5 und 6 des Benzolwasserstoffs placirt ist; die Stellen 3 und 5 sind hier eben nicht gleich wie bei den Phenolsulfosäuren. Die Kaliumsalze zeigen gewisse

Aehnlichkeit mit denjenigen der Para-, Meta- und Orthophenolsulfosäure, die Baryumsalze lassen sogar auf die 4 Sulfosäuren des Orthochlorphenols schliessen. Unter den Producten der Kalischmelze des zweiten und dritten Kaliumsalzes wurde ferner Pyrogallussäure sehr deutlich beobachtet, wie es der Fall sein musste, wenn Cl und HSO³ zur einen oder zu beiden Seiten von HO ebenfalls zu HO wurden. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthochlorphenol in der Kälte sind dann aber vorwiegend Orthochlorphenolmetasulfosäure (1, 2, 3) und Orthochlorphenolorthosulfosäure (1, 2, 6 oder 6, 1, 2) gebildet worden. Ob durch Erwärmen des Gemisches die Menge der ersten Sulfosäure (Parasäure) vermehrt werden kann, sollen weitere Versuche zeigen.

In Aubetracht der grossen Neigung des Phenols zur Bildung von Nitrokörpern wurde nicht versäumt, das Verhalten der Sulfosäuren des Chlorphenols zu Salpetersäure in Angriff zu nehmen. Es wurde Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. gewählt, und das feste Sulfosäurengemenge in kleinen Portionen in die Salpetersäure unter Abkühlung eingetragen. Bei sofortiger Lösung trat bald Ausscheidung von Nitrokörpern ein, dagegen fast keine Untersalpetersäureentwicklung. Nachdem beträchtliches Material angesammelt, wurde mit Wasser gefällt und zur Untersuchung des festen Rohproductes geschritten. Es zeigte sich, dass die Schwefelsäurereste ausgetreten und offenbar durch NO² ausgetauscht waren, ausserdem hatte sich auch theilweise ein zweites NO² für H eingebürgert. Mit einem Wort, bei Behandlung des Sulfosäurengemenges mit Salpetersäure entstehen mehrere Mono- und Dinitrochlorphenole oder Verwandte, die zu den einzelnen Sulfosäuren in augenscheinlicher Beziehung stehen. Sie sind mehr oder weniger flüchtig mit Wasserdämpfen, und werden gegenwärtig durch fractionirte Krystallisation der sehr verschieden löslichen Kalisalze geschieden. Es sei für jetzt nur noch bemerkt, dass ein Dinitrochlorphenol in beträchtlicher Menge dabei auftritt, welches in seinen Eigenschaften mit demjenigen übereinstimmt, welches Dubois aus Chlorphenol und Salpetersäure, Faust und Saame aus dem flüchtigen Nitrophenol durch Chloriren und Nitriren gewannen. Schmelzpunkt 80°.5, Erstarrungspunkt 68°.5.

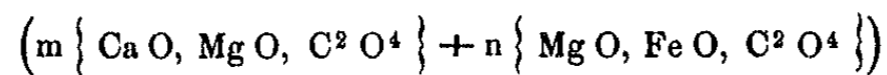
Da der Schwefelsäurerest in den Phenolen leicht an verschiedene Orte eingeführt werden kann, so wird man nach dem erwähnten Prinzip zahlreiche Nitrokörper zu gewinnen im Stande sein. Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt, sowie auch solche angestellt werden, um nitrierte Chlorphenolsulfosäuren zu erhalten.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Dr. Petersen unternommen.

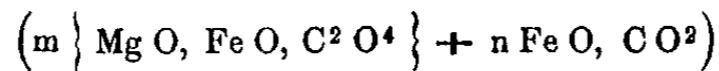
Petersen's Privatlaboratorium in Frankfurt a. M.

236. Alphonse Cossa: Ueber die Bestimmung der mineralogischen Formel einiger gemischten rhomboëdrischen Carbonate.

Als ich mich mit physikalisch-chemischen Eigenschaften beschäftigte und besonders studirte, in welcher Weise sich einige Dolomite und Mesitine von Piemont, die ich von dem ausgezeichneten Krystallographen Quintino Sella erhalten hatte, gegen mit Kohlensäuregas gesättigtes Wasser verhalten, wurde ich in dem Gedanken, der bereits von vielen Mineralogen gefasst ist, bestärkt, dass nämlich kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia im normalen Dolomit*) ebenso wie kohlensaure Magnesia und kohlensaures Eisenoxydul im normalen Mesitin nicht nur gemischt, sondern gebunden und zwar wirklich chemisch verbunden enthalten sind. Bei der Fortsetzung jener Studien habe ich auch ein meiner Ansicht nach werthvolles Argument in dem Nachweis gefunden, dass viele Proben von jenen Dolomiten und Mesitinen, welche die Carbonate der Metalle nicht im Aequivalentverhältniss enthalten, sie so enthalten können, wie es einem gleichförmigen Gemenge zweier Doppelcarbonate, z. B. einem Gemenge aus normalem Dolomit und normalem Mesitin:



oder aus einem Doppelcarbonat und einem einfachen Carbonat, z. B. aus normalem Mesitin und Siderit:



entspricht.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass mit Kohlensäure gesättigtes Wasser in verschiedenen Mengen die Carbonate von Calcium, Magnesium, Eisen und auch diejenigen Mineralien auflöst, welche ein Gemenge oder eine Combination von diesen enthalten.

Aus verschiedenen Versuchen, welche ich zu dem Zwecke, die Löslichkeits-Coefficienten von einigen rhomboëdrischen Carbonaten genau festzustellen, unternommen habe, geht hervor, dass, während in tausend Gewichtstheilen destillirten Wassers, das bei einer Temperatur von 18° und einem Druck von 750^{mm}. mit Kohlensäure gesättigt ist, sich unter denselben Bedingungen der Temperatur und des Drucks darin 0,115 Theile krystallisirten Magnesits, 0,720 Theile Siderits, 0,310 Theile Dolomits, 0,075 Theile normalen Mesitins lösen.

Wenn im normalen Dolomit und Mesitin die Carbonate von Calcium, Magnesium und Eisen nur dem Theile der Mineralien beigemischt sind, welcher fähig ist, sich in mit Kohlensäure gesättigtem

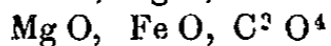
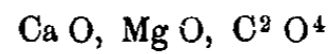
*) Ich nenne normalen Dolomit und Mesitin diejenige mineralogische Species, welche gleiche Aequivalente von Calcium, Magnesium und Eisen enthält.

Wasser zu lösen: so müssen sich die einzelnen Carbonate in einer ihrem gegenseitigem Löslichkeitsverhältniss entsprechenden Menge vorfinden, dagegen wird man sie in ganz demselben Gewichtsverhältniss, in welchem sie im Dolomit und Mesitin vorhanden sind, antreffen müssen, wenn jene Mineralien wirklich aus einer Combination von kohlensaurem Kalk mit kohlensaurer Magnesia oder von kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Eisenoxydul bestehen.

Die Resultate der von mir angestellten Analysen sprechen nun mehr dafür, dass man sich die normalen Dolomite und Mesitine auf letztere Weise constituirt denken muss, wie man das aus den folgenden Zahlen ersehen kann, welche die procentische Zusammensetzung der Bestandtheile ausdrücken, die in Wasser, das bei einer Temperatur von 18° und unter einem Druck von 750^{mm} mit Kohlensäure gesättigt wurde, aufgelöst worden sind.

	Kohlensäure Lösung von normalem Dolomit	Procentische Zusammensetzung von normalem Dolomit mit der Formel Mg O, Ca O, C ² O ⁴
kohlensaurer Kalk	54,98	54,84
kohlensaure Magnesia	45,16	45,66
	100,14	100,00
	Kohlensäure Lösung von normalem Mesitin	Procentische Zusammensetzung von normalem Mesitin von der Formel Mg O, Fe O, C ² O ⁴
kohlensaure Magnesia	41,32	42,00
kohlensaures Eisen	57,57	58,00
	98,89	100,00

Für die Annahme, dass viele Arten von Dolomit und Mesitin, welche die kohlensauern Metalle in einem der Formel:



nicht entsprechendem Verhältniss enthalten, wie ein Gemenge von normalem Dolomit mit kohlensaurem Kalk oder von normalem Mesitin mit kohlensaurem Eisen betrachtet werden können, stütze ich mich auf folgende, erfahrungsmässig von mir festgestellte Thatsache: Wenn man jene Mineralien der Einwirkung von Kohlensäure haltigem Wasser unterwirft, so findet sich, dass der gelöste Theil anfangs fast gänzlich aus reinem löslichen Carbonat zusammengesetzt ist, welches sich im Ueberschuss im Mineral befindet. Fährt man nun damit fort, auf das Mineral Wasser einwirken zu lassen, das mit Kohlensäure gesättigt ist, so tritt ein Punkt ein, in dem der noch ungelöste Theil fast gänzlich aus normalem Dolomit oder Mesitin besteht*).

*) Jene Thatsache ist von mir an vielen Spathen von Traversella constatirt, deren Analyse in aller Kürze zu veröffentlichen ich mir vornehme.

Unter der Annahme, dass das Verhalten einiger gemischter Carbonate gegen Kohlensäure haltiges Wasser einen hinreichenden Beweis dafür liefern kann, dass derartige Mineralien aus einem Gemenge von normalem Dolomit mit kohlensaurem Kalk oder von normalem Mesitin mit kohlensaurem Eisen bestehen, bin ich damit beschäftigt, die Art und Weise der stöchiometrischen Formel festzustellen.

Indem ich mich an eine Methode, der bereits einige Mineralogen und zuletzt auch Bunsen folgten, für die Berechnung der Formel für die gemischten Mineralien hielt, habe ich die nöthigen numerischen Berechnungen angestellt, welche zur Bestimmung der mineralogischen Formel derjenigen gemischten rhomboëdrischen Carbonate führen, die sich wie ein Gemenge von Mesitin und Siderit verhalten.

Isomorphe Mischungen von Mesitin und Siderit
 $m(\text{Mg O, Fe O, C}^2\text{O}^4) + n(\text{Fe O, C O}^2)$.

Wenn man die Gewichte der einzelnen Componenten: Kohlensäure, Eisenoxydul, Magnesia, bezogen auf die Gewichtseinheit, bezeichnet, und zwar:

das Gewicht des Siderits mit dem Ausdruck $a_1 + a_2 + a_3 = 1$
 - - - Mesitins - - - $b_1 + b_2 + b_3 = 1$
 - - - gemischten Carbonats - - - $c_1 + c_2 + c_3 = 1$

so ergeben sich die Gleichungen:

$$\begin{aligned} c_1 &= a(a_1 - b_1) + b_1, \\ c_2 &= a(a_2 - b_2) + b_2, \\ c_3 &= a(a_3 - b_3) + b_3, \end{aligned}$$

wo a die Menge des Siderits bezeichnet, welche in der Gewichtseinheit des gemischten Carbonats enthalten ist; woraus sich ergibt:

$$a = \frac{c_1 - b_1}{a_1 - b_1} = \frac{c_2 - b_2}{a_2 - b_2} = \frac{c_3 - b_3}{a_3 - b_3} (A).$$

Wenn man die Atomgewichte $\text{C} = 6$, $\text{O} = 8$, $\text{Fe} = 28$, $\text{Ca} = 20$, $\text{Mg} = 12$ annimmt, so hat man für die Zusammensetzung des normalen Siderits und Mesitins:

	Siderit	Mesitin
CO_2 . . . $a_1 = 0,3793$	$b_1 = 0,4400$
Fe O . . . $a_2 = 0,6207$	$b_2 = 0,3600$
Mg O . . . $a_3 = 0,0000$	$b_3 = 0,2000$
	1,0000	1,0000

Ich wähle jetzt z. B. einen Mesitin von Brosso, welcher sich in der mir vom Hrn. Sella überlassenen Sammlung befindet*).

*) Es ist Mesitin, der in grossen, drusenförmig vereinigten Krystallen im Haematit sich befindet. Spec. Gewicht = 3,429. Das Pulver des Minerals ist von gelblich-weisser Farbe und löst sich in Salzsäure, ohne eine Spur Chlor zu entwickeln. Tausend Theile Wassers, welches bei einer Temperatur von 16° und bei 758mm. Druck mit Kohlensäure gesättigt ist, lösen 0,115 Theile des Minerals. Der erste Theil, der sich löst, besteht gänzlich aus kohlensaurem Eisen.

Bei einer neuen Analyse fanden wir:

Kohlensäure . . .	39,96
Eisenoxydul . . .	49,30
Magnesia	8,66
Kalk	0,39
	<u>98,33</u>

Wenn man nun für Kalk eine entsprechende Menge Magnesia substituirt und nachher auf die Gewichtseinheit reducirt, so findet sich:

Kohlensäure . . .	39,980	. . .	0,40705 = c_1
Eisenoxydul . . .	49,300	. . .	0,50194 = c_2
Magnesia	8,938	. . .	0,09101 = c_3
	<u>98,218</u>		<u>1,00000</u>

Substituirt man nun diese Werthe in (A) so erhält man:

$$a_1 = 0,5428, a_2 = 0,5445, a_3 = 0,5449.$$

Dann findet sich nach der Bestimmung von a der Werth von c_1 oder von c_2 und von c_3 .

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung zeigt hier, dass der wahrscheinlichere Werth für a sein wird:

$$a = 0,5446.$$

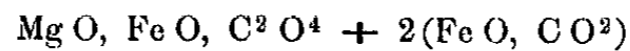
Der analysirte Spath würde demnach die Zusammensetzung haben:

Siderit . . .	54,468
Mesitin . . .	45,54
	<u>100,00</u>

bei der Constitution:

	gefunden		berechnet
Kohlensäure . . .	40,705	. . .	40,698 + 0,007
Eisenoxydul . . .	50,194	. . .	50,194
Magnesia	9,101	. . .	9,108 — 0,007
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Hieraus folgt ausserdem noch, dass der von mir untersuchte Spath von Brosso eine Zusammensetzung hat, welche mit der angeführten Formel



fast ganz identisch ist.

Die Zusammensetzung entspricht nämlich der folgenden Formel

	gefunden		berechnet
Kohlensäure . . .	40,745	. . .	40,705 + 0,040
Eisenoxydul . . .	50,000	. . .	50,194 — 0,194
Magnesia	9,255	. . .	9,101 + 0,154
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Königl. Gewerbe-Institut in Udine, December 1869.

237. Julius Thomsen: Ueber die Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittelst des Quecksilbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen.

Im Laufe meiner neueren thermochemischen Untersuchungen, deren Veröffentlichung in Poggendorff's Annalen vor einigen Monaten begonnen ist und so schnell fortgesetzt wird, wie es diesen Annalen convenirt, habe ich mehrere chemische Processe calorimetrisch bestimmt, über welche schon früher eine Bestimmung von Favre und Silbermann existirte, und bin dadurch zu Resultaten gelangt, die sich in den meisten Fällen weit von den durch die genannten Experimentatoren angegebenen entfernen. Für die Neutralisationswärme der Säuren steigen diese Differenzen bis 12 Procent und bei der latenten Lösungswärme der Salze selbst bis über 50 Procent. Da ich mich davon überzeugt habe durch vielfache Controlversuche, dass meine Resultate wenigstens auf ein Procent genau sind und in vielen Fällen eine grössere Genauigkeit besitzen, lassen sich derartige grosse Abweichungen nur als Fehler in den von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen erklären. Da in den letzten Jahren wegen der starken theoretischen Richtung der Chemie die Aufmerksamkeit mehr auf derartige Untersuchungen gerichtet ist, und da die Bestimmungen der genannten Forscher fast immer als Grundlage bei Berechnungen auf dem Gebiete der Thermochemie benutzt werden, wie auch in der neulich in Ann. de chimie et de Phys. IV. Bd. 18. von Hrn. Berthelot veröffentlichten voluminösen Abhandlung thermochemischen Inhalts, glaube ich, um wesentlichen Irrthümern vorzubeugen, davor warnen zu müssen, den durch Quecksilbercalorimeter gemachten Bestimmungen ein zu grosses Zutrauen zu schenken, besonders wenn es sich um Differenzen zwischen den einzelnen Zahlenwerthen handelt.

Ich werde jetzt als Beleg für mein Urtheil die Zahlen mittheilen, welche Favre und Silbermann und ich für dieselben chemischen Processe gefunden haben. Da die Zahlen sämmtlich gross sind und mehr Ziffern enthalten, als mit Genauigkeit bestimmt, sind sie alle mit 100 dividirt. Anstatt 13740° werde ich demnach 137·· schreiben, indem die zwei Punkte die fehlenden zwei Ziffern bezeichnen und die Zahl 137·· wird gelesen 137 Hundert Calorien. Die Genauigkeit meiner Bestimmungen gestattet dann nur eine Abweichung von einer Einheit in der letzten Ziffer, und der rechte Werth muss jedenfalls zwischen 136·· und 138·· liegen.

Folgende Werthe sind durch Neutralisation von 1 Molekül Natronhydrat (NaOH) mittelst der angegebenen Menge der verschiedenen Säuren in wässriger verdünnter Lösung gefunden. Die Concentration der Lösungen geht nicht aus den Versuchen von Favre und Silbermann

hervor; bei meinen Versuchen beträgt die Wassermenge für jedes Molekül Natronhydrat 200 bis 400 Moleküle Wasser, indem die Hälfte in der Natron-, die andre Hälfte in der Säurelösung sich befindet, wie ich es am angegebenen Orte näher bezeichnet habe.

	Favre und Silbermann.*)	Thomsen.	Differenz	in Proctn.
1 Mol. Chlorwasserstoffsäure	151 ..	137 ..	14 ..	10
1 - Bromwasserstoffsäure	152	137	15	11
1 - Jodwasserstoffsäure .	151	137	14	10
1 - Salpetersäure	153	136	17	12
1 - Ameisensäure	133	132	1	1
1 - Essigsäure	136	132	4	3
1 - Pyrophosphorsäure .	156,5	143	13,5	9
1 - Metaphosphorsäure .	154	145	9	6
$\frac{1}{2}$ - Schwefelsäure	158	157	1	1
$\frac{1}{2}$ - Oxalsäure	137,5	141	— 3,5	— 2
$\frac{1}{2}$ - Weinsäure	126,5	126,5	0	0
$\frac{1}{3}$ - Citronensäure	132	127	5	4

Für die Ameisensäure, Schwefelsäure und Weinsäure sind die beiden Bestimmungen fast ganz übereinstimmend; für die übrigen ist die Differenz gross, und die Zahlen von Favre und Silbermann sind mit einer Ausnahme alle zu gross.

Für die latente Lösungswärme erhalten wir folgende Zahlen. Bei meinen Bestimmungen ist stets die Wassermenge für jedes Aequivalent des Salzes 400 Aequivalente Wasser.

	Favre und Silbermann.**)	Thomsen.	Differenz	in Proctn.
K N O_3	— 71 ..	— 84 ..	13 ..	15
Na N O_3	— 40,5	— 50,6	10	20
Am N O_3	— 53	— 63	10	16
K Cl	— 39	— 44	5	12
Na Cl	— 5	— 12	7	59
Am Cl	— 35	— 39	4	10
K Br	— 45	— 51	6	12
K J	— 48,5	— 51	2,5	5
$\text{K}_2 \text{S O}_4$	— 61,5	— 64	2,5	4
$\text{Am}_2 \text{S O}_4$	— 15	— 24	9	38

Die Abweichungen sind in numerischer Beziehung ungefähr ebenso gross wie bei der Neutralisation, aber procentisch sind sie viel grösser,

*) Annales de chim. et de phys. III. vol. 37 pag. 494.

**) Ibidem pag. 414.

weil die Zahlen selbst kleiner sind. Für das Chlornatrium und das schwefelsaure Ammoniak haben Favre und Silbermann nur ein Drittel bis die Hälfte des richtigen Werthes gefunden. Merkwürdiger Weise sind auch hier alle Bestimmungen von Favre und Silbermann zu hoch: die Zahlen sind zwar kleiner, aber da sie alle negativ sind, wird ihr absoluter Werth demnach grösser.

Ein fernerer bedeutender Unterschied zeigt sich in den Differenzen der Neutralisationswärme der verschiedenen Basen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure; es ist nämlich:

B	(B Aq, $\text{SO}_4 \text{H}_2 \text{Aq}$) — (B Aq, 2HCl Aq)	
	Favre u. Silbermann.	Thomsen.
$\text{Na}_2 \text{O}$	14 ..	38 ..,5
$\text{K}_2 \text{O}$	8,5	38
$\text{Am}_2 \text{O}$	23	36
MgO	24	35
MnO	17	36
FeO	21	36
ZnO	43	36
CoO	28	36
NiO	30	35
CuO	26	35

Dies sind die wesentlichsten Bestimmungen von Favre und Silbermann, die ich bis jetzt zu controliren Gelegenheit gefunden habe.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, December 1869.

238. B. Rathke: Ueber Kriterien zur Erkennung von Molecularverbindungen.

Kürzlich hat in diesen Berichten*) Hr. Naumann darauf hingewiesen, dass die von der mechanischen Wärmetheorie entwickelten Vorstellungen über Verdampfung und Dissociation nichts enthalten, was die Annahme unstatthaft machte, dass auch für eine Molecularverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen könne, als die Zersetzungstemperatur, dass also auch solche Verbindungen unzersetzt verdampfen können.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, ausdrücklich zu betonen, dass diese Betrachtung nur zeigt, wie die Theorie bisjetzt nicht entscheiden kann, ob für Molecularverbindungen ein Verdampfen ohne Zerfall möglich ist, dass sie aber keineswegs diese Möglichkeit nachweist. Da

*) Diese Berichte 1869, S. 345.

wir bisher über die räumliche Lagerung und den Bewegungszustand der Atome innerhalb des Molecüls nichts wissen, noch viel weniger aber angeben können, welcher Unterschied derselben zwischen den Verbindungen, welche durch Affinitäten der Atome zusammengehalten werden, und den sogenannten Molecularverbindungen obwaltet — so ist selbstverständlich auch kein Urtheil darüber möglich, ob Verbindungen der letztern Art, in Gaszustand übergeführt, die durch letztern bedingte lebhaftere intramoleculare Bewegung ertragen können, ohne in ihre Bestandtheile zu zerfallen. Die bis dahin geltende Annahme, dass sie nicht ohne Spaltung verdampfen könnten, basirte dann auch nicht auf irgend welchen Speculationen, sondern auf der Erfahrung. In der That befinden sich unter den Substanzen, welche unbestritten als Molecularverbindungen anerkannt werden, keine, welche unzersetzt verdampfen, und so lange man nur Körper, deren Einreihung in diese Klasse auch von andern Gesichtspunkten aus bestritten wird, gegen diesen Erfahrungssatz anführen kann, möchte es sich nicht empfehlen, seine Gültigkeit in Frage zu stellen.

Aber auch wenn man denselben bestehen lässt, erscheint es wünschenswerth, noch weitere Kriterien dafür zu besitzen, welcher der beiden Klassen eine Verbindung zuzuzählen sei. Ich glaube, als solche die beiden folgenden annehmen zu dürfen.

Ein Körper ist als durch blosse Aneinanderlagerung von Molecülen entstanden nur dann anzusehen: 1) wenn die in ihm angenommenen Bestandtheile ihn jedesmal durch directe Addition erzeugen, sobald sie zusammentreffen unter Verhältnissen (Temperatur u. s. w.), unter denen er, wenn einmal gebildet, beständig ist; 2) und wenn diese seine Komponenten dabei ihre chemischen Eigenschaften unverändert beibehalten.

Die erste Forderung erscheint durch folgende Betrachtung geboten:

Wenn die Vereinigung der meisten Elemente, selbst solcher, die mit grosser Verwandtschaft zu einander begabt sind, bei ihrem Zusammentreffen nicht unmittelbar erfolgt, vielmehr die vorgängige Ueberwindung eines gewissen Verbindungswiderstandes voraussetzt, so ist nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse die Ursache davon die, dass die Atome jedes Elements nicht frei, sondern an gleichartige gebunden sind, welche Verbindung erst gelöst werden muss, damit sie sich mit den Atomen des andern Elements vereinigen können. — Befinden sich die Elemente im Entstehungszustand, so haben ihre Verwandtschaften (welche selbst nicht als veränderlich betrachtet werden dürfen) weit energischere Wirkungen als sonst. Jodwasserstoff ist ein kräftigeres Reductionsmittel, als freier Wasserstoff, wahrscheinlich, weil die Verwandtschaft des Atoms J zu dem Atom H geringer ist, als die Verwandtschaft, welche die beiden Atome des Molecüls H_2 ver-

bunden hält. (Wenigstens zeigt der Umstand, dass HJ unter Wärmeabsorption aus den Elementen entsteht, dass die Anziehung zweier Atome H zu zweien Atomen J geringer ist, als die Summe der Anziehungen von H zu H und von J zu J.)

Wenn dagegen zwei Moleküle sich an einander lagern, ohne dass eine Umlagerung der Affinitäten erfolgt, so findet einfache Addition statt, der kein anderer Vorgang vorausgeht; es ist also kein Verbindungswiderstand zu überwinden, die Anziehungskräfte haben völlig freies Spiel und es müssen ihnen demnach die Moleküle folgen, wo irgend sie einander begegnen.

Die zweite Behauptung spricht für sich selbst. Es ist nicht einzusehen, wie auf die Disposition oder Festigkeit der Affinitätenbindung innerhalb eines Moleküls die äusserliche Anlagerung eines zweiten Moleküls einen irgend erheblichen Einfluss ausüben könne. — Beide Thesen werden durch die Thatfachen hinreichend bestätigt.

Eine Anwendung dieser Kriterien auf gewisse Verbindungen des Stickstoffs ergibt nun sogleich die Fünfwerthigkeit dieses Elements. Die Chemiker, welche den Stickstoff als dreiwertig annehmen, betrachten die Verbindungen $N(C_2H_5)_4J$ und $N(C_2H_5)_4.OH$ als Molecularverbindungen von $N(C_2H_5)_3$ mit $C_2H_5.J$ resp. mit $C_2H_5.OH$. Nun verbindet sich aber Alkohol nicht direct mit Triäthylamin. Jodäthyl thut dieses zwar, aber in dem entstehenden Körper darf es nicht mehr als solches enthalten angenommen werden; denn während Jodäthyl sehr leicht durch Kali in Alkohol verwandelt wird, greift letzteres die Verbindung $N(C_2H_5)_4J$ nicht an, das Jod derselben kann vielmehr nur mittelst Silberoxyd gegen Hydroxyl ausgetauscht werden.

Hiernach sind die Tetraäthylammoniumverbindungen wahre chemische Verbindungen, zusammengehalten durch die Affinitäten des fünfwerthigen Stickstoffs. — Auf die entsprechenden Verbindungen des Phosphors lässt sich das Gesagte wörtlich übertragen. Ebenso dürfen die Triäthylsulfverbindungen nicht als Molecularverbindungen angesehen werden, denn $S(C_2H_5)_3.OH$ entsteht nicht durch Vereinigung von Schwefeläthyl und Alkohol, und es treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, während seine vermeintlichen Componenten jeder basischen Eigenschaften entbehren. Der Schwefel ist demnach vierwerthig.

Nach dem zweiten Kriterium ist auch das Blutlaugensalz kaum als eine Molecularverbindung anzusehen, weil die Eigenschaften des Cyankaliums darin wesentlich alterirt erscheinen. Es ist das die alte Behauptung von der Existenz einer besonderen Säure, der Ferrocyanwasserstoffsäure, übertragen in die bestimmtern Anschauungen der modernen Chemie.

Halle, den 5. December 1869.

239. A. Ladenburg: Ueber die Molekulargewichte einiger Oxydulverbindungen.

Ueber die Molekulargrößen der meisten Oxydulverbindungen (protoxydes) sind heute noch verschiedene Ansichten vorhanden. Während manche Chemiker die Formeln derselben MO schreiben, (vergl. die Lehrbücher von Naquet, Wurtz, Roscoe, Buff u. A.) werden diese von Andern verdoppelt, namentlich von solchen Chemikern, welche als Anhänger der constanten Atomigkeit die ungesättigten Verbindungen so sehr als möglich zu vermeiden suchen. Kekulé, ein hervorragender Vertreter der letztern Richtung, hat der chemischen Section in Innsbruck seine Ansichten mitgetheilt über die Art, wie er den Isomorphismus zwischen dem kohlensauren Eisenoxydul und dem kohlensauren Kalk auffasst, wobei er dem erstgenannten Körper die Formel $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_2$ zuerkennt. Kekulé also, von der Annahme ausgehend, dass die angeführte Formel die richtige sei, sucht durch seine geistreichen Interpretationen die Hindernisse aus dem Wege zu räumen, welche derselben entgegenstanden.

Ich war einige Zeit vorher durch eine Diskussion mit einem Freunde auf diesen Gegenstand geführt worden, und habe ihn für wichtig genug geachtet, eine experimentelle Lösung zu versuchen. Mir schien nämlich hier noch eine offene Frage zu sein: ich fand in der Atomigkeitstheorie ein Argument, das nicht für Alle bindend sein kann, und suchte deshalb nach neuen Gründen zu Gunsten der Formel M_2O_2 oder M_2R_4 , wo R ein einwerthiges Element oder Radikal bedeuten soll. Nun existirt eine Methode der Molekulargewichtsbestimmung, welche zuerst von Williamson zur Feststellung der Molekulargröße des Aethers benutzt wurde, und seit jener Zeit durch die erfolgreichen Bemühungen anderer Chemiker, wie Chancel, Gerhardt, Wurtz, Hofmann, Friedel, Scheurer-Kestner u. A. eine grosse Wichtigkeit erlangte, indem durch diese Arbeiten gezeigt wurde, dass der Molekularbegriff, der zunächst aus physikalischen Gründen aufgestellt war, für die Chemie nicht nur von fundamentaler Bedeutung ist, sondern dass auch die Bestimmung der Molekulargröße durch chemische Reactionen möglich ist.

Diese Methode auf den mich interessirenden Fall angewandt, würde den Versuch zur Bildung eines Körpers von der Formel $\text{M}_2\text{R}_3\text{R}'$ verlangen, dessen Existenz nach unitaren Anschauungen für die Molekularformel M_2R_4 ein Zeugnis gäbe. Insofern kann man sagen, dass diese Methode den Beweis versucht von dem Vorhandensein 4 einwerthiger Gruppen R im Molekül. Uebrigens könnte auch auf die zweite charakteristische Eigenschaft der Verbindung, 2 Atome Metall zu besitzen, ein Versuch zur Bestimmung der Molekulargröße

nach dieser Methode gegründet werden. Dieser bestände in der Darstellung eines Körpers von der Formel MM^1R_4 ; dabei mache ich aufmerksam, dass mir kein Beispiel der letztern Art bekannt ist, ich meine, es ist niemals das relative Gewicht eines Moleküls dadurch bestimmt worden, dass man eine der ersten ähnliche Verbindung darstellte, in welcher 1 Atom der mehrwerthigen, den Zusammenhalt bewirkenden Elemente durch ein gleichwirkendes ersetzt war, wenn auch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, Körper bekannt sind, die eine solche Auffassung gestatten.

Allgemein kann man behaupten, dass die Williamson'sche Methode zur Bestimmung der Molekulargrösse in der Darstellung von Verbindungen beruht, welche demselben Typus zugehören und in ähnlicher Weise gebildet werden, wie der in Frage stehende Körper, welche ferner so beschaffen sind, dass ihre kleinsten Formeln gleichzeitig Molekularformeln sind und den Massstab ergeben für die gesuchte Molekulargrösse.

Aus dem Begriff des Moleküls als kleinste in Reaction tretende Menge einer Verbindung lässt sich aber noch eine andere Methode zur Bestimmung der Molekulargrösse ableiten, die, wie ich glaube, nur selten angewendet wurde, und doch in manchen Fällen von entscheidender Bedeutung ist. Dieselbe besteht in der Umwandlung des betreffenden Körpers in Verbindungen von anderem Typus, deren Molekulargrösse bekannt ist, und ihrerseits wieder als Massstab gebraucht werden können. Ein solcher Uebergang von einem Typus in einen andern geschieht durch Addition, wobei Abspaltungen als negative Additionen aufgefasst werden. Bei der Anwendung dieser Methode dürfen, damit die unitäre Anschauung geltend gemacht werden kann, die Additionen nicht durch Molekularkräfte bewirkt werden. Deshalb rechne ich auch den sehr bekannten Fall der sogenannten Molekulargewichtsbestimmung von dem Ammoniak ähnlichen Basen durch Darstellung eines Salzes nicht hierher, er ist, wie ich glaube, als Aequivalentbestimmung aufzufassen. Dagegen erlaubt diese Methode eine Anwendung auf einen Theil der oben erwähnten Körperklasse und giebt, wie ich glaube, die Lösung der angeregten Frage.

Die meisten Oxydulverbindungen gehen durch directe Additionen in Oxyde über, und ich bin der Ansicht, dass diese Reaction in vielen Fällen zur Bestimmung der Molekulargrösse der ersten Körpergruppe benutzt werden kann, wenn das Molekulargewicht der daraus entstehenden Verbindungen bekannt ist. Mit Sicherheit lässt sich übrigens eine derartige Feststellung nur dann ausführen, wenn die mit dem Metall verbundenen Atome oder Atomgruppen einwerthig sind.

So geht das trockene Eisenchlorür durch Behandlung mit Chlor in Eisenchlorid über, eine Reaction, von deren Richtigkeit ich mich neuerdings wieder überzeugt habe. Das Molekulargewicht des letztern

ist bekannt, die Formel Fe_2Cl_6 für dasselbe wurde festgestellt sowohl durch die Dampfdichtebestimmung, als auch durch die schönen Versuche von Scheurer-Kestner. Bei der Bildung des Chlorids ist offenbar die kleinste in Reaction stehende Menge von Eisenchlorür ausgedrückt durch Fe_2Cl_4 und ich glaube, dass schon deshalb dies Gewicht als Molekulargrösse betrachtet werden muss. Der Beweis hierfür wäre der gegebenen Definition nach freilich erst dann vollständig, wenn bewiesen werden könnte, dass bei keiner Reaction eine kleinere Menge von Eisenchlorür auftritt. Ein solcher Beweis lässt sich einstweilen nicht geben, im Gegentheil könnten manche Reactionen zu einer andern Ansicht führen (ich erinnere an die Verbindungen von Eisenchlorür mit Chlorkalium, Chlorammonium, Aethylen etc.); mir scheint aber aus den unitaren Anschauungen zu folgen, dass bei der Einwirkung von Chlor jedes einzelne Molekül sich mit diesem Elemente verbindet, denn ich kann mir keinen Grund denken, der eine Vereinigung von 2 Molekülen bewirkte, so dass erst nach der Verdoppelung des Molekulargewichts eine Addition an Chlor zu Stande käme. Auch müsste in diesem Fall erwartet werden, dass bei der Reduction des Eisenchlorids ein polymeres Chlorür aufträte, was bekanntlich nicht der Fall ist, während Wurtz, der bei der Einwirkung von Brom auf Aethylenoxyd eine Verbindung von 2 Molekülen Aethylenoxyd mit 1 Molekül Brom erhielt, aus diesem Körper das Diäthylenoxyd abscheiden konnte.

Aus diesen Auseinandersetzungen scheint mir hervorzugehen, dass die Molekulargrösse aller derjenigen Oxydulverbindungen, die leicht in Sesquioxyde übergeführt werden können, zu M_2O_2 angenommen werden muss, welcher Schluss freilich gewagt ist für solche Metalle, bei deren Chlorüren diese Umwandlung nicht erfolgt, weshalb gerade für diese neue Versuche nöthig werden.

Von den zahlreichen Experimenten, die ich ausführte, um Gründe für die Formel Fe_2Cl_4 beizubringen und bei denen ich mich der Williamson'schen Methode bediente, also das für das Oxydul versuchte, was Scheurer-Kestner bei dem Oxyd gelang, erwähne ich nur einen, da bis jetzt kein entscheidendes Resultat erlangt werden konnte. Ich versetzte eine wässrige Eisenchlorürlösung mit Silbernitrat, so dass der vierte Theil des Chlors als Chlorsilber gefällt wurde. Die filtrirte Lösung gab nach dem Stehen über Schwefelsäure Krystalle von reinem Eisenchlorür; die erwartete Verbindung $\text{Fe}_2\text{Cl}_3\text{NO}_3$ hatte sich also nicht gebildet.

Zu besserem Resultat führten die Versuche mit einem Oxydul, welches weit schwieriger in das Oxyd übergeht, dessen Molekulargrösse also weniger sicher gestellt ist; ich spreche von dem Manganoxydul. Es ist mir gelungen durch Auflösen von kohlensaurem Salz in einem Gemisch von 3 Molekülen Essigsäure auf 1 Molekül Ameisen-

säure die Verbindung $\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{CHO}_2$ darzustellen. Dies ist ein dem Anschein nach in rhombischen Tafeln krystallisirender Körper der in Wasser sehr leicht löslich ist, beim Erwärmen in Krystallwasser schmilzt und im trockenen Zustand die oben gegebene Formel besitzt.

Ich verhehle mir nicht, dass die beobachtete Thatsache keinen genügenden Beweis für die Formel M_2O_2 abgibt, schon aus dem Grunde, weil ein einziges Factum nicht als endgültiges Argument für eine theoretische Ansicht geltend gemacht werden kann, besonders wenn dasselbe wie hier auch anderer Auslegung fähig ist. Man könnte nämlich den erhaltenen Körper entweder als ein (isomorphes?) Gemisch von essigsaurem und Ameisensaurem Mangan oder als eine molekulare Verbindung von $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ mit $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{CHO}_2)$ betrachten. Der erste Einwand lässt sich dadurch beseitigen, dass man das Salz unter verschiedenen Bedingungen (also aus verschiedenen Lösungsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen) darstellt; bleibt die Zusammensetzung die gleiche, so darf wohl angenommen werden, dass eine Verbindung vorliegt, oder man versucht die Bildung eines ähnlich constituirten Salzes mit zwei Säuren, die keine isomorphen Salze bilden. In beiden Richtungen habe ich Versuche im Gang, über die ich nächstens zu berichten habe.

Der zweite Einwand scheint mir nicht stichhaltig, da der Analogie nach bei der gemachten Annahme auch ein Körper von der Formel $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ existiren müsste, der polymer mit dem gewöhnlichen essigsaurem Mangan wäre. Da man aber nur einen Zustand dieses Körpers kennt, so drückt eben die obige Formel das Molekulargewicht der Verbindung aus.

Wie dem übrigens sei, die aufgestellten Ansichten verlangen neue Versuche, und ich hoffe, die erzielten Resultate bald der Chemischen Gesellschaft vorlegen zu können.

Auch die Formeln derjenigen Oxyde, welche Bioxyden entsprechen, wie solches bei dem Zinn und dem Platin der Fall ist, beabsichtige ich durch Versuche festzustellen, und erlaube mir in Beziehung auf diese nur eine Bemerkung. Wenn meiner Ansicht nach das Oxydul nicht weniger Metallatome im Molekül enthalten darf als das Oxyd, so scheint mir der entgegengesetzte Schluss nicht unbedingt erlaubt, d. h. die Formel SnO_2 für die Zinnsäure schliesst für das Zinnoxidul die Formel Sn_2O_2 nicht aus und man hat auch das aus dem Zinbiäthyljodür durch Zink abgeschiedene Radical $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ geschrieben, was mir mit den oben gemachten Auseinandersetzungen nicht im Widerspruch zu stehen scheint. Uebrigens spricht ein von Capitaine dargestellter Körper, wenn man ihn als atomistische Verbindung auffasst, für die Formel Sn_2Cl_4 . Dieser Körper wäre dann Zinnchlorür, in welchem die Hälfte des Zinns durch 2 Atome Queck-

silber ersetzt wäre und man müsste schreiben $\text{Sn}(\text{Hg}_2)\text{Cl}_4$, eine Formel, welche durch die Eigenschaft der Verbindung, unzersetzt sublimierbar zu sein, eine gewisse Berechtigung erhält. Jedenfalls verdient der Körper ein genaues Studium, das ich unternehmen werde.

240. L. Henry: Untersuchungen über Aether-Derivate der Säuren und der Alkohole.

(Dritter Theil.)

Aetherderivate des Phenols.

Nachfolgende Notiz dient als Ergänzung derjenigen, die ich der Chemischen Gesellschaft für ihre Sitzung vom 8. November vorgelegt habe*). Ich hob dort hervor, dass die Molecülgruppen der Phenoläther mit Methyloxy CH_3O , Aethyloxy $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ u. s. w., dem Pentaphosphorchlorid und dem Pentaphosphorbromid gegenüber denselben Widerstand zeigen, wie dieselben Molecülgruppen der eigentlichen Aether.***) Zum Beweise hierfür führte ich verschiedene Reactionen von Anisyl-Methylparaoxybenzoe-Verbindungen an.

Von dem nämlichen Gesichtspunkte aus habe ich nun zwei gewöhnliche Phenoläther, das Methylphenol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3\text{O})$ und das Aethylphenol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ der Untersuchung unterworfen.

Soviel mir bekannt, ist die Einwirkung von Phosphorchlorid und von Phosphorbromid auf die Phenoläther noch nicht untersucht worden. Man hat aus der Analogie, die zwischen den Hydroxylderivaten und ihren correspondirenden ätherischen Abkömmlingen besteht, den Schluss gezogen, dass diese Reaction dieselbe sein wird, wie mit den Phenolen selbst, so dass (HO) durch Cl oder Br ersetzt wird, unter Bildung von POCl_3 und POBr_3 und dem Haloidäther. Als Beweis hierfür mag die Stelle in Kekulé's Lehrbuch der org. Chemie***) dienen, wo er sagt: „Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ist noch nicht versucht, voraussichtlich wird aus Methoxybenzol (Anisol) Methylchlorid und Monochlorbenzol erhalten werden u. s. w.“

Die ausgeführten Versuche bestätigen diese Voraussetzungen nicht.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphorbromid auf die Phenoläther, bleiben die Gruppen CH_3O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ unangegriffen; PCl_5 und PBr_5 verhalten sich wie Gemische von PCl_3 und freiem Cl_2 oder von PBr_3 und freiem Br_2 , es bilden sich PCl_3

*) Diese Berichte, 1869, No. 17.

**) Diese Berichte 1869, pag. 276.

***) Lehrb. org. Chem., Th. III., pag. 71.

und PBr_3 , die überdestilliren und Monochlor- oder Monobrom-phenoläther neben HCl oder HBr .

Diese Reactionen verlaufen glatt, die Einwirkung findet erst in der Wärme statt, so dass die Operation einer von Phenoläther mit PCl_5 oder PBr_5 gleichkommt.

Die so erzeugten Haloidäther wurden durch Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem, dann von caustischem Natron durch darauf folgendes Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren rein dargestellt.

Methyl- und Aethylphenol wurden mit PCl_5 behandelt, das Methylphenol allein mit PBr_5 .

Monochlormethylphenol. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{CH}_3\text{O})$.

Dieser Körper stellt eine bewegliche, farblose, nicht unangenehm nach Phenoläther riechende Flüssigkeit dar. Er ist unlöslich in Wasser und in den caustischen Alkalien, löslich in Alkohol, sowie in Aether u. s. w. Er ist schwerer wie Wasser; bei $+9$ ist sein spec. Gew. = 1,182, sein Kochpunkt liegt bei 200°C . (nicht corrigt.) Von concentrirter Salpetersäure wird der Körper in der Kälte ohne Gasentwicklung und unter Wärmeentwicklung aufgelöst, durch Wasser wird in dieser Lösung ein Niederschlag erzeugt, der noch nicht analysirt worden ist.

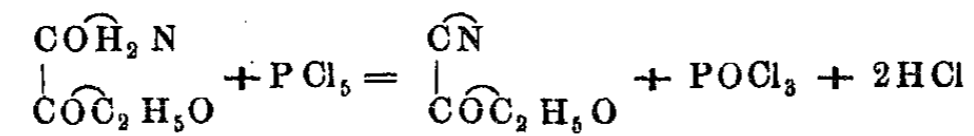
Monochloräthylphenol. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$.

Dieser Körper gleicht in seinen äussern Eigenschaften vollständig dem vorigen. Sein spec. Gew. bei $+9$ ist = 1,106; der Siedepunkt liegt bei 210°C . (ohne Correct.)

Monobrommethylphenol (-anisol), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_3\text{O})$, wurde schon von mehreren Chemikern und auf verschiedene Art erhalten. Der Körper, den ich durch obige Reaction bekommen habe, siedet bei 220°C . (ohne Correct.), sein spec. Gew. ist = 1,494 bei $+9^\circ\text{C}$. Er entspricht in allen seinen äussern Eigenschaften den schon in verschiedenen Werken verzeichneten.

Die diesen Körpern entsprechenden Analysen hefinden sich im Bulletin der Königl. Academie der Wissenschaften für Belgien, December 1869.

Die Einwirkung von PCl_5 auf verschiedene Phenol- und Alkoholäther, scheint mir interessante Reactionen und zahlreiche Derivate geben zu wollen. Ich bin mit dem Studium der Einwirkung von PCl_5 auf verschiedene Amide beschäftigt. So können die Aether der Amidosäuren solche der Cyansäuren geben.

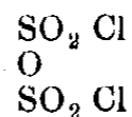


Löwen im December 1869.

241. Henry E. Armstrong: Ueber einige Reactionen mit Schwefelsäureanhydrid und eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids.

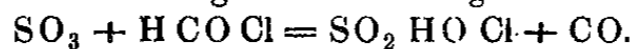
(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte Schützenberger*) eine Methode zur Bereitung des Chlorkohlenoxyds, welche darin besteht, Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 einwirken zu lassen; ausserdem bildet sich bei der Reaction das Pyroschwefelsäurechlorid



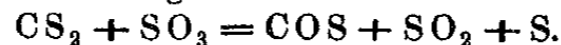
Zu derselben Zeit hatte ich denselben Versuch im hiesigen Laboratorium gemacht und da meine Beobachtungen über das erhaltene Chlorid nicht ganz mit denen von Hrn. Schützenberger übereinstimmen, sehe ich mich veranlaßt hier beiläufig meine Resultate mitzutheilen. Ich fand nämlich, dass das Chlorid nicht bei 130°C . wie Hr. Schützenberger angiebt, sondern zwischen $144^\circ - 148^\circ$ siedete, bei einem Barometerstande von 755^{mm} ; also ungefähr wie das von Hrn. Rose aus Halbchlorschwefel und Schwefelsäureanhydrid dargestellte Chlorid. Uebrigens ist es sehr schwer, das Chlorid rein zu erhalten, und es bedurfte sehr oft wiederholter Rectificationen, um es von dem von mir angegebenen Siedepunkte zu bekommen.

Ich habe Schwefelsäureanhydrid noch auf andere organische Haloidverbindungen einwirken lassen; mit Chloroform erhielt ich aber nicht einfach das Chlorid und Chlorformyl HCOCl , wie zu erwarten war, sondern Kohlenoxyd, Pyroschwefelsäurechlorid und Williamsons Schwefelsäureoxychlorid $\text{SO}_2 \text{HOCl}$. Wenn das Chlorformyl HCOCl überhaupt entsteht, so setzt es sich im Entstehungsmomente mit SO_3 um, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Aber meine Beobachtungen leiten mich zu dem Glauben, dass das Chlorformyl auch nicht vorübergehend sich bilde. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und gleich beim ersten Zusatze von CHCl_3 fängt Gasentwicklung an. Bromoform verhält sich ähnlich. Auch mit $\text{C}_2 \text{Cl}_4$, $\text{C}_2 \text{Cl}_6$ und $\text{CNO}_2 \text{Cl}_3$ habe ich Versuche angestellt und werde nächstens darüber berichten.

Die erstaunliche Leichtfgkeit womit das Schwefelsäureanhydrid ein Sauerstoffatom abgiebt, führte mich zu der Idee, es könnte sich durch seine Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff Kohlenoxysulfid bilden, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



*) Comptes rendus LXIX, 862.

Der Versuch hat meine Erwartung durchaus bestätigt. Bringt man ungefähr gleiche Äquivalente Schwefelsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff zusammen und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so tritt nach kurzer Zeit eine regelmässige Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas riecht sehr stark nach schwefliger Säure, von dieser aber und Schwefelkohlenstoff befreit, besitzt es alle die Eigenschaften des von Than entdeckten Kohlenoxysulfids. Seine Zusammensetzung wurde auch durch Analyse, durch Verpuffung mit Sauerstoff bestimmt.

Nach vollendeter Einwirkung erwies sich der Rückstand, nach Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffes, als reiner Schwefel.

Mit Versuchen über die Verdichtung des Kohlenoxysulfids und über die gleichzeitige Einwirkung dieses Gases und Natriums auf Phenol bin ich jetzt beschäftigt.

Beim Erhitzen von Chromsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren, bei 180° habe ich ebenfalls die Bildung von kleinen Quantitäten Kohlenoxysulfids beobachtet.

Correspondenzen.

242. Ch. Friedel, aus Paris den 10. December 1869.

Die Sitzung der Akademie vom 22. November bot nichts, was für die Chemie von Interesse war, ausser eine Mittheilung von Hrn. Bontemps, welche sich auf die Färbung bezog, der Fensterscheiben und Spiegelgläser unterworfen sind, welche man der Einwirkung des Lichts aussetzt. Hr. Pelouze hat diese Wirkung dem immer in diesen Substanzen enthaltenen Schwefel zugeschrieben. Nachdem Hr. Bontemps durch Versuche, welche Hr. Gaffield und er selbst anstellte, gefunden hat, dass sehr reine, mit kohlensaurem Natron bereitete Gläser sich mindestens ebenso schnell färben, als die Sulfate enthaltenden, und dass die End-Färbung, nachdem sie durch gelb und zwiebelschalenfarben hindurch gegangen ist, violett wird, ist er der Ansicht, dass diese Wirkung durch eine Peroxydation der Oxyde von Eisen und Mangan hervorgerufen wird, indem letzteres sich zuletzt oxydirt.

Sitzung vom 29. November.

Hr. Valson ist der Ansicht, dass man sich der Messung der Capillarerscheinungen, welche verschiedene Körper zeigen, bedienen kann, um die molekulare Wirkung dieser Körper zu vergleichen. Er misst also, um nach diesem Gesichtspunkt hin Chlor, Brom und Jod zu vergleichen, diejenigen Mengen von Flüssigkeit, welche in einer

1 Millim. weiten Röhre sich hinaufziehen, indem er dazu Lösungen anwendet, die bei derselben Quantität Wasser dieselbe Quantität von Metall und dieselbe Atomzahl von Chlor, Brom und Jod enthalten.

Er findet für die Kalium- und Cadmiumsalze, dass die Höhen des Chlorürs im Verhältniss zu dem Jodür fallen, und dass die Höhe, zu der sich die Lösung des Bromürs erhebt, das Mittel zwischen denen der beiden anderen Salze ist.

Die erhaltenen Resultate sind scharf genug, um allein durch Messung der Capillarhöhe feststellen zu können, dass angewandte Salze unrein sind, z. B. zugleich ein Chlorür und ein Bromür enthalten.

Die HH. Odet und Vignon geben eine neue Darstellungsweise für das Salpetersäure-Anhydrid an, die ganz an die in der organischen Chemie gebräuchlichen Methoden erinnert. Sie haben das Chlorid der Salpetersäure NO^2Cl dargestellt, indem sie Phosphoroxchlorid auf salpetersaures Silber oder Blei einwirken liessen. Auf diese Weise haben sie es in der Form einer schwach gelbgefärbten Flüssigkeit erhalten, die bei $+5^\circ$ siedet und bei -31° noch nicht fest wird.

Wenn man die Dämpfe dieses Chlorürs nun über bis auf $60-70^\circ$ erhitztes salpetersaures Silber streichen lässt, so kann man in einer Röhre, welche an die das Silbersalz enthaltenden gelötet ist, prismatische Krystalle und farblose Nadeln von Salpetersäure-Anhydrit N^2O^5 sammeln.

Hr. Roussin macht einige die Darstellung von Chloralhydrat betreffende Angaben; nach ihm ist es vorzuziehen, dies Product direct darzustellen, ohne vorher wasserfreies Chloral zu bereiten.

Hr. Dubrunfaut antwortet auf eine frühere Angabe von Hrn. Maumené mit dem Bemerkens, dass man nicht, wie Letzterer annimmt, die Levulose aus Glycose abscheiden kann, indem man letztere in die bekannte Verbindung mit Chlornatrium überführt. Ein kleiner Theil der Glycose kann so aus dem Gemisch abgeschieden werden, aber es bleibt eine Mutterlauge, welche nach ihm noch 50 Theile Levulose und 38 unkrystallisirbare Glycose enthält, die nicht davon getrennt werden kann.

Hr. Dubrunfaut nimmt nach seinen Versuchen an, dass der Invert-Zucker nur Traubenzucker und mit der aus Inulin bereiteten identische Levulose enthält und erinnert daran, dass die Levulose durch ihre Einwirkung auf den polarisirten Strahl in einer Lösung bestimmt werden kann, da ihr Drehungsvermögen sich um ein Viertel vermindert, wenn die Temperatur von $+14^\circ$ zu $+52^\circ$ steigt.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 2. December.

Hr. Grimaux ist mit der Synthese der substituirten Phenole beschäftigt. Als er Aethyl-Phenol mit Brom behandelte, hat er ein flüssiges

bei 130° siedendes Monobrom-Aethyl-Phenol und gute Krystalle, die wahrscheinlich aus Dibrom-Aethyl-Phenol bestehen, erhalten. Bei Behandlung des ersteren mit Natrium und Jodaethyl bei Gegenwart von Benzol, erhielt er nach 24 Stunden in der Kälte eine vollständige Umwandlung des gebromten Körpers in $C^6H^4(C^2H^5)O.C^2H^5$. Er studirt die Eigenschaften dieser Verbindung, von der schon mehrere Isomere (oder Identische) bekannt sind.

Hr. Gautier hat eine Reihe von Versuchen unternommen, um die Verbindungen von Gasen zu untersuchen, welche sich bei einer Temperatur vollziehen, welche niedriger ist als die, bei welcher eine Verbindung unter Explosion stattfindet. Als er unter der Rothglühhitze Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff erhitze, erhielt er Gemische von Wasserdampf und unverbundenem Sauerstoff und Wasserstoff, mit verschiedenem Procentgehalt an Wasser, je nach der Temperatur. Gemenge von Chlor und Wasserstoff, die bei Abschluss des Lichts im Oelbad auf 190°—250°—320° erhitzt wurden, zeigten dieselbe Erscheinung. Chlorwasserstoffsäure begann schon bei 190° sich zu bilden.

Hr. Friedel giebt eine bequeme Darstellungsweise für das Amyloxyd an. Es genügt, Amylalkohol mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Jodamyl auf 200° einige Stunden lang zu erhitzen, und dann zu destilliren. Es bildet sich ein wenig Amylen und Wasser; nach der zweiten oder dritten Destillation ist das zwischen 170—176° siedende Amyloxyd hinreichend getrennt und kann durch Destillation über Natrium völlig gereinigt werden. Das rückständige Gemenge von Jodamyl und Amylalkohol kann von neuem erhitzt und so völlig in Oxyd verwandelt werden.

Hr. Friedel zeigt an, dass man Silicium-Hexabromür durch Einwirkung von Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Hexajodür erhalten kann. Das Hexabromür krystallisirt, ist aber mit dem Jodür nicht isomorph und hat zwei doppelt brechende Axen.

Hr. Willm theilt mit, dass Hr. Caventou und er ihre Untersuchungen über die Oxydationsproducte des Cinchonins und Chinins fortsetzen. Bei den in der Kälte vorgenommenen Oxydationen haben sie niemals Ammoniakbildung wahrgenommen, obgleich Hr. Kerner, der sich mit demselben Gegenstand beschäftigt, bei Anwendung von Wärme (50 — 60°) diese Bildung bemerkt hat. Der letztere Gelehrte behält sich das weitere Studium dieses Gegenstandes vor; Hr. Caventou und Willm haben aber schon vor einem Jahre Angaben über diesen Gegenstand gemacht, und ihre Arbeiten sind älter als die von Hrn. Kerner.

Sitzung der Akademie vom 5. December.

Hr. Dumas legt eine Arbeit von Hrn. Marignac vor, bezüglich

auf die Wärmeerscheinungen, welche bei der Mischung zweier Salzlösungen stattfinden. Wenn man zwei Salze, die einer doppelten Umsetzung fähig sind, mischt, findet zu gleicher Zeit eine Wärmeerscheinung (Erhitzung oder Abkühlung) statt. Hr. Marignac hat bemerkt, dass die dabei auftretende Erscheinung nicht dieselbe ist, wenn man die Salze bloß mit Wasser verdünnt und sie dann mischt, oder wenn man das Gemisch mit Wasser verdünnt. Wenn die Salze der Doppelersetzung nicht fähig sind, ist im Allgemeinen die Wärmeerscheinung beim Verdünnen des Gemisches die Summa der Wärmeerscheinungen beim Verdünnen der einzelnen Salze.

Wenn man 1 Aequivalent Schwefelsäure auf 1 Aequivalent salpetersaures Natron einwirken läßt, und die Lösung, die auf $\frac{1}{10}$ tel verdünnt ist, noch mehr verdünnt, so findet Wärmeabgabe statt; die Menge der abgegebenen Wärme wächst in dem Masse, als die Lösung verdünnter ist und zwar in sehr starkem Verhältniss. So giebt das Salz, das auf ein 10. tel, auf ein 20 tel, auf ein 40 tel, auf ein 80 tel oder auf ein 160 tel verdünnt wird, Wärmemengen, die sich verhalten wie $-90, +45 : +169 : +338$.

Der Verfasser schliesst daraus, dass das Wasser eine zersetzende Kraft auf die Salze ausübt; ähnlich wie wenn man Wasser zu Schwefelsäure setzt, wo die Menge der frei werdenden Wärme im Verhältniss mit der Menge des angewandten Wassers wächst.

Mehr konnte ich nicht von der interessanten Arbeit des Genfer Chemikers beim blossen Hören auffassen, und muss den Leser für vollständige Auskunft auf die Comptes Rendus weisen.

243. R. Gerstl, aus London am 5. December.

Aus der Sitzung der Chemical Society vom 18. v. M. habe ich folgende Mittheilungen zu machen. Die HH. Dittmar und Cranston hatten einen Bericht über Bildung von Kohlensäureäther eingesendet. Die Verfasser fanden, dass wenn Natrium-Aethylat oder Kalium-Aethylat auf Oxalsäureäther einwirke, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther gebildet würden, gerade wie bei Einwirkung von metallischem Natrium auf Oxalsäureäther. Natrium-Aethylat wurde bereitet aus flüssigem Natrium-Alkoholat, indem dieses in einer Retorte unter Durchleiten eines Stromes von trockenem Wasserstoffgase eingedampft ward. Das so erhaltene weisse poröse Natrium-Aethylat wurde in etwa seiner achtfachen Gewichtsmenge Oxalsäureäthers gelöst, und die Lösung allmählig erhitzt. Bei 80° schon wurden grosse Mengen von Gasen, hauptsächlich Kohlenoxyd, entbunden, und die Lösung schwärzte sich. Bei 140° hörte die Reaction auf. Bei 200° destillirte Kohlensäureäther über, stets gemischt mit Aethylalkohol, zuweilen auch

mit unzersetztem Oxalsäureäther. Der schwarze Rückstand löst sich in Wasser und besteht aus den Natriumsalzen von Oxalsäure, Ameisensäure und einigen complicirtern organischen Säuren. Aehnlich wie Natrium-Aethylat wirkt Kalium-Aethylat, doch ist hier die Reaction eine heftigere und beginnt auch bei einer niedrigeren Temperatur.

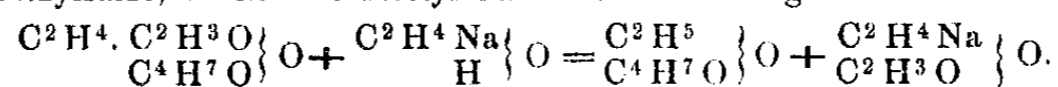
Dieses Experiment der HH. Dittmar und Cranston veranlasste Dr. Wanklyn zu bemerken, dass er bereits im Jahre 1864 in einem Vortrage, gehalten in der Chem. Society, die Zersetzung von Oxalsäureäther und resp. Bildung von Kohlensäureäther und Kohlenoxyd durch Natrium-Aethylat vorhergesagt hätte. Jener Vortrag wurde aber nicht im Journale der Gesellschaft publicirt.

Ein anderer Aufsatz von Hrn. Dittmar „Ueber die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure“ beschrieb ein Experiment, das der Autor unternommen, um zu entscheiden, ob in flüssiger H^2SO^4 , die nach Marignac stets eine molekulare Mischung und nicht eine chemische Individualität sei, SO^3 oder H^2O Moleküle als vorherrschend anzunehmen wären. Diese Frage zu beantworten stellte Hr. Dittmar Beobachtungen an über Schwefelsäure, wenn dieselbe zum Sieden gebracht wurde unter Druck verschieden, von dem gewöhnlichen der Atmosphäre. Als Apparat zu diesen Versuche diente eine Retorte, hermetisch verbunden mit einer Vorlage, welche mit einer Luftpumpe communicirte; die Pumpe konnte sowohl zum Verdünnen als zum Verdichten benützt werden. Die erhaltenen Resultate bestätigten Marignac's Angaben. Schwefelsäure, wenn concentrirt unter irgend einem Drucke in den Grenzen von 3 Cm. bis zu 314 Cm. verhält sich wie eine Mischung von 12 SO^3 und 13 H^2O . Doch die Existenz eines stabilen Moleküls dieser Zusammensetzung kann durch obige Beobachtung noch nicht als bewiesen angenommen werden. Solch Wagniss ist auch ganz unnöthig, — die Thatsachen des Versuches können erklärt werden, ohne in Abrede stellen zu müssen, dass in flüssiger Schwefelsäure, selbst im Momente des Siedens, die Mehrzahl der Moleküle die Zusammensetzung H^2SO^4 hat. Es ist wohl bekannt, dass H^2SO^4 Dampf hauptsächlich aus isolirten SO^3 und H^2O Molekülen besteht, und es ist in Uebereinstimmung mit Clausius' Theorie anzunehmen, dass in flüssiger Schwefelsäure, auch bei niedriger Temperatur, eine Anzahl von Molekülen in einer Bewegung sind, welche mit einem über dem Dissociationspunkte hinaus liegendem Temperaturgrade correspondirt. Je höher die Temperatur, um so grösser das Verhältniss der dissociirten Moleküle zu den unzersetzten. Da die frei gemachten SO^3 - und H^2O -Moleküle inmittelst einer Menge von vergleichsweise kältern H_2SO_4 Molekülen sich befinden, so vereinigen sie sich wahrscheinlich mit solchen und bilden Moleküle $H^2SO_4 + H^2O$ und $H^2SO^4 + SO^3$. Angenommen, die letztere Verbindung sei minder beständig als die erstere, so ist leicht

einzusehen, dass, bei je höherer Temperatur Schwefelsäure destillirt wird, um so mehr SO^3 Moleküle in den Dämpfen vorherrschen müssen.

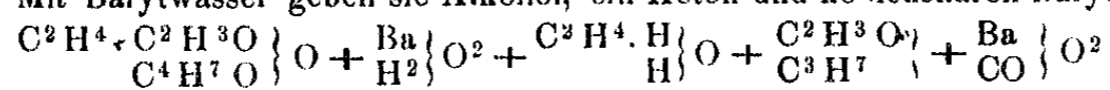
Dr. Stenhouse hatte seine Untersuchungen über „Chloranil und Bromanil“ fortgesetzt. Lässt man Jodchlor in Gegenwart von Wasser auf Phenol einwirken, so entsteht eine braune krystallinische Masse, aus der man Chloranil erhält. Uebergiesst man das rothe Oel, gewonnen bei der gewöhnlichen Bereitungsart des Chloranils, mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht, so destillirt Chlorpikrin über, und Chloranil bleibt in der Retorte. Chloranilsäure wurde gewonnen durch Eintragen von mit Alkohol befeuchtetem Chloranil in kalte, verdünnte Kalilösung — Umrühren der Mischung, bis das Kalisalz in dunkelrothen Nadeln auszuscheiden begann, — Fällung des gelöst gebliebenen Chloranilsalzes durch Kochsalz, — Waschen und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages, — Wiederauflösen desselben in kochendem Wasser, und schliessliches Zersetzen durch HCl . Die alkalischen Salze der Chloranilsäure wurden bereitet durch Neutralisation der gereinigten Säure durch die resp. caustischen Alkalien oder deren kohlen-saure Salze. Chloraniläther, $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}^1$, wurde erhalten durch Digeriren von Chloranilsilber mit Jodäthyl. Lässt man Jodchlor auf Chloranilsäure einwirken, so erhält man Oxalsäure in durchsichtigen Täfelchen und ein schweres Oel, welches der Autor zur Zeit in Untersuchung hat. Durch Action von Brom auf Chloranilsäure erhielt Dr. Stenhouse eine Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}^6\text{Br}^8\text{Cl}^3\text{HO}$. Bei der Darstellung des Bromanils verfuhr derselbe ähnlich wie bei der des Chloranils, natürlich substituierend Br für Cl , und sonst auch mehr Vorsicht gebrauchend, da die Reaction hier eine heftigere. Die dem Bromanil beigemengte Tribromphenylsäure wird entfernt durch Schwefelkohlenstoff. Bromanil digerirt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erzeugt Bromhydranil, $\text{C}^6\text{Br}^4\text{O}^2\text{H}^2$. Die Bromanilsäure wurde in ähnlicher Weise gewonnen wie die Chloranilsäure. Durch Eintragen von Anilin in Bromanil, gelöst in Benzol, erhielt Hr. Stenhouse schwarze, krystallinische Blättchen von Bromanil-Phenylamid.

Dr. Wanklyn las einen Aufsatz über „Salze des Acetyläthers.“ Geuther, später Frankland u. Duppa hatten Verbindungen entdeckt, welche die empirischen Formeln $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$, $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$ und $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^3$ besaßen. Nach Wanklyn sind die resp. Flüssigkeiten Salze eines von ihm „Acetyl-Aethyl“ benannten Radikals. Sie zeigen zwei charakterische Reactionen: Mit Natrium-Aethylat geben sie Aethylsalze, indem das Acetyl für Wasserstoff ausgewechselt wird.



Buttersäure-Acetyl-Aethyl

Mit Barytwasser geben sie Alkohol, ein Keton und kohlen-sauren Baryt.



wobei H² für Acetyl und Butyl eintreten, und Letztere nicht essig-sauren und buttersauren Baryt bilden, sondern ein Keton und kohlen-sauren Baryt.

In derselben Sitzung gab Prof. Church die Analysen zweier Mineralien, des „Namaqualit“ und des „Hissingerit.“ Ersteres findet sich im Namaquadistrikt in Südafrika, erscheint in dünnen, seiden-artigen Bündeln von blassblauer Farbe, und hat ein spec. Gew. von 2.49. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Fäden als durch-sichtige Krystalle. Beim Erhitzen im Glasröhrchen giebt das Mineral viel Wasser ab und schwärzt sich. Fünf Analysen ergaben als Mittel:

H ² O	32.38
CuO	44.74
Al ² O ³	15.29
CaO	2.01
MgO	3.42
SiO ²	2.25
	<hr/>
	100.09

Betrachtet man — raisonnirt Hr. Church — die SiO² als nicht in die Substanz gehörig, und CaO und MgO als Substitute einer ent-sprechenden Menge CuO, so ist das Mineral zu betrachten als eine Verbindung von 4 Molekülen Kupferoxydhydrat, 1 Molekül Thonerde-hydrat und 4 Molekülen Wasser. Das Mineral gehört in jene seltene Klasse von Oxyden, in welcher Oxyd und Oxydul vereint auftreten. Die Thatsache, dass es krystallinisch ist und constante Zusammensetzung besitzt, weist ihm einen spezifischen Rang zu. Unter dem Namen „Hissingerit“ beschrieb Hr. Church ein braunes, amorphes Mineral, das sich in Cornwall findet. Es hat eine Härte von 2,75, ein spec. Gew. von 7.14, lichten Strich, unregelmässig muschligen Bruch, und ist sehr brüchig. Es schmilzt mit Schwierigkeit in der äussern Löthrohrflamme zu rothbrauner Perle. Das Mittel von drei Analysen war:

Fe ² O ³	52.94
SiO ²	36.14
H ² O	10.49
	<hr/>
	99.57

Das Mineral enthielt auch 0.82 P²O⁵ und Spuren von Magnesia.

Die Sitzung der Royal Society vom 25. v. M. sowie die unmittel-bar vorhergegangenen waren, mit Ausnahme einer Gries'schen Ab-handlung „Ueber die Einwirkung des Cyans auf Anthranilsäure“ die Ihnen bereits bekannt ist*), ganz und gar ausgefüllt mit Dr. Carpenter's

*) S. Berichte f. 1869, S. 415.

Bericht über die naturhistorische Expedition, die er im Auftrage der Gesellschaft mit den HH. Thompson und Jeffreys auf dem Regierungsschiffe „Porefine“ in den nördlichen Wässern des atlantischen Meeres im verflossenen Sommer ausgeführt hatte. Die reichen Ergebnisse dieser Forschungsreise sind ganz merkwürdig, — doch gehört deren Berichterstattung nicht in diese Blätter, mit der einzigen Ausnahme der Analyse des Seewassers aus verschiedenen Tiefen in Bezug auf dessen Gehalt an absorbirten Gasen. Wasser aus einer Tiefe von 2096 Faden, das eine Temperatur von 36.4° Fahr. hatte, enthielt in 100 CC. 2.8 Gase, von denen 35.92% Kohlensäure war; Wasser aus 1000 Faden Tiefe hatte 37.8° , und enthielt 2.6 Gase mit 30.10% CO_2 ; Wasser aus 250 Faden Tiefe hatte 50.0° Temperatur, 2.7 Gase mit 25.12% CO_2 . Wie man sieht, nimmt der Gehalt an CO_2 mit der Tiefe zu. Diese Analyse, deren weitere Data von keinem besonderen Interesse, wurde in der Chemical Society am 2. d. M. vorgelesen, in welcher Sitzung auch ein Aufsatz über „Eine neue Nomenclatur“ von Hrn. Maddon mitgeteilt wurde. Der Verfasser wünscht mehr Systematik und doch gleichzeitig Einfachheit in die Benennung der zusammengesetzten Körper einzuführen. Doch da diese Arbeit nur für die englischen Chemiker Sinn und Bedeutung hat, so will ich Sie nicht mit deren näherer Erklärung behelligen. Die Ansichten des Autors wurden von Williamson, Odling u. A. in sanfter Weise aber doch mit aller Entschiedenheit abgewiesen.

244. O. Meister, aus Zürich am 12. December.

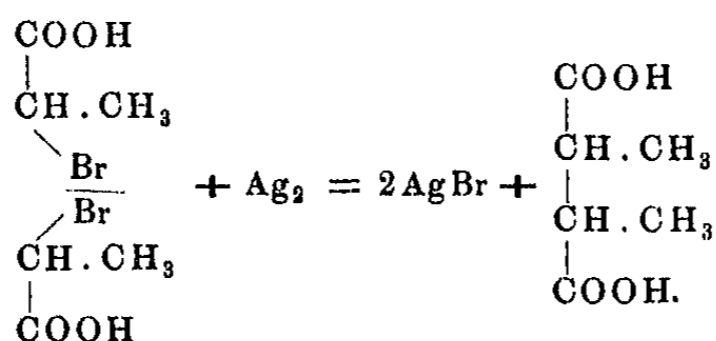
Sitzung der Chemischen Harmonika am 7. December 1869.

„Der Vorsitzende, Hr. Prof. Wislicenus, theilte einige weitere Resultate seiner synthetischen Untersuchungen über die Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ *) mit.

Die früher bei der Darstellung der Adipinsäure aus β Jodpropionsäure durch Silberstaub in kleiner Quantität erhaltene syrupförmige Säure ist der Adipinsäure isomer, da ihr unlösliches Bleisalz bei der Analyse zur Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{PbO}_4$ führte. Dieselbe Säure entsteht in grosser Menge bei der Einwirkung von Silberstaub auf die durch directe Bromirung der Propionsäure dargestellte α Brompropionsäure. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Entbromung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein, kann aber auch durch Erwärmen mit Kupferstaub ausgeführt werden, wie sich überhaupt letzterer bei den meisten Halogenentziehungen dem Silber substituieren lässt. Nach-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIX, 215.

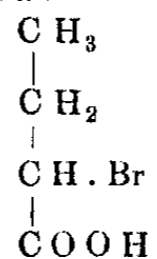
dem die Reaction in jedem Falle bei 150—160° zu Ende geführt ist, entzieht Wasser der Reactionsmasse die neue Säure. Zu ihrer Reinigung wird das Filtrat, mit Ammon neutralisirt, durch Bleiessig ausgefällt und der gewaschene Niederschlag, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten im Wasserbad einen stark sauren Syrup, welcher nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure jetzt Anfänge von Krystallisation zeigt. Die neutrale Ammonsalzlösung giebt beim Verdunsten viel Ammoniak unter Bildung des sauren, äusserst löslichen Salzes ab. Frisch bereitet, wird sie durch Ferridsalze schleimig, durch Bleiacetat flockig gefällt. Das bald dichter werdende Bleisalz ist nach der Formel $C_6H_8PbO_4$ zusammengesetzt. Nach dieser neuen Synthese muss die Säure die früher signalisirte Dimethylsuccinsäure sein.



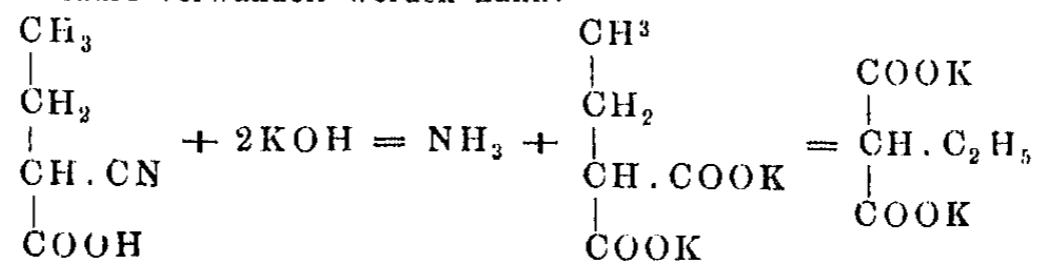
Bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Aether der durch directe Bromirung der Buttersäure entstandenen Brombuttersäuren entsteht Cyanbuttersäureäther, welcher beim Kochen mit Alkali unter starker Ammoniakentwicklung verseift wird. Die mit Essigsäure genau neutralisirte Lösung liefert mit Bleiacetat einen starken weissen Niederschlag, welcher nach dem Waschen in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Beim Abdampfen der stark sauren Filtrate hinterbleibt ein Syrup, der bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure Krystallisationen liefert, die sehr bald indessen nicht weiter zunehmen. Durch Pressen zwischen Papier gelingt es, die Krystalle von dem Syrup zu trennen. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 111—112°. Die Säure ist Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, deren Schmelzpunkt an einem aus Weinsäure dargestelltem Präparate dem angegebenen bei Bestimmung mit demselben Thermometer genau gleich gefunden wurde.

Die zweite syrupförmige Säure, welche bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnte, gab als neutrales Ammonsalz keine Fällungen mit Zink, Cadmium, Kupfer und Ferridsalzen; schwere, flockige, bald dicht werdende Niederschläge dagegen mit Blei und Mercuridsalzen. Sie ist der Brenzweinsäure isomer und macht bei Weitem den grösseren Theil des Gemisches aus. Es folgt aus diesen That-

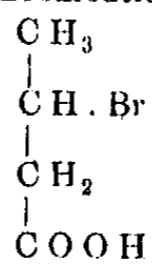
sachen, dass bei Bromirung der Gährungsbuttersäure hauptsächlich allerdings die α Brombuttersäure



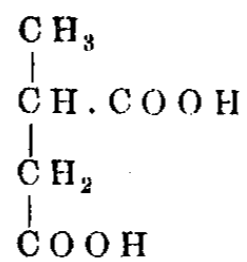
entsteht, welche in α Cyanbuttersäure und die syrupförmige Aethylmalonsäure verwandelt werden kann:



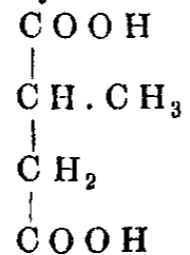
während gleichzeitig etwas β Brombuttersäure



entsteht, welche in Brenzweinsäure



oder was dasselbe ist, in Methylsuccinsäure



verwandelt wird.

Mittheilungen.

245. Aug. Horstmann: Ueber die spec. Wärme der Gase und die wahre Wärmecapacität.

Die Correspondenz aus St. Petersburg vom 26. November 1869 enthält eine Notiz über eine Abhandlung von Mendelejeff, aus welcher hervorgeht, dass dieser Physiker die Ansicht von Clausius theilt: es sei „die Menge der in einem Körper wirklich vorhandenen Wärme nur von der Temperatur und nicht von der Anordnung der Bestandtheile abhängig“^{*)}, und auf die wahre Wärmecapacität oder absolute spec. Wärme habe folglich die Anordnung der Bestandtheile auch keinen Einfluss. Ich nehme daran Veranlassung, einige schon vor längerer Zeit niedergeschriebene Bemerkungen zu veröffentlichen, welche hauptsächlich dieselbe Ansicht einer widersprechenden Hypothese von Al. Naumann gegenüber vertheidigen sollen.

Die Clausius'sche Annahme ist die einfachstmögliche. Es ist darnach die mittlere lebendige Kraft eines Atoms in verschiedenen Körpern und verschiedenen Zuständen bei gleicher Temperatur ohne Rücksicht auf die Art der Bewegung gleich gross.

Die Naumann'sche Ansicht^{**)} ruht zum Theil auf den Hypothesen über die Art der Wärmebewegung, durch welche die dynamische Gastheorie die wesentlichen Eigenschaften der permanenten Gase erklärt hat. Es hängt nach dieser Theorie bekanntlich der Druck, welchen das Gas ausübt, mit einer geradlinig fortschreitenden Bewegung der Molecule zusammen, so dass die lebendige Kraft K dieser Bewegung durch die Gleichung bestimmt ist:

$$1) K = \frac{1}{2} p v \text{***)},$$

wo p den Druck und v das Volum des Gases bedeutet. K ist also, wie p , bei constantem v proportional der absoluten Temperatur T und man kann daher setzen:

$$2) AK = \mu T;$$

worin K das calorische Aequivalent der Arbeit ist; μ bedeutet dann den Theil der spec. Wärme, den Naumann Molecularbewegungswärme nennt.^{†)}

Dehnt sich das Gas bei der Erwärmung aus, so wird zu äusserer

^{*)} Abhandlungen über mech. Wärmetheorie I, 264.

^{**)} Grundriss der Thermochemie, S. 40 ff.

^{***)} Naumann l. c. S. 41.

^{†)} Vergl. Clausius l. c. II, 257.

Arbeit die Wärmemenge verbraucht:

$$3) \lambda = \gamma' - \gamma = \frac{p v}{T} A;$$

(der Druck p wird um eine Strecke $\frac{v}{T}$ zurückgeschoben)

wenn γ' und γ die spec. Wärme bezogen auf das Volum resp. bei constantem Druck und constantem Volum bedeuten. Setzt man die Werthe von K und $p v$ aus 2) und 3) in 1) ein, so erhält man:

$$4) \mu = \frac{2}{3} \lambda;$$

es hat also μ wie λ einen für alle Gase gleich grossen Werth.

Wäre die geradlinig fortschreitende Bewegung die einzig vorhandene, so müsste $\gamma = \mu$ sein und folglich:

$$\frac{\mu}{\lambda} = \frac{\gamma}{\gamma' - \gamma} = \frac{2}{3};$$

woraus folgen würde:

$$5) \frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{5}{3} = 1,666 \dots$$

In der That ist $\frac{\gamma'}{\gamma}$ kleiner (für atm. Luft z. B. 1,41), und zwar um so mehr, je grösser die Anzahl der Atome in dem Molecul ist. Es folgt daraus, dass noch andere Bewegungen in dem Molecul stattfinden, deren lebendige Kraft von der Atomzahl abhängt.

Diese Abhängigkeit muss nach unserer Annahme stattfinden. Wenn a die wahre Wärmecapacität eines Atoms ist, so ist für ein Molecul mit n Atomen $\gamma = n a$; folglich nimmt, wenn μ kleiner als $n a$ ist,

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{n a + \mu}{n a} = 1 + \frac{\mu}{n a}$$

mit wachsendem n ab. Die gesammte lebendige Kraft des Moleculs ist $\frac{T \gamma}{A}$. Davon die lebendige Kraft der geradlinigen Bewegung abgezogen, bleibt für die anderen Bewegungen

$$\frac{T}{A} (\gamma - \mu) = \frac{T}{A} (n a - \mu),$$

welche Grösse mit n zunimmt.

Dass $\frac{T \mu}{A}$ constant sein kann, während die gesammte lebendige Kraft von n abhängt, lässt sich verstehen, wenn man bedenkt, dass jene Grösse als die lebendige Kraft des Schwerpunktes des Moleculs betrachtet werden kann. Die Geschwindigkeit des Schwerpunktes ist aber gleich einem Mittelwerth aus den Geschwindigkeitscomponenten der Atome nach der Richtung der Bewegung des Schwerpunktes und hängt deshalb nicht von der Anzahl der Atome ab. Sie wird im Durchschnitt allein von der Temperatur bestimmt.

Naumann glaubt nun, dass nicht γ , sondern die Differenz $\gamma - \mu$ proportional mit der Atomzahl zu setzen sei. Er sucht die Berechtigung zu dieser Annahme in der Thatsache, dass für eine Anzahl Gase der Quotient $\frac{\gamma - \mu}{n} = a$, (die Atombewegungswärme) nahezu constant ist. Nach Naumann ist also die lebendige Kraft eines Moleculs bei der Temperatur T gleich $\frac{T}{A} (\mu + na)$; die lebendige Kraft eines Atoms wird in zwei Theile zerlegt, entsprechend einer Zerlegung seiner Geschwindigkeit in eine Componente gleich gross und gleich gerichtet mit der Geschwindigkeit des Schwerpunktes, und eine zweite, welche die Bewegung des Atoms innerhalb des Moleculs gegen den Schwerpunkt bestimmt. Beide Theile sollen, unabhängig von einander, proportional der Temperatur sein. Es wäre nun eine solche Unabhängigkeit schon für die Geschwindigkeiten schwer zu begreifen; für die lebendige Kraft ist aber die Zerlegung in dieser Weise gar nicht zulässig. Ist nämlich S die Geschwindigkeit des Schwerpunktes und V diejenige des Atoms in dem Molecul, so ist die gesammte lebendige Kraft des Atoms nicht gleich $\frac{1}{2} m (V^2 + S^2)$. Um deren wirkliche Grösse zu finden, müssen wir V zerlegen in eine Componente ($= v$) nach der Richtung von S und eine darauf senkrechte ($= u$), so dass $V^2 = u^2 + v^2$ ist. Die lebendige Kraft ist dann:

$$\frac{1}{2} m [(u + S)^2 + v^2] = \frac{1}{2} m (V^2 + S^2 + 2uS).$$

Sie ist um die Grösse $2uS$ grösser als der erstere Ausdruck und diese Grösse verschwindet nur unter speciellen Voraussetzungen, die zu machen wir nicht berechtigt sind.

Diesen Umstand vernachlässigt Naumann und dadurch gelangt er zu einem sonderbaren Resultat, welches, wenn richtig, allerdings für die Thermochemie von grosser Wichtigkeit wäre. Nach Obigem ist nämlich die Wärmemenge, welche in einem Molecul von n Atomen bei der Temperatur T enthalten ist, gleich $T(\mu + na)$. Spaltet sich dieses Molecul z. B. in zwei mit je $\frac{n}{2}$ Atomen, so enthalten diese jetzt eine Wärmemenge gleich

$$T(\mu + \frac{n}{2} a) + T(\mu + \frac{n}{2} a) = T(2\mu + na).$$

Bei der Vermehrung der Moleculzahl ist, unabhängig von den chemischen Vorgängen, die Wärmemenge μ absorbirt worden.*)

Diese Folgerung fällt, da die Voraussetzung, auf der sie ruht, nicht richtig ist.

An einen weiteren Einwand theoretischer Natur will ich hier

*) Naumann l. c. S. 93.

nur erinnern. Clausius leitete die Annahme, dass der Wärmeinhalt eines Körpers nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängig sei, aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ab, indem er voraussetzte, dass „die mechanische Arbeit, welche die Wärme bei irgend einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, proportional ist der absoluten Temperatur, bei welcher die Aenderung geschieht.“ *)

Mit diesem Gesetz über die wirksame Kraft der Wärme, für welches eine sehr grosse Wahrscheinlichkeit spricht, steht und fällt jene Ansicht über die in dem Körper wirklich vorhandene Wärmemenge. Ich werde auf diesen Punkt bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Zu Gunsten der Naumann'schen Hypothese spricht nun, dass sich die aus der Beobachtung berechneten Werthe der spec. Wärme der Gase bei constantem Volum besser durch die Formel mit zwei Constanten $\gamma = \mu + na$, ausdrücken lassen, als durch die andere $\gamma = na$, welche der Clausius'schen Ansicht entspricht. **) Es lässt sich aber dieser Umstand noch in anderer Weise erklären. Die spec. Wärme der Gase, für constantes Volum berechnet, wird gewöhnlich als die wahre Wärmecapacität betrachtet, weil nach den bekannten Versuchen von Thomson und Joule, soweit das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz erfüllt ist, bei der Ausdehnung eines Gases keine inneren Kräfte Widerstand leisten. Bei jenen Versuchen kommen aber nur Kräfte zwischen den Moleculen in Betracht. Keineswegs wird durch das Experiment darüber entschieden, ob bei der Erwärmung eines Gases innerhalb der Molecule gegen die Kräfte zwischen den Atomen Arbeit zu leisten ist oder nicht. Wäre diese intramoleculare Arbeit nicht Null, so würde γ um die zu derselben verbrauchte Wärmemenge n grösser sein als die wahre Wärmecapacität. Es wäre $\gamma = n + na$ auch durch eine Formel mit zwei Constanten auszudrücken, von welchen freilich die eine nicht für alle Gase gleich gross sein müsste.

Man sieht, dass sich auf diese Weise alle die Differenzen wegschaffen lassen, welche Naumann der Clausius'schen Anschauung entgegenhält. ***)

Dass nun überhaupt bei der Erwärmung innerhalb der Molecule Arbeit geleistet wird, unterliegt wohl keinem Zweifel. Es wächst die Kraft der Wärme mit der Temperatur, und muss deshalb der Gleichgewichtszustand ein anderer werden. Die Zersetzung der Verbindungen durch die Wärme ist das schliessliche Resultat dieser Arbeit, und bei den einfachen Gasen erkennen wir ihre Wirkung in einer gesteig-

*) Clausius l. c. I, S. 250 u. 264 ff.

**) Naumann Ann. Chem. u. Pharm. 142, S. 281 f.

***) Ann. Chem. Pharm. 142 u. 281.

gerten Verbindungsfähigkeit bei höherer Temperatur. Der Zusammenhalt der bestehenden Moleculc wird in beiden Fällen durch die Arbeit der Wärme gelockert. Es fragt sich also nur, ob auf geringere Temperaturintervalle diese Arbeit beträchtlich genug ist, um die specifische Wärme wesentlich zu modificiren. In dieser Beziehung ist zu bemerken, dass bei einigen nicht permanenten Gasen, der Kohlensäure z. B., schon die Veränderlichkeit der spec. Wärme mit der Temperatur darauf hindeutet, dass ausser der wahren Wärmecapacität noch andere Wärmemengen verbraucht werden. Diese werden nicht allein zur Arbeit gegen jene Kräfte verwendet, welche die Abweichungen vom Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze bedingen. Denn diese Abweichungen verschwinden mit abnehmendem Druck und steigender Temperatur. Es muss daher eine merkbare Wärmemenge, welche mit steigender Temperatur gröfser wird, zu intramoleculärer Arbeit verwendet werden.

Zu demselben Schlufs führt die Thatsache, dafs sich für den Wasserstoff aus seinen festen Verbindungen eine Atomwärme berechnet (2,3 nach Kopp), welche noch kleiner ist als die für gasförmigen Wasserstoff (2.411). Die erstere enthält sicher noch Wärme, die in Arbeit verwandelt wird und darum nothwendig auch die letztere.

Die Gleichheit der auf das Volum bezogenen spec. Wärme für die einfachen Gase würde allerdings der Wahrscheinlichkeit unserer Ansicht Eintrag thun*), wenn die daraus zu folgernde Gleichheit der inneren Arbeit als zufällig betrachtet werden könnte. Allein das Dulong-Petit'sche Gesetz bei festen Körpern, für welche sicher die innere Arbeit nicht Null ist, beweist, dass jene Gleichheit der innern Arbeit eine gesetzmässige sein kann.

Die scheinbare Ueberlegenheit der Naumann'schen Hypothese gegenüber der Ansicht von Clausius, bei der Prüfung durch die beobachteten spec. Wärmen fällt nach dem Vorstehenden nicht in's Gewicht gegen die theoretischen Gründe, welche der letzteren den Vorzug geben. Der Wärmeinhalt eines Körpers ist unabhängig von der Anordnung seiner Bestandtheile.

*) Naumann, Grundrifs S. 40.

Der Bericht über die General-Versammlung vom 11. December erscheint in dem nächsten Hefte.

Nächste Sitzung: 27. December.



THOMAS GRAHAM.

geb. am 21. Decbr. 1805.
gest. am 16. Sept. 1869.

4 Gordon Square
London, Dec. 28/68

My dear Hofmann

I am much gratified by the receipt of your ^{kind} letter, & have since received the official intimation of my election as an Honorary Member of the Berlin Chemical Society over which you preside, which I esteem a high compliment & great honour. I have written a line to Messieurs, the Secretaries, in acknowledgment,
which

I beg you to forward to them.

There is a communication of mine before the R. S. at present, which I believe will amuse you, or at least the burden of the thing will surprise. What do you think of Hydrogenium, a white, magnetic metal, of spec. grav. 2.0.

I remain
Dear Hoffman
Sincerely yours
Thos. Graham

Sitzung vom 27. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nachdem das Protocoll der letzten Sitzung genehmigt worden,
kommen zur Wahl:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

J. Heyer, stud., Berlin,
Alex. Müller, Dr. phil., Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Henry E. Armstrong, Leipzig.
C. W. Blomstrand, Professor, Lund,
J. G. Dale, Warrington,
Jul. Gessert, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Elberfeld,
A. Ph. Hellmann, Redacteur, Wien,
Hilkenkamp, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Osnabrück,
W. Knobloch, Fabrikdirector, Warschau,
S. Kónya, Dr. phil., Jassy,
Chr. Rump, Chemiker, Hannover,
J. Schorm, Dr. phil., Wien,
A. H. Siegmund, Dr. phil., Mediasch,
Ed. Tauber, Dr. phil., Wien,
G. Tschermak, Dr. phil., Wien.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass Briefe von den HH.
R. Wagner, H. Hlasiwetz, J. Wislicenus und F. Hoppe-Seyler
eingegangen sind, durch welche diese Herren die Wahl zu auswärtigen
Vorstandsmitgliedern der Gesellschaft dankend annehmen.

Vorträge.

246. Ed. Schaer: Ueber verschiedene Reactionen der Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Cyanverbindungen.

In der ersten Hälfte des Jahres 1868 beschäftigte sich mein verehrter Lehrer Schönbein einlässlicher mit der schon vor vielen Jahren von Pagenstecher, Apotheker in Bern, aufgefundenen Reaction, d. h. der Bläuung des gelösten Guajakharzes durch Kupferoxydsalze in Verbindung mit Blausäure. Zu derselben Zeit war ich zunächst unabhängig von Schönbein und durch gänzlich verschiedene Rücksichten ebenfalls zu der erwähnten, lange Jahre hindurch vergessenen Reaction zurückgeführt und zu einem nähern Studium derselben veranlasst worden. Die beiderseitigen durchaus übereinstimmenden Beobachtungen wurden zuerst in der schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie (Jahrgang 1868), von Schönbein auch noch in abgekürzter Form in den Mittheilungen der königlichen Academie der Wissenschaften zu Göttingen veröffentlicht und die Erweiterung seiner Erfahrungen über jene eigenthümliche Reaction war eine seiner letzten Arbeiten, welche, im Manuscript zurückgelassen, als Nachtrag in die Verhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Basel aufgenommen wurden. Das Hauptergebniss der fraglichen Untersuchung war die Thatsache, dass die Lösungen der Kupferoxydsalze auch in sehr grosser Verdünnung bei Zufügen wässrigen Cyanwasserstoffs oder gelöster alkalischer Cyanüre zwei der ausgesprochensten Reactionen der sogenannten Qzonide zeigen, nämlich einmal die charakteristische Bläuung des Guajakharzes und sodann die Bläuung des Jodkalium enthaltenden Stärkekleisters; zugleich hatte Schönbein auch ermittelt, dass diese Wirkungen nicht nur in den erwähnten Lösungen eintreten, sondern auch von den beiden bekannten Kupfercyaniden in Substanz, d. h. von dem braunen Cyanid und dem grünen Cyanür-Cyanid hervorgebracht werden und zwar unter Reduction zu weissem, nicht bläuendem Cyanür und unter Freiwerden von Cyanwasserstoff. Endlich reihte sich daran die weitere Beobachtung, dass die genannten beiden Reactionen auch von concentrirten Lösungen des schwefelsauren und salpetersauren Kupfers bewirkt werden, weit leichter dagegen auch von wenig concentrirten Lösungen der löslichen organischen Kupfersalze (essigsäures und ameisensaures Kupfer), die jedoch in ihrer Wirkung den genannten Cyanverbindungen noch ausserordentlich nachstehen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Facta im vollkommensten Einklange mit zwei schon lange bekannten Thatsachen stehen, dass nämlich Kupferoxydsalze aus Jodkaliumlösungen unter Bildung von Kupfer-

jodür Jod ausscheiden, und zweitens dass in einer mit schwefliger Säure vermengten Lösung von Kupferoxydsalzen Blausäure oder Cyanalkalien nicht Kupfercyanid, sondern weisses Cyanür ausfallen. Dass dieses weisse Cyanür sich aus dem Cyanid durch leichtes Erwärmen unter Entweichen von Cyan rasch bildet, ist eine ebenfalls bekannte Erfahrung und hat Schönbein zudem auch gezeigt, dass die beiden obenerwähnten Kupfercyanide durch wässrige schweflige Säure unter Freiwerden von Blausäure und Bildung von Schwefelsäure in Cyanür verwandelt werden.

Was bei dem nähern Eingehen auf die Pagenstecher'sche Reaction sofort am meisten auffallen musste, war die ganz aussergewöhnliche Empfindlichkeit derselben, welche derjenigen der empfindlichsten rein chemischen Reactionen meines Erachtens ohne Bedenken an die Seite gestellt werden darf. Es würde hier ohne Zweifel zu weit führen, eine grössere Reihe von Belegen für diese Behauptung vorzuführen, und es ist dies um so weniger geboten, als die Einfachheit der Reactionen selbst es leicht möglich macht, sich jeden Augenblick von deren grosser Empfindlichkeit zu überzeugen, die es erlaubt, den Cyanwasserstoff in einem Liquidum, welches noch weit weniger als ein Milliontheil davon enthält, bei richtiger Manipulation augenfällig genug nachzuweisen. Ich verweise daher einfach auf die erwähnten Arbeiten Schönbeins, der verschiedene specielle Versuche über die Empfindlichkeitsgrenzen anstellte und erlaube mir hier nur zu erwähnen, dass mit Hilfe unsrer neuen Reaction auch zwei in der Pharmacie nicht unwichtige, bis jetzt noch unerledigte Fragen entschieden werden können. Zuerst die Frage, ob Pflanzenorgane, die bei Destillation mit Wasser Blausäure liefern, wie namentlich Kirschlorbeerblätter, auch an den lebenden Pflanzen Blausäure ausdünsten, und zweitens, welches der Grund der Erscheinung sei, dass die erwähnten Blätter nach dem Austrocknen keine Blausäure mehr durch Destillation liefern. Zahlreiche Versuche, die ich darüber in diesem Sommer anstellte, führen mich dazu, die erste Frage entschieden negativ, die zweite dahin zu beantworten, dass die Wirkung des Trocknens lediglich in einer Veränderung des in jenen Pflanzentheilen enthaltenen Fermentes, gewöhnlich Emulsin genannt, besteht. Die ganz aussergewöhnliche Leichtigkeit, nach der erwähnten Methode sowohl gelöste, als auch (vermittelt Guajack-Kupfersalz-papierstreifen) gasförmige Blausäure nachzuweisen, dürfte wohl die Vermuthung wach rufen, dass wir hier eine in forensischer Beziehung sehr vielversprechende Prüfungsmethode erlangt hätten und in der That ist auch schon in der jüngst erschienenen Schrift von Preyer „Ueber die Blausäure“ in physiologischer Beziehung diese Reaction nach vollkommener Bestätigung der Schönbein'schen Angaben auf das wärmste empfohlen worden. Allein aus dem noch Mitzutheilenden wird man ersehen, mit welchen ganz be-

sonderen Beschränkungen und mit welcher Vorsicht das besagte Erkennungsmittel benutzt werden muss.

Die eigenthümlichen Wirkungen der Kupfercyanide waren mir aus verschiedenen Gründen so interessant, dass ich bald nach der letzten Arbeit Schönbeins, leider ohne noch mit ihm selbst darüber reden zu können, mich mit der Frage beschäftigte, ob die Wirkung auf Guajactinctur und Jodkaliumstärke den Kupfercyaniden allein angehöre, oder vielleicht den verschiedenen Cyanverbindungen des Kupfers überhaupt zukomme. Es möge gestattet sein, hier einschaltend zu erwähnen, dass nach meinen Beobachtungen nicht nur die beiden erwähnten, sondern noch mehrere andere Ozonwirkungen von dem Kupferoxyd in Verbindung mit Blausäure hervorgebracht werden. So namentlich die Ueberführung des Chromogenes Brasilin in eine purpurfarbene, wie das Naphthalinrosa fluorescirende Materie, die Bräunung der Pyrogallussäure und die eigenthümliche, nicht mit der Wirkung der Säure zu verwechselnde Bleichung des schönen Farbstoffes Cyanin, wobei eine höchst interessante lockere Verbindung des Cyanins mit Ozon entsteht.

Die Kupfercyanverbindungen, die ich zunächst in Betracht ziehen musste, waren das Ferrocyan Kupfer und das Ferridcyan Kupfer. Es ergab sich dabei, dass in den Lösungen der Kupfersalze, mit etwas Guajaklösung vermengt, durch Einführung von Ferrocyan Kalium die tiefste Bläuung nach wenigen Augenblicken eintrat und dass eine ebenso intensive Bläuung erfolgte, wenn farblose Mischungen sehr verdünnter Kupferlösungen mit Jodkaliumkleister mit etwas Ferridcyan Kalium versetzt wurden. Wie zu erwarten war, zeigte sich auch, dass das trockene Ferrocyan Kupfer und Ferridcyan Kupfer die Guajactinctur ebenso energisch wie Bleisuperoxyd bläuen und dass das Ferridcyan Kupfer auch den Jodkaliumkleister auf das tiefste färbt, während dagegen Ferrocyan Kupfer in dieser Beziehung aus unbekanntem Gründen nicht wirkt.

Zu gleicher Zeit hatte ich mich mit dem Verhalten der Cyanverbindungen anderer Metalle beschäftigt, wurde aber gezwungen abzugeben und theilte die mittlerweile gesammelten Erfahrungen in der diesjährigen Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie von Wittstein (Heft II) mit. Im Laufe der letzten Wochen fand ich nun Gelegenheit, im Laboratorium des Hrn. Dr. Wichelhaus und mit seiner freundlichen Unterstützung die in der Schweiz begonnenen Versuche noch etwas weiter auszudehnen. Es zeigte sich dabei zunächst, dass ausser den löslichen Cyan-, Ferrocyan- und Ferridcyanmetallen auch die löslichen Nitroprussid- und Schwefelcyanmetalle in Verbindung mit verdünnten Kupferoxydlösungen die erwähnten Ozonidreactions hervorbringen. Namentlich zeichnet sich in dieser Beziehung das Schwefelcyan Kalium aus und da nach den früheren Beobachtungen

zu erwarten stand, dass die bläuende Wirkung des Rhodankaliums auf kupfersalzhaltige Guajaklösung im engsten Zusammenhange mit den Eigenschaften des Schwefelcyankupfers stehen werde, so stellte ich dasselbe besonders dar und fand in der That, dass dieses Präparat auch in vollkommen trockenem Zustande sowohl die Guajaktinctur, als auch den Jodkaliumkleister auf das intensivste bläut, die wässrige Cyaninlösung bleicht u. s. w. Die Empfindlichkeit der Reaction von löslichen Schwefelcyaniden auf kupferhaltige Guajaklösung ist der Reaction der reinen Cyanwasserstoffsäure durchaus an die Seite zu stellen. Zu dieser Ansicht war ich durch einige vorläufige Versuche schon zu Anfang dieses Jahres gekommen, indem ich unter Anderm auch fand, dass sowohl die im Tabakrauche vorkommende Cyanverbindung, die nach den darüber vorliegenden Erfahrungen wohl als Schwefelcyanammonium anzusehen ist, als auch besonders der Gehalt des menschlichen Speichels an einer löslichen Rhodanverbindung mittelst Kupfersalz und Guajaklösung in der leichtesten und augenfälligsten Weise auch mit den kleinsten Mengen des Materials nachweisbar ist. Ich fand dies auch in meinen neuesten Versuchen vollkommen bestätigt und es kann auch nicht wundern, wenn ich bemerke, dass in Lösungen von Rhodankalium, in welchen der grossen Verdünnung wegen Eisenoxydsalz keinerlei Färbung mehr hervorruft, einige Tropfen Guajaklösung und ebensoviel sehr verdünnte Kupferlösung noch eine deutlichst wahrnehmbare Blaufärbung bewirken. Es sei hier die Bemerkung eingefügt, dass man durch Fällen einer Kupferoxydlösung mit der nothwendigen Menge Rhodankaliums und nachherige Filtration ein gelb gefärbtes Liquidum erhält, welches die erwähnten Ozonid-Reactionen des trocknen Schwefelcyankupfers in höchstem Maasse zeigt, woraus wohl zu schliessen ist, dass auch diese Kupferverbindung in Wasser theilweise löslich ist, wie es schon Schönbein für die beider Cyanverbindungen, das Cyanid und das Cyanür-cyanid, nachgewiesen hat. Es schien mir nun von Interesse zu sein, auch aus der Reihe der Cyanverbindungen der organischen Chemie wenigstens einige gewissermassen typische Körper herauszunehmen und ihr Verhalten zu dem Gemenge von Kupfersalzlösung mit Guajaktinctur oder Jodkaliumkleister zu studiren. Ich wählte dazu Cyanaethyl, Cyanamyl, das aus dem Senfsamen erhaltene Sulfocyanallyl und aus der Reihe der aromatischen Verbindungen das Cyannaphthalin.

Zu diesen Versuchen verwendete ich, wie zu den meisten früheren, Kupfersalzlösungen, in denen lösliche Cyan-, Ferrocyan- und Rhodanmetalle keine Niederschläge mehr hervorbrachten, und es ergab sich nun, dass Cyanaethyl, Cyanamyl und Senföl die Bläuung der kupferhaltigen Guajaklösung auf das deutlichste hervorbringen, und zwar am stärksten Cyanaethyl, am schwächsten das Senföl. Auch in gasför-

migem Zustande wirken diese drei Verbindungen bläugend auf Guajakharzpapier, das mit verdünnter Kupferlösung benetzt ist, und zwar nach dem Maasse ihrer Flüchtigkeit, wobei allerdings bei dem Senföl eine sehr langsame Wirkung auffallend ist, wenn die erwähnten Streifen über Senföl aufgehängt werden. Auf das Gemenge von Jodkaliumkleister mit Spuren von Kupfersalz wirken Cyanaethyl und Cyanamyl, nicht aber Sulfocyanallyl bläugend ein, wie denn auch nur die Dämpfe der beiden ersten das mit Kupferlösung benetzte Jodkalium-Kleisterpapier zu bläuen vermögen. Auch auf Cyanin wirkt Cyanaethyl, nicht aber Senföl, in Verbindung mit Kupferoxydsalz energisch bleichend ein, während bei Cyanamyl die Reaction verhindert wird. Das Bicyannaphthalin ist ohne Wirkung und ebensowenig wirken eine Anzahl anderer Substanzen, die ich, weil in nahen Beziehungen zu den Cyanverbindungen stehend, ebenfalls in die Untersuchung hineinzog und von denen ich den reinen Harnstoff, die Harnsäure, das Alloxantin und das salpetersaure Ammelin nennen will. Dass es ausser dem Senföl auch noch andere in Pflanzenorganen enthaltene oder daraus darstellbare organische Sulfocyanide giebt, welche jene Reaction ebenfalls zeigen, geht aus dem Umstande hervor, dass z. B. das aus Cochlearia off. in der Pharmacie erzeugte alkoholische Destillat die kupferhaltige Guajakinctur bläut und ebenso ein wässriger Auszug der Samen des weissen Senfs, welche bekanntlich Schwefelcyaninapin enthält und zudem auch die Eisenlösungen zu röthen vermögen.

Bei der grossen Analogie, welche die neuen chemischen Anschauungen zwischen den Verbindungen der Cyansäure und den Sulfocyaniden haben erkennen lassen, schien es mir endlich von vornherein höchst wahrscheinlich, dass auch die Cyansäure und die löslichen cyansauren Salze in gleicher Weise wie Sulfocyanwasserstoff und die Sulfocyanide die charakteristische Bläuung der mit Kupfersalz gemengten Guajaklösung bewirken würden und diese Vermuthung hat sich durchaus bestätigt; das cyansaure Kupfer vermag ebenso wie Sulfocyan Kupfer die Guajakinctur zu bläuen.

Da die Ozon-Reaction des Kupfercyanids, des Ferridcyan Kupfers und Sulfocyan Kupfers festgestellt waren, so glaubte ich vor der Hand davon absehen zu können, die zahlreiche Reihe der weiteren organischen Cyan- und Sulfocyanverbindungen ebenfalls vorzunehmen, da schon die mitgetheilten Beobachtungen die anfangs berechnete Zeit weit überholten, sofern ich ja mehr und mehr die Nothwendigkeit einsah, bei der grossen Empfindlichkeit der hier vorliegenden Reactionen die Möglichkeit von Täuschungen durch möglichst zahlreiche Einzelversuche und Wiederholungen auf das kleinste Maass zu reduciren. Soviel über die beobachteten Thatsachen und es tritt nun die Frage nahe, in welcher Weise dieselbe wohl zu erklären sein werden.

Hier bekenne ich gern meine Unfähigkeit, auch auf Grund der

Facta selbst eine irgendwie befriedigende Erklärung abzugeben oder auch nur vorzuschlagen; diese Dinge sind, soviel ich auch darüber nachgedacht, zur Stunde noch sehr räthselhaft und ich denke, dass sie es noch einige Zeit bleiben dürften. So lange die Reactionen nur mit Lösungen von Kupfersalzen und Cyanverbindungen ausgeführt wurden, mochte die zuerst von Schönbein gemachte Annahme genügen, dass beim Zusammentreffen von Cyanwasserstoff mit Kupferoxydsalz das Cyanür-cyanid des Kupfers gebildet und dabei eine entsprechende Menge Sauerstoff aus dem Kupferoxyd frei werde, welcher die Guajaktinctur bläue. Diese Erklärung konnte von dem Augenblicke an nicht mehr genügen, wo festgestellt war, dass die Bläuung des Guajakharzes und des Jodkaliumkleisters auch durch reine Cyanverbindung des Kupfers in Substanz bewirkt wird. Schönbein sah sich denn auch im weitem Laufe seiner Untersuchung zu einer Ansicht veranlasst, die ich, um einigermaßen vollständig zu sein, mittheilen muss, wenn sie auch nur kopfschüttelnd entgegen genommen werden mag. Die Leichtigkeit, mit der das Kupferoxyd unter Umständen seinen Sauerstoff abgibt, hatte ihn dasselbe schon lange als ein ozonidisches Oxyd ansehen lassen und, da nun allerdings weder das Cyanid noch das Cyanür-Cyanid des Kupfers in wasserfreiem Zustande besteht, so glaubte er diese beiden Verbindungen als sehr wenig stabile Verbindungen des Cyanwasserstoffs mit Kupferoxyd auffassen zu müssen und nahm dabei an, dass die Wirkung auf Guajakharz in ihrer Intensität mit der Stärke oder sauren Natur der im Salz enthaltenen Säure in ungefähr umgekehrt proportionalem Verhältnisse stehe, so dass allerdings ersichtlich ist, dass schwefelsaures Kupferoxyd nur schwach bläuend wirken kann, während dagegen die Wirkung bei Kupfercyanid, wenn diese Verbindung wirklich blausaures Oxyd wäre, eine sehr wesentlich erhöhte und auch stärkere sein muss, als bei dem essigsauren oder ameisensauren Salzen. Wie gewagt diese Hypothese auch erscheinen mag, sie hat wenigstens das Gute, immer wieder daran zu erinnern, dass wir es in der Bläuung der Guajaktinctur und des Jodkaliumkleisters durch unsere Kupferverbindungen mit wirklichen Ozonreactionen zu thun haben, insofern sich das in diesem Falle gebildete Guajakblau durch sein Verhalten zu einer Reihe von Agentien, namentlich zu H^2O^2 durchaus mit dem durch die wirklichen Ozonide erzeugten identificirt. Da nun aber die besprochenen Reactionen, wie ich speciell hervorheben will, auch in luftfreien Flüssigkeiten und in mit Kohlensäure erfüllten Gefässen vor sich gehen, so werden wir fast gezwungener Weise zu der Annahme geführt, dass es sich hier nur um eine Zersetzung von Wasser durch Cyan handeln kann, bei welchem Vorgang Cyanwasserstoffsäure gebildet und Sauerstoff in Freiheit gesetzt, resp. auf Guajakharz oder Jodkaliumkleister einwirken würden. So einfach und zu-

lässig diese Erklärungsweise auf den ersten Blick auch erscheinen mag, so bietet sie dennoch sehr erhebliche Schwierigkeiten, sobald wir uns an die durch sehr auffallende Beispiele nachweisbare Thatsache erinnern, dass der status nascendi an und für sich ohne Einfluss auf die das Ozon bezeichnende erhöhte chemische Thätigkeit des Sauerstoffes ist, mit andern Worten, dass Sauerstoff *in statu nascendi* und ozonisirter Sauerstoff zwei durchaus verschiedene Zustände sind und der nascirende oder gewöhnliche Sauerstoff nur durch Wärme, Licht und Electricität oder aber durch den Contact mit verschiedenen Materien, wie Platin, Phosphor u. s. w. in Ozon übergehen kann. Es muss daher in Bezug auf die heute mitgetheilten Reactionen die Frage entstehen, ob möglicherweise irgend welchen Verbindungen des Kupfers ein zustandverändernder Einfluss auf nascirenden Sauerstoff zugeschrieben werden muss, wenn aus irgend welchem Grunde die von Schönbein vermuthete Sauerstoffhaltigkeit der Kupfercyanide alles Ernstes zurückgewiesen werden muss, was wohl nur durch nähere Untersuchung entschieden werden kann.

In der Hoffnung, einige weitere Anhaltspunkte für eine befriedigende Erklärung obiger Reactionen zu erhalten, hatte ich schon früher das Verhalten einer Anzahl von Cyanverbindungen anderweitiger Metalle in nähere Untersuchung gezogen und dabei hatte sich herausgestellt, dass die unlöslichen Cyan-, Ferrocyan- und Sulfocyanverbindungen einer Reihe dem Eisen und dem Kupfer benachbarter Metalle wie Zink, Cobalt, Nickel, Cadmium, Blei, Zinn, Quecksilber u. a. ohne jede Wirkung auf die Guajaklösung sind, während dagegen verschiedene Cyanverbindungen des Eisens diese bläuende Wirkung, wenn auch in schwächerem Grade als die Kupfercyanide zeigen. So wird die Guajaktinctur durch das aus Eisenoxysalzen (die ebenfalls Guajak bläuen) niedergeschlagene Berlinerblau gebläut, während andererseits die verschiedenen Arten des sogenannten weissen Cyaneisens, nämlich die Verbindungen, die durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Ferrocyankalium, durch Fällung oxydfreier Oxydullösungen mit Ferrocyankalium und durch Einwirkung stark reducirender Substanzen auf Berlinerblau entstehen, sich indifferent gegen Guajakharz verhalten, dagegen bei Berührung mit Luft spontan und noch schneller durch Ozonide in blaue Materien übergehen, die nun ebenfalls Guajak bläuen. Die Silbersalze zeigen theilweise sehr deutliche Analogien mit den Kupfersalzen, insofern das salpetersaure Silber Guajaktinctur allmählig und in nicht zu verdünnten Lösungen blau zu färben vermag, während kaltgesättigte Lösungen des sehr wenig löslichen essigsäuren Silbers die besagte Harzlösung sehr intensiv verändern und in gleicher Weise das cyansaure Silber. Auch das Cyansilber bewirkt sowohl in frischgefälltem, als auch in trockenem Zustande die Bläuung des Guajakharzes. Der Umstand aber, dass das

trockene Präparat diese Wirkung in ganz besonderem Maasse zeigt, legt die Vermuthung nahe, es möchte diese Eigenschaft des Cyansilbers von kleinen Beimengungen des sich sehr leicht daraus erzeugenden cyansauren Salzes herzuleiten sein, was um so eher möglich ist, als die Intensität der Wirkung des Cyansilbers diejenige des salpetersauren Salzes nicht übertrifft und derjenigen der Kupfercyanide sehr bedeutend nachsteht.

Ich schliesse diese Mittheilungen in der Hoffnung, dass die besprochenen Reactionen auch für die Chemiker, die sich speciell mit organischer Chemie beschäftigen, nicht ohne alles Interesse sein werden, insofern dieselben einerseits ein Mittel an die Hand geben, die kleinsten Mengen der bei manchen Arbeiten oft auftretenden Cyanverbindungen leicht zu erkennen und andererseits die Guajak-Kupferreaction dazu dienen könnte, den bei den cyansauren und Sulfoeyan-Verbindungen der organischen Körper bekannt gewordenen interessanten Metamerien einigermaßen nachzugehen, wenn sich durch weitere Beobachtungen herausstellen sollte, dass nur diejenigen organischen Cyanverbindungen jene Reaction hervorzubringen vermögen, deren moleculare Structur mit derjenigen der Cyanide, Ferrocyanide und Sulfoeyanide des Wasserstoffs oder Kaliums oder endlich mit der Constitution der Cyansäure übereinstimmt.

Berlin, im December 1869.

247. Th. Zincke: Zur Synthese aromatischer Säuren.

Vor Kurzem ist von Hrn. Wislicenus feinvertheiltes Silber als geeignetes Mittel zur Verkettung von Kohlenstoffatomen empfohlen worden. Hr. Wislicenus hat mit Hilfe desselben die Adipinsäure erhalten; später Hr. Stackewitz eine Crotonsäure und Hr. Schneider die normale Valeriansäure. Alle bis jetzt gemachten Versuche beschränken sich demnach auf Synthesen von Fettsäuren.

Es lag nun der Gedanke nahe, das Silber auch zur Synthese aromatischer Säuren in Anwendung zu bringen. Die seither zu diesem Zwecke eingeschlagenen Wege betreffen nur zum Theil Synthesen innerhalb aromatischer Gruppen; die Bertagnini'sche und ähnliche Methoden gehören gewissermaßen zur Fettreihe, da bei denselben die Verkettung nur durch Reste von Fettkörpern stattfindet. Dagegen sind die Methoden von den HH. Kekulé, Harnitz-Harnitzky und Wurtz, sowie die Ueberführung der aus den Sulfosäuren erhaltenen Cyanide in Säuren wahre aromatische Synthesen. Bei allen wird ein Fettsäurerest direkt in den Benzolkern eingeführt, aber immer nur der Ameisensäurerest, niemals ein Rest von grösserer Complication.

Diese letztere Richtung nun, nach welcher bislang noch keine Versuche gemacht sind, habe ich hauptsächlich bei meinen Untersuchungen befolgt und mich dabei meistens statt des Silbers des Kupfers (erhalten durch Fällen einer Kupferlösung mit Zink) bedient.

1. Synthese der Phenyllessigsäure (α Toluylsäure).

Entsprechend den oben erwähnten Fettsäuresynthesen hätte man die Bildung der α Toluylsäure bei Einwirkung von Silber auf Monochloressigsäure und Brombenzol erwarten können. Der Erfolg entsprach jedoch nicht dieser Voraussetzung; sowohl bei Anwendung von Silber als auch von Kupfer wurden neben viel Bernsteinsäure nur Spuren aromatischer Säure erhalten. Besser gelang der Versuch bei Anwendung des Aethyläthers der Säure. Derselbe wurde mit Brombenzol und überschüssigem Kupfer längere Zeit auf 180—200° erhitzt. Auch hier blieb noch ein grosser Theil des Brombenzols unzersetzt, aber es war doch hinreichend Säure entstanden. Der Inhalt der Röhren wurde mit Aether erschöpft, abdestillirt, der Rückstand mit alkoholischem Kali verseift, vom abgeschiedenen Harz abfiltrirt und nach dem Verdunsten des Alkohols die verdünnte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Der reichlich entstandene Niederschlag wurde mit Aether aufgenommen, dieser abdestillirt und die zurückbleibende sehr unreine Säure durch wiederholtes Binden an Baryt, Ausfällen mit Säure, Ausschütteln mit Aether u. s. w. rein erhalten.

Die Säure stellt alsdann breite, glänzende Blättchen dar, die bei 76° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt, aber in Tröpfchen sublimiren. In kaltem Wasser war sie schwer, leichter in heissem löslich. Die heisse Lösung trübte sich beim Abkühlen durch Ausscheidung kleiner Tröpfchen, die hernach zu Krystallen erstarrten. Das Silbersalz, durch Fällen einer Lösung des Barytsalzes mit Silbernitrat erhalten, war ein weisser Niederschlag, welcher sich in viel heissem Wasser löste und beim Erkalten in kleinen Blättchen abschied. Die Analyse ergab 44,04% Ag statt 44,44%. Bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäure geht die Säure unter Kohlensäureentwicklung in Benzoesäure über.

Die angeführten Eigenschaften und das Verhalten bei der Oxydation lassen wohl keinen Zweifel an der Identität der entstandenen Säure mit der α Toluylsäure.

II. Synthese der Phenylpropionsäure.

Die Darstellung dieser Säure in analoger Weise gewinnt dadurch bedeutend an Interesse, weil es zwei Chlorpropionsäuren von bekannter Constitution giebt; man also nach Einführung des Phenyls an Stelle von Chlor zwei aromatische Säuren von ebenfalls bekannter Structur erhält. Die eine dieser Säuren wird jedenfalls mit der Hydrozimmt-

säure, die andere vielleicht mit der aus der Atropasäure durch Wasserstoffaddition entstehenden Säure identisch sein. Meine Versuche in dieser Beziehung sind indessen noch nicht soweit gediehen, dass eine Publication derselben von Nutzen wäre.

Die Theorie lässt nun die Möglichkeit einer andern Synthese einer dieser beiden Säuren zu und vom praktischen Standpunkte will es scheinen, als sei dieselbe bei Weitem zweckmässiger. Die Betrachtung ist einfach folgende: Gelingt es, der Monochloressigsäure und dem Benzylchlorid das Chlor durch Silber oder Kupfer zu entziehen, so wird eine Säure: C_6H_5, CH_2CH_2COHO , das ist β Phenylpropionsäure, resultiren. Die Sache scheint sehr einfach, ist es aber keineswegs, da die Reaction in ganz anderer Weise verläuft.

Bei allen Versuchen, die ich theils mit freier Säure, theils mit dem Aether derselben und Benzylchlorid anstellte, erhielt ich sowohl bei Anwendung von Kupfer*) als auch von Silber ein negatives Resultat. Beim Oeffnen der Röhren, in denen die Einwirkung bei etwa $150-160^\circ$ vor sich gegangen, entwich in Menge Salzsäuregas und der Inhalt bestand neben Chlormetall wesentlich aus einem hellgelben harzigen Körper. Dieser letztere verdankt seine Entstehung nur allein dem Benzylchlorid, welches ausnehmend leicht und fast quantitativ darin übergeht. Es ist nicht einmal nöthig, in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, schon beim Erwärmen im offenen Kolben tritt bei einer gewissen Temperatur stürmische Reaction ein, Salzsäure entweicht und der Inhalt des Kolbens verwandelt sich in eine feste Masse, aus der Aether oder Benzol das Harz in farblosem Zustande auszieht.

Die Eigenschaften dieses Körpers, den, wie es scheint, schon Märker unter Händen hat und als γ Benzyl bezeichnete**), laden wenig zur genauern Untersuchung ein. Er ist in kaltem und heissem Alkohol so gut wie unlöslich, in Aether schwer löslich, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; aus keinem dieser Lösungsmittel lässt er sich anders als amorph erhalten. In reinem Zustande stellt derselbe ein farbloses, sprödes, nicht unzersetzt destillirbares Harz dar, welches sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt, bei durchfallendem Lichte dieses stark bricht, bei auffallendem dagegen schön blau erscheint. Die Lösungen dieses Harzes zeigen selbst in verdünnter Form eine blaue Fluorescenz, ähnlich einer Chininlösung. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure löst es sich und Wasser scheidet aus dieser Lösung einen Nitrokörper ab, welcher in fast allen Flüssigkeiten unlöslich ist. Verdünnte Salpetersäure und verdünnte Chromsäure lassen bei mehrtägigem Kochen das Harz unverändert.

*) Eine Beobachtung, welche nicht sehr für die Anwendung des Kupfers spricht muss ich hier mittheilen. Bei einem Versuch mit Chloressigsäure-Aether und Benzylbromid erhielt ich beträchtliche Mengen von Benzoesäure, die einem directen Versuche zufolge durch einen kleinen Gehalt des Kupfers an Oxyd entstanden war.

**) Zeitschrift f. Ch. 1865. 225.

Die Analyse ergab 92,98 Proc. C neben 6,72 Proc. H und eine zweite 93,21 Proc. C und 6,68 Proc. H.

Hieraus berechnet sich die Formel: C_7H_6 , so dass der fragliche Körper möglicherweise ein polymeres Stilben ist. Mit dieser Auffassung lässt sich indessen seine Entstehung nicht in Einklang bringen; er ist $C_6H_5CH_2Cl - HCl$ und Cl, doch kann man natürlich nicht voraussehen, wie viel Moleküle des Benzylchlorids Cl und wie viel HCl verlieren, so dass an die Aufstellung einer Formel nicht zu denken ist.

Verdünt man das Benzylchlorid mit dem doppelten Volum eines bei etwa 130° siedenden Kohlenwasserstoffs und behandelt dann mit Kupfer, so entweicht ebenfalls Salzsäure und wird Chlormetall gebildet, aber das Product der Reaction ist jetzt ein aromatisch riechendes, farbloses Oel, das keine Spur des harzigen Körpers beigemischt enthält. Ich bin über die Natur dieses Oels, welches einiges Interesse zu verdienen scheint, noch nicht im Klaren und werde später darüber berichten.

Es ist wohl unnöthig, noch darauf hinzuweisen, dass auch die mit der α Xylylsäure isomeren und homologen Säuren sich mit Hilfe des feinvertheilten Silbers darstellen lassen werden. Aus den beiden Bromtoluolen und Monochloressigsäure werden zwei isomere α Xylylsäuren entstehen, und bei Anwendung höherer Fettsäuren natürlich die diesen entsprechenden analog constituirten Säuren.

Bonn, December 1869.

248. Th. Kempf: Ueber chlorkohlensaures und carbaminsaures Phenol.

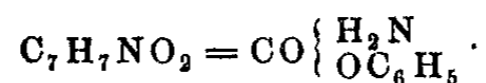
(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Fortsetzung meiner Versuche über die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Phenol, worüber in Nr. 18 dieser Berichte S. 632 sich eine erste Mittheilung findet, habe ich beobachtet, dass das beim längeren Erhitzen von liquidem Phosgen und Phenol auf $140^\circ - 150^\circ$ C. gebildete Product, für sich destillirt, neben etwas durch gelindes Erwärmen leicht zu entfernendem Chlorkohlenoxyd, ein flüssiges Destillat giebt, von stechendem, an den des Chlorkohlensäure-Aethers erinnernden Geruch, während in der Retorte krystallisirtes kohlensaures Phenol zurückbleibt.

Jenes Chlor enthaltende Destillat wird durch Natronlauge, auch stark verdünnte, leicht zersetzt; eben so wenig lässt es sich unverändert rectificiren; denn das mit Wasser gewaschene und über entwässertem Kupfervitriol getrocknete Product gab beim Destilliren Salzsäure ab. Aus diesem Grunde gab die Analyse des Destillats keine

brauchbaren Resultate, und weniger Chlor, als das chlorkohlensaure Phenol enthält.

Nichtsdestoweniger glaube ich bestimmt annehmen zu dürfen, dass dieses flüchtige, stark riechende Product der Einwirkung von Phosgen auf Phenol reich an chlorkohlensaurem Phenol ist. Ich habe nämlich gefunden, dass in der Lösung desselben in absolutem Aether trocknes Ammoniakgas eine reichliche Bildung und Ausscheidung von Salmiak bewirkt, und dass die davon abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Aethers eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung hinterlässt von der Zusammensetzung des carbaminsauren Phenols:



Diese Verbindung schmilzt bei 141°C ., und ist wie in Aether, so auch in Alkohol und Wasser löslich, aus welchen Lösungsmitteln sie leicht krystallisirt. Beim Eindampfen mit concentrirter Natronlauge giebt sie reichlich Ammoniak ab, unter Bildung von kohlensaurem Natron und Natriumphenylat.

Mit gesättigter wässriger Ammoniakflüssigkeit auf 140° — 150°C . erhitzt, erzeugt sie Phenol und Harnstoff.

Laboratorium des Prof. Ko'be.

Leipzig, den 20. December 1869.

249. A. Vogel: Nachweisung des Schwefelkohlenstoffgehaltes im Steinkohlenleuchtgase.

Der Schwefelgehalt der Steinkohlen ist bekanntlich Veranlassung, dass das daraus gewonnene Leuchtgas stets in grösseren oder geringeren Mengen Schwefelwasserstoffgas enthält. Neuerer Zeit ist indess die Reinigung des Leuchtgases eine so vollständige, dass man vom Schwefelwasserstoffgas im Leuchtgase kaum Spuren zu entdecken vermag; im Münchner Leuchtgase wenigstens zeigt sich in der Regel auch nach mehrstündiger Einwirkung auf essigsaures Bleioxyd keine Reaction. Neben dem Schwefelwasserstoffgas bildet sich aber bei der Destillation schwefelhaltiger Steinkohlen stets auch Schwefelkohlenstoff, welcher durch die gewöhnlichen Reinigungsvorrichtungen nicht entfernt werden kann und daher ein Begleiter des Leuchtgases ist. Da der Gehalt an Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase selbstverständlich doch meistens nur ein geringer sein kann, so ist es nicht immer leicht, dasselbe mit Bestimmtheit nachzuweisen. Zu den mannichfachen in dieser Beziehung angegebenen Methoden möchte ich noch eine weitere hinzufügen, welche nach meinem Dafürhalten entsprechende

Resultate gewährt. Das Verfahren beruht ganz einfach auf der Bildung von Schwefelkupfer durch die Einwirkung des schwefelkohlenstoffhaltigen Leuchtgases auf metallisches Kupfer. Zu dem Ende wurde von Schwefelwasserstoffgas vollkommen gereinigtes Leuchtgas durch ein Kugelrohr über glühende Kupferstreifen geleitet. Nachdem ungefähr während vier Stunden ein ununterbrochener Gasstrom darüber geleitet worden war, hatten die ursprünglich metallisch glänzenden Kupferstreifen eine irisierende Oberfläche angenommen. Die mit Wasser verdünnte Auflösung derselben in Salpetersäure zeigte mit Chlorbarium nach einigem Stehen einen deutlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Es bedarf kaum der besonderen Erwähnung, dass das zum Versuche verwendete metallische Kupfer sowohl als die Salpetersäure sich beim Vorversuche ganz frei von Schwefel und Schwefelsäure ergeben hatte.

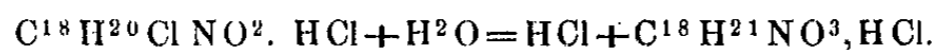
Correspondenzen.

250. R. Gerstl, aus London, 17. December.

Lockyer veröffentlichte in der Royal Society seine fortgesetzten spectroscopischen Beobachtungen der Sonne. Unter den zahlreichen neuern Erscheinungen dürfte die Wahrnehmung einer Absorptionslinie correspondirend mit der Orangelinie der Chromosphäre das Interessanteste sein. Um dieselbe im gewöhnlichen Sonnenspectrum sehen zu können, müssen die atmosphärischen Bedingungen in bester Ordnung sein. Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass die helle F Linie sich in Nachbarschaft von Flecken erweitert. Lockyer schreibt dies dem Wasserstoff zu, welcher unter hohem Drucke in eine begrenzte Region der Chromosphäre eindringt.

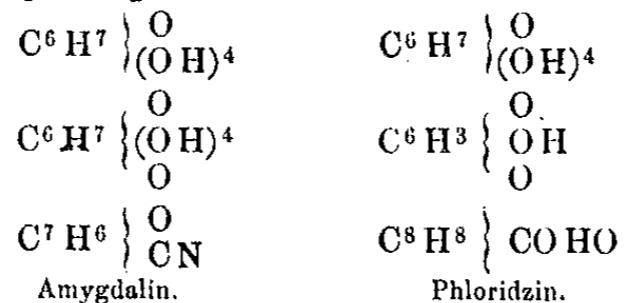
In Gemeinschaft mit Dr. Frankland hat Lockyer die Untersuchungen über Gas-Spectra in Bezug auf die Constitution der Sonne und der Sterne weitergeführt. Unter Hinweis auf frühere Experimente mit Wasserstoff und Stickstoff bemerken die Verfasser, dass sie in ähnlicher Art die Verminderung der Absorptionslinien des Eisens, Magnesiums u. s. w. einer Verringerung der Dichte und Temperatur des absorbirenden Mediums zuschreiben. Experimente an dem electrischen Funken zwischen zwei Magnesiumpolen u. s. w. bestätigten die Annahme. Die Verfasser hoffen Details dieser Präliminararbeiten recht bald der Royal Society vorlegen zu können. Immerhin glauben dieselben sich jetzt schon berechtigt zur Ansicht, dass die Absorption in der Photosphäre stattfindet, und dass diese und die Chromosphäre die wirkliche Atmosphäre der Sonne bilden.

Matthiessen und Wright haben ihre ferneren Experimente über die Zusammensetzung der Opiumbasen in der jüngsten Sitzung der Gesellschaft mitgeteilt. Durch Behandeln von Codein mit HCl unter Druck wurde Chlormethyl, Wasser und Apomorphin erhalten. Wenn dieser Versuch nicht unter vermehrtem Drucke, sondern in einer Schale auf dem Wasserbade ausgeführt wird, so wurde H^2O und $C^{18}H^{20}ClNO^2$ erhalten. Diese neue Base, von den Experimentatoren Chlorocodid genannt, zerfällt nun, wenn mit HCl unter Druck erhitzt, in $C^{17}H^{17}NO^2$ und CH^3Cl . Chlorocodid verbindet sich mit HCl, doch die Verbindung kann nicht krystallisiert erhalten werden. Das entsprechende Platinsalz hat 18.60% Platin, — die Theorie erfordert 18.81%. Das salzsaure Chlorocodid zerfiel beim Erwärmen mit Wasser in geschlossener Glasröhre auf $130^0 - 140^0$ in folgender Weise:

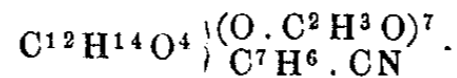


251. Ch. Friedel, aus Paris den 25. December 1869.

In der Sitzung der Akademie vom 23. December legte Hr. Wurtz eine Mittheilung von Hrn. Hugo Schiff über die Constitution des Amygdalins und Phloridzins vor. Der Verfasser erinnert daran, dass er in einer früheren Veröffentlichung für das Amygdalin und das Phloridzin die Formeln vorgeschlagen hat:



Er hat bei Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid auf das erstere ein siebenfach acetyliertes Amygdalin erhalten,

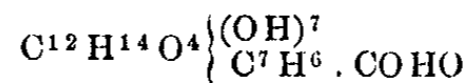


welches sich aus seiner alkoholischen Lösung in seidartigen Nadeln ohne Krystallwasser abscheidet. Bei einer niedrigeren Temperatur erhält man weniger acetylierte Derivate.

Nach der Ansicht des Verfassers enthält das Amygdalin kein Benzoyl: bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor giebt es Chloreyan, Chlorobenzol und chlorierte Derivate des letzteren. Dagegen geben die Benzoyl-Amygdaline Benzoylchlorür.

Er glaubt auch nicht, dass das Bittermandelöl im Amygdalin enthalten ist; denn wenn das der Fall wäre, so würde es leicht ein ziemlich beständiges Anilid bilden müssen. Anilin wirkt aber nur bei 160—180° darauf ein und giebt eine Verbindung, welche eher die Eigenschaften von Glycosanilid zeigt und unkrystallisierbar ist.

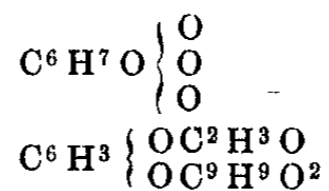
Das Amygdalin enthält keinen Ammoniakrest und ist nicht das Amid der Amygdalinsäure; die letztere ist constituirt, wie die Formel zeigt:



sie bildet dreifach und siebenfach acetylrte Derivate, welche unkrystallisierbar sind und durch schwache Basen zersetzt werden können.

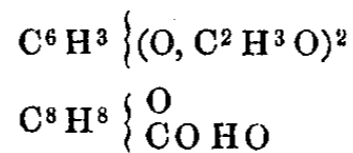
Das Phloridzin bildete einfach, dreifach und siebenfach acetylrte Derivate. Das erstere krystallisirt und bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur, die beiden anderen sind glasartige Körper. Benzoylchlorür gab ein Tribenzoyl-Phloridzin, welches ein weisses Pulver bildet und wie Stärkemehl aussieht.

Werden die Phloridzin-Acetyl-Verbindungen allmählich bis 200° erhitzt, so verlieren sie Essigsäure-Anhydrid und verwandeln sich in Acetyl-Rufin,



das auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Rufin erhalten werden kann.

Das Phloretin bildet ein Diacetyl-Derivat:



Man könnte wünschen, dass die interessantesten theoretischen Gesichtspunkte, die Hr. Schiff heranzieht, sich auf eine grössere Zahl von Thatsachen stützten.

Hr. Maumené hat seinen Streit mit Hrn. Dubrunfaut über den Invertzucker fortgesetzt und veröffentlicht einige sehr sonderbare Thatsachen.

Er invertirte 250 Gr. gewöhnlichen Hut-Zuckers, der in 750 Gr. Wassers gelöst war, mittelst 0,25^{cc} Salzsäure, nahm die Salzsäure durch Silberoxyd fort, reinigte mit Schwefelsäure u. s. w. und fügte vor der Krystallisation des Zuckers Kalkmilch hinzu. Die Masse erstarrte; es wurden 500^{cc} Wasser hinzugefügt, filtrirt, dann mit kaltem und schliesslich mit kochendem Wasser gewaschen.

Nach Hrn. Dubrunfaut würde die Flüssigkeit ein Kalk-Glycosid enthalten und der unlösliche Theil würde die Verbindung der Levulose mit Kalk sein, die sich in gleichen Theilen finden müssten. Das lösliche Salz ist dagegen immer in reichlicherer Menge vorhanden; es enthält übrigens zwei Verbindungen, von denen die eine durch Kohlensäure zersetzt wird, die andere nur durch Oxalsäure. Der unlösliche Theil wird völlig durch Kohlensäure zersetzt. Das Wunderbarste dabei ist, dass diese drei Zucker, isolirt, gar kein Drehungsvermögen — weder nach rechts, noch nach links — besitzen.

Hr. Maumené betrachtet sie wie intermediäre Producte, die zwischen dem rechtsdrehenden Zucker stehen und den sich unter anderen Bedingungen bildenden linksdrehenden Zuckerarten stehen.

Keine der drei Verbindungen wirkt auf weinsaures Kupferkali. Aber man darf in diesem Fall die Flüssigkeiten weder der Einwirkung von Wärme, noch von schwachen Säuren, noch von Alkalien unterworfen haben; wenigstens gilt das für die beiden löslichen Verbindungen. Das aus dem unlöslichen Theile abgeschiedene Product kann auf dem Wasserbade erhitzt, gekocht, selbst während einiger Sekunden mit ein wenig Salzsäure erhitzt werden, ohne die geringste reducirende Wirkung auszuüben.

Der Invertzucker von Herrn Maumené zeigt keine Spur von der von Hrn. Dubrunfaut angegebenen (électiven) Gährung.

Indem Hr. Dubrunfaut das Gebiet des Zuckers verlässt, auf das er ohne Zweifel durch die Widersprüche seines Gegners zurückgerufen werden wird, beschäftigt er sich mit der Anwendung der Spectralanalyse auf Gasmenge. Er bedient sich deren, um die Unreinheit der für rein gehaltenen Gase hervorzuheben, indem reiner Wasserstoff und Sauerstoff immer das Spectrum des Stickstoffs zeigt. Diese Angaben sind übrigens durch die Umwandlungen in Ammoniak und salpetrige Säure durch den Inductionsfunken bestätigt. Hr. Dubrunfaut nimmt übrigens im Gegensatz zu den von Plücker, Wüllner u. A. beobachteten Thatsachen nicht an, dass dasselbe einfache Gas bei verschiedenen Temperaturen mehrere Spectren haben kann. Er ist der Ansicht, dass, wo verschiedene Spectren beobachtet sind, dies immer auf das Vorhandensein von Gasgemengen zurückzuführen sei. Hierin scheint er mir nun etwas zu weit zu gehen und den nach zahlreichen Beobachtungen beschriebenen Thatsachen zu wenig Rechnung zu tragen.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 17. December.

Hr. Jeannettaz macht eine Mittheilung, welche sich auf das Vorkommen von hemiedrischen parallelfächigen Formen (Pentagondodekaeder) bei Alaunkrystallen bezieht, die bei Gegenwart von Salzsäure erhalten wurden.

Hr. Dehérain giebt eine interessante Auseinandersetzung über die Wanderung der Grundstoffe in den Pflanzen. Beim Anfang des Wachstums der Gerste findet man viel Glycose in der Pflanze; später — im Juni — enthalten die noch grünen oberen Blätter Glycose, lösliches Albumin, Phosphorsäure; die unteren Blätter, welche gelb geworden sind, enthalten hingegen diese Stoffe nicht mehr, geben aber beim Einäschern viel Kieselsäure. Noch später, und in den Stielen, findet sich Rohrzucker. Endlich in der Zeit, wo die Aehren gebildet sind, findet sich keiner dieser Körper mehr in der Pflanze, alles hat sich im Korn concentrirt und zwar in unlöslichem Zustande. Das Albumin ist durch Glutin ersetzt, die löslichen Phosphate durch unlösliche, der Rohrzucker durch Stärke. Wie haben sich nun alle diese in den Blättern vorbereiteten Stoffe in dem Korn angehäuft? Folgendes ist die Erklärung, die Hr. Dehérain für diese Thatsache giebt. Die Blätter dunsten bekanntlich Wasser aus; aber diese Ausdünstung unterscheidet sich völlig von der einer feuchten Oberfläche; sie ist unabhängig von dem Sättigungszustand der umgebenden Atmosphäre, hängt dagegen vom Licht ab. Nach den Versuchen des Verfassers kann ein Getreideblatt, während einer Stunde im Sommer dem Sonnenlicht ausgesetzt, sein eigenes Gewicht an Wasser ausdünsten und diese Ausdünstung hört in der Dunkelheit völlig auf. Dasjenige farbige Licht, welches die Zerlegung von Kohlensäure durch die Pflanze befördert, ruft auch in demselben Grade Wasserabgabe hervor. Diese letztere scheint also mit der Absorption von Kohlensäure in Zusammenhang zu stehen. Junge Blätter geben viel mehr Wasser ab als alte. Hierin findet Hr. Dehérain die Erklärung für die Wanderung der löslichen Stoffe und er erläutert seine Theorie durch folgenden Versuch.

In einer mittelst eines Stöpsels verschlossenen Flasche, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, tauchen, quer durch den Stöpsel, zwei ziemlich weite Röhren, durch welche zwei Baumwolldochte gezogen sind, welche länger sind wie die Röhren und aus diesen oben und unten hervorstehen. Man befeuchtet das obere Ende des einen Doctes mit schwefelsaurem Kupfer, das des anderen mit Kaliumeisencyanür; dann bedeckt man dies letztere mit einem kleinen Probirglas.

Die Verdunstung ist viel lebhafter auf dem nicht bedeckten Dochte, was eine Bewegung der Flüssigkeit von dem bedeckten Dochte zu dem nicht bedeckten hervorbringen wird. In der That sieht man nun bald braune Flecke von Kupfereisencyanür sich auf dem freien Dochte zeigen.

Nach Hrn. Dehérain gleicht sein Apparat dem Pflanzenorganismus mit seinen grünen Blättern, wo sich eine lebhafte Verdunstung zeigt, und mit seinen mehr oder weniger dürren Blättern, wo die Verdunstung langsamer ist.

Die Anhäufung verschiedener Grundstoffe im Korn vollzieht sich, nach ihm, weil diese Stoffe dort völlig unlöslich werden, wie man eine

lösliche Substanz in einer der Zellen eines Dialysatos völlig anhäufen kann, wenn sie dort allmählich durch irgend welche Reaction unlöslich wird.

Hr. Friedel zeigt an, dass es ihm gelungen ist das Hexajodür des Siliciums Si^2J_6 , das ihm und Hrn. Ladenburg dazu gedient hat, das erste Glied der Aethylreihe des Siliciums darzustellen, in ein entsprechendes Hexachlorür umzuwandeln. Er hat zu diesem Zweck Quecksilberchlorid angewendet, das schon Hrn. Oppenheim dazu gedient hat, vom Jodallyl zum Chlorür desselben Radicals überzugehen. Die Einwirkung beginnt in der Kälte und wird sehr lebhaft, wenn man gelinde erwärmt. Bei der Destillation erhält man eine Flüssigkeit, die, nochmals mit HgCl_2 erbitzt, um die letzte Spur Jod fortzunehmen, in grosser Menge zwischen 144° und 148° übergeht und die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Silicium-Hexachlorür besitzt. Sie ist farblos, raucht an der Luft, krystallisirt bei etwa -1° .

Wasser zersetzt sie, und giebt eine Verbindung, welche grossen Theils gelöst bleibt und die durch Ammoniak im Ueberschuss als flockichte Masse unter Abgabe von Wasserstoff gefällt wird. Die Wasserstoffabgabe durch Kalilauge entspricht 2H für Si^2Cl_6 .

Hr. Ladenburg und er selbst verfolgen das Studium der Eigenschaften dieses Körpers, der sich wahrscheinlich dazu eignen wird, neue Glieder der Aethylreihe des Siliciums zu geben.

Hr. Prinvaux macht einige Angaben bezüglich der Verbindungen von PCl_3 mit Brom, welche mehr als 2 Atome Brom enthalten, krystallisirt sind, und welche der Verfasser als bestimmte Verbindungen betrachtet.

Sitzung der Akademie vom 20. December.

Hr. Sidot legt der Akademie eine Arbeit über die Darstellung und die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs vor. Er hat u. a. gefunden, dass der condensirte Schwefel und die abgeschiedene Kohle sich genau entsprechen und also keine Bildung von Kohlenstoffprotosulfür stattfindet.

Hr. Peligot kommt auf die Frage der Abwesenheit von Natrium in gewissen Pflanzen zurück. Nach seiner Ansicht hat man die Vorsichtsmassregel, die analysirten Pflanzen zu waschen, unterlassen, was namentlich für die nothwendig ist, welche nahe an der See auf einem an Seesalz reichen Boden gepflückt werden. Die Pflanzen sind oft mit Salz überzogen. In Rapps, der unter diesen Umständen geerntet, aber gewaschen war, fand er kein Natrium, ebensowenig in am Meeresufer gewachsenen Kartoffeln.

Mittheilungen.

252. Aug. Kekulé: Ueber die Constitution des Isatins, der Isatinsäure und des Indols.

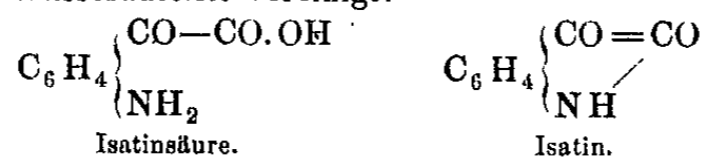
Baeyer und Emmerling haben vor Kurzem der Gesellschaft angekündigt, dass es ihnen gelungen sei, das Indol synthetisch darzustellen. Diese interessante Beobachtung und die Betrachtungen, welche Baeyer und Emmerling bei der Gelegenheit anstellen, veranlassen mich, auch hier eine Hypothese mitzutheilen, die ich unlängst (11 December 1869) in einer Sitzung der Niederrheinischen Gesellschaft zu Bonn ausführlicher dargelegt habe.

Da aus Isatin und Isatinsäure leicht Anthranilsäure und Salicylsäure erhalten werden können, so kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, die in Rede stehenden Körper der Indigo-Gruppe seien der Metareihe zugehörige Biderivate des Benzols.

Die von Baeyer vor einigen Jahren ausgesprochene Ansicht, die Isatinsäure sei Trioxy-indol, hat wenig Wahrscheinlichkeit; da zur schrittweisen Reduction der Isatinsäure drei verschiedene Reductionsmittel angewandt werden müssen, so liegt die Vermuthung nahe, die Isatinsäure enthalte drei in verschiedener Weise verbundene Sauerstoffatome. Denkt man sich nun, in der α -Toluylsäure (Phenyl-essigsäure) die beiden Wasserstoffatome der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt, so hat man die Säure: $C_6H_5.CO.CO.OH$; ein Amido-derivat dieser Säure hätte die Zusammensetzung der Isatinsäure.

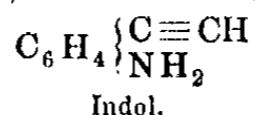
Die normale Säure $C_6H_5.CO.CO.OH$ stünde zur Oxalsäure genau in derselben Beziehung wie die Benzoesäure zur Kohlensäure; die Existenz einer solchen Säure kann also nicht unwahrscheinlich erscheinen, wenn der Körper auch sehr unbeständig sein mag. Dass ein Amidoderivat dieser Säure bei Oxydation leicht Amidobenzoesäure (Anthranilsäure) erzeugt, kann nicht auffallen; auch die Bildung von Anilin bei weitergehender Spaltung erklärt sich leicht.

Wenn der Isatinsäure wirklich diese Formel zukommt, so muss das Isatin als ein Amid aufgefasst werden. Ein Molecül der Säure genügt zur Bildung dieses Amids, insofern der Oxalsäurerest $CO.CO.OH$ sich mit dem in demselben Säuremolekül befindlichen Ammoniakrest NH_2 unter Wasseraustritt vereinigt:



Das Isatin wäre demnach dem Carbostryl, dem Hydrocarbostryl etc. vergleichbar; seine Umwandlung in Isatinsäure und seine Rückbildung aus dieser wäre leicht verständlich.

Die bei der Reduction der Isatinsäure zuerst entstehenden Producte: Dioxindol und Oxindol, lassen verschiedene Deutung zu. Der erstere Körper ist vielleicht ein Aldehyd; beim Oxindol hat wohl schon directere Bindung des Kohlenstoffs stattgefunden. Wird endlich Indol erzeugt, so geht die Kohlenstoffbindung noch weiter; die beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette sind in dreifacher Bindung anzunehmen; das Indol erscheint daher als Amidoderivat des von Glaser entdeckten Acetenylbenzols, und zwar als Metaamidoacetenylbenzol:



Ob diese Formeln wirklich die Constitution der in Rede stehenden Körper ausdrücken, kann natürlich nur durch neue Versuche festgestellt werden, aber es ist einleuchtend, dass diese theoretische Frage von verschiedenen Seiten her experimentell angegriffen werden kann, und es steht daher zu erwarten, dass das Experiment die Lösung ermöglichen wird.

Versuche, die ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Dr. Glaser begonnen habe, sind vorläufig ohne Erfolg geblieben. Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus Indol das Phenylacetylen darzustellen, oder aus Isatinsäure die normale Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ oder ihr Oxyderivat zu gewinnen. Ich habe jetzt die Frage von ganz anderer Seite her in Angriff genommen und hoffe auf besseren Erfolg. Ich bin nämlich im Begriff aus Toluol dargestellte α -Toluylsäure zunächst in Brom- und dann in Nitro-brom- α -Toluylsäure unzuwandeln. Durch Reduction dieser wird voraussichtlich Metamido- α -Toluylsäure und gleichzeitig ein dem Carbostyryl entsprechender Körper entstehen. Gelingt es dann, diese so zu oxydiren, dass der Wasserstoff der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt wird, so sollten Isatinsäure und Isatin gebildet werden.

Nachschrift.

Baeyer's neue Versuche enthalten Nichts, was mit diesen Hypothesen in Widerspruch stände. Die Bildung des Indols aus Nitrozimmtsäure scheint mir sogar mit meiner Indolformel leichter zu deuten als mit der von Baeyer vorgeschlagenen. Ich werde also meine Versuche in Ruhe zu Ende führen; in experimentellen Wissenschaften haben nur die Thatsachen entscheidende Stimme.

General-Versammlung vom 11. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Der Präsident begrüsst die zahlreich versammelten Mitglieder der Gesellschaft:

Meine Herren!

Die Deutsche Chemische Gesellschaft feiert heute zum zweiten Male den Jahrestag ihrer Begründung. Wenn wir bereits bei dem vorigen Stiftungsfeste alle Ursache hatten, mit Befriedigung auf die Entwicklung unseres schönen Vereins zurückzublicken, so hat der Aufschwung, welchen derselbe während der letzten zwölf Monate genommen hat, die kühnsten Erwartungen überflügelt, und wir dürfen mit stolzer Zuversicht der weiteren Entfaltung seiner Geschicke entgegensehen. Indem wir Alle, im Sinne der Aufgabe unserer Gesellschaft, nach Kräften bestrebt gewesen sind, die Fahne der chemischen Wissenschaft hochzuhalten, ist der Verein im Innern vor jedwedem Zwiespalt bewahrt geblieben, hat sich derselbe nach aussen hin bereits eine Vertrauen erweckende und ich darf wohl sagen Achtung gebietende Stellung erworben. Dieses Vertrauen, diese Achtung bekundet sich zunächst in der grossen Anzahl von Mitgliedern, welche wir heute mit dem Ablaufe des zweiten Jahres die unsrigen nennen. Ein Jeder von Ihnen erinnert sich mit Vergnügen der langen Namenlisten, welche wir in unseren Versammlungen allabendlich in die Register der Gesellschaft eingetragen haben. Ich kann mir gleichwohl die Genugthuung nicht versagen, Ihnen in aller Kürze einige statistische Notizen mitzutheilen, welche die Herren Secretäre die Güte gehabt haben, aus den Büchern des Vereins für den heutigen Abend zusammenzustellen.

Anzahl der Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft		
am 12. Dec. 1868.		am 11. Dec. 1869.
122	Einheimische	137
135	Auswärtige	271
<u>257.</u>		<u>408.</u>

Die Zahl der Theilnehmer (3) hat sich seit dem vorigen Jahre nicht verändert.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zumal, inwieweit wir nach aussen hin Boden gewonnen haben. Die Zahl der **Einheimischen** konnte sich

nicht mehr beträchtlich steigern, da die Theilnahme gleich von Anfang an eine sehr lebhafte gewesen war. Auch finden wir, dass die vorjährige Zahl nur um etwa ein Achtel gewachsen ist. Dagegen hat sich die Zahl der auswärtigen Mitglieder geradezu verdoppelt. Aus allen Theilen des Vaterlandes haben sich uns Freunde zugesellt, und mit besonderem Jubel haben wir es begrüsst, dass unsere Bestrebungen auch im Süden von Deutschland und zumal in Oesterreich lebhaften Anklang gefunden haben. Aber auch weit über die Grenzen des Vaterlandes hinaus, wo immer die deutsche Zunge klingt, zählt die Chemische Gesellschaft seine Mitglieder, und selbst das Ausland, zumal Frankreich und England, ist in unseren Reihen auf würdige Weise vertreten.

Was das wissenschaftliche Leben des Vereins im letzten Jahre anlangt, so giebt ein stattlicher Band von dem Reichthum desselben erfreuliches Zeugnis. Bis zum Abend des Stiftungsfestes im vorigen Jahre waren der Gesellschaft 86 Mittheilungen vorgelegt worden. Die am heutigen Tage ausgegebene Nummer der Berichte schliesst mit der 226. Einsendung. Und nicht nur einer reichen Anzahl von Mittheilungen hat sich die Gesellschaft erfreut; die schönen und wichtigen Beobachtungen und Entdeckungen, welche das verflossene Jahr gebracht, sind zum grossen Theile in unseren Berichten niedergelegt. Schon sind diese Berichte das Medium geworden, durch welches die Arbeiten einer ganzen Reihe von Laboratorien in erster Instanz an die Oeffentlichkeit gelangen. So schöne Erfolge sind wohl zunächst dem schnellen Wachsthum der Gesellschaft zu danken, in Folge dessen die Mittheilungen bis in die entferntesten Kreise dringen, dann aber auch und vorzugsweise der bewundernswürdigen Präcision, mit welcher das Publications-Comité seine Aufgabe gelöst hat und für welche ihm alle Mitglieder der Gesellschaft zu lebhaftem Danke verpflichtet sind. Die Veröffentlichung der Berichte ist mit solcher Regelmässigkeit erfolgt, dass sich seit dem Bestehen der Gesellschaft in einer jeden Sitzung der Bericht über die vorhergehende gedruckt in den Händen der Mitglieder befunden hat. Auch sind diese Berichte mit solcher Umsicht abgefasst worden, dass kaum irgend eine Reclamation gegen die Fassung derselben erhoben worden ist.

Seit dem Anfange des laufenden Jahres hat der Vorstand versucht, regelmässige chemische Berichte aus Frankreich und England zu erhalten, und er hat sich zu dem Ende in Paris mit Hrn. Ch. Friedel, in London mit Hrn. E. Meusel in Verbindung gesetzt. Die Mittheilungen, welche der Gesellschaft von ihren Correspondenten zugegangen sind, haben sich allgemeinen Beifalls erfreut, und der Vorstand ist daher ohne Zeitverlust bemüht gewesen, das glücklich angebahnte System nach allen Richtungen hin weiter zu entfalten. Verbindungen sind angeknüpft worden mit Hrn. Wolcot Gibbs für die Bericht-

erstattung über die in Amerika ausgeführten chemischen Arbeiten, mit Hrn. E. H. v. Baumhauer in Harlem für eine holländische, mit Hrn. Th. Swarts in Gent für eine belgische, mit Hrn. V. v. Richter in Petersburg für eine russische, mit Hrn. C. W. Blomstrand in Lund für eine skandinavische, mit Hrn. A. Lieben endlich für eine italienische Correspondenz. Sehr willkommene Berichterstattung über die Verhandlungen der „Chemischen Harmonika“ in Zürich hat Hr. O. Meister übernommen.

Das schöne Bild, welches uns Hr. Kekulé von dem chemischen Leben auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck entworfen hat, ist noch frisch im Gedächtniss der Mitglieder.

Der Vorstand glaubt sich nicht zu täuschen, wenn er der frohen Hoffnung lebt, dass die eingeschlagenen Wege auf das wahre Interesse der Gesellschaft hinielen. Jedenfalls werden die Mitglieder mit Interesse erfahren, dass andere dem unsrigen verwandte Vereine bereits angefangen haben, in ähnlichem Sinne thätig zu sein. Dem Vorstande liegt im Augenblick eine Mittheilung unseres Pariser Correspondenten, Hrn. Ch. Friedel, vor, nach welcher derselbe von dem Ausschusse der *Chemical Society of London* aufgefordert worden ist, dieser Gesellschaft ähnliche periodische Berichte über die in Frankreich veröffentlichten chemischen Arbeiten zu erstatten, wie sie aus seiner Feder seit dem Anfange dieses Jahres in unseren Berichten bereits erscheinen. Mehr noch, der Vorstand beschäftigt sich eben mit einem erst vor wenigen Tagen eingetroffenen Schreiben des Präsidenten der Londoner Chemischen Gesellschaft, des Hrn. A. W. Williamson, in welchem derselbe zu einer Berathung der Frage auffordert, ob sich nicht eine internationale Vereinigung der deutschen, französischen und englischen Gesellschaft zur Veröffentlichung eines gemeinschaftlichen chemischen Monatsberichtes erzielen lasse.

Mein Nachfolger an dieser Stelle wird Ihnen seiner Zeit über das Ergebniss dieser Berathungen, welche noch nicht zu einem endgültigen Abschlusse gediehen sind, Bericht erstatten. Wie dieselben aber auch ausfallen mögen, ich zweifle nicht, dass sich aus den mannichfaltigen bereits angeknüpften Beziehungen denen, ich hoffe es mit Zuversicht, noch viele andere sich anreihen werden — für die Gesellschaft ein lebensvoller Verkehr nach aussen entfalten wird, und dass die „Berichte“, in denen dieser Verkehr zunächst zum Ausdruck kommt, den Mitgliedern die mit jedem Tage schwierigere Aufgabe erleichtern werden, dem unaufhaltsam dahin fluthenden Strome der chemischen Forschung auf seinem in zahllosen Verzweigungen alle Gebiete der Wissenschaft und Industrie befruchtenden Laufe zu folgen.

Das Jahr 1869 hat in die Reihe der Vertreter der Chemie empfindliche Lücken gerissen: am 17. Februar starb Johann Joseph von Scherer, Professor in Würzburg. Die „Berichte“ haben bereits den

von Hrn. R. Wagner geschriebenen Nekrolog*) gebracht. Am 29. Juni sind G. Werther, Professor in Königsberg, am 9. October endlich Otto Linné Erdmann, Professor in Leipzig, der Wissenschaft durch den Tod entrissen worden. Mittheilungen über das Leben der beiden Letztgenannten erwarten wir noch von befreundeter Hand. Auch das Ausland ist nicht verschont geblieben. Am 16. September starb der gefeierte englische Chemiker Thomas Graham in London. In ihm beklagt die Chemische Gesellschaft den Verlust eines ihrer Ehrenmitglieder. Der Gesellschaft wurde ferner ein einheimisches Mitglied, Hr. F. Beyrich, durch den Tod entrissen.

Ich glaube im Sinne der Gesellschaft zu handeln, wenn ich der schönen, in andern Vereinen eingebürgerten Sitte folgend, den Heimgegangenen einige Worte des Andenkens widme. Die im Folgenden enthaltenen Angaben über Graham gründen sich zunächst auf vieljährigen freundschaftlichen Umgang mit dem Verewigten; allein auch seiner Schwester der Frau Mary Reid in Glasgow und seinen vieljährigen Freunden Prof. William Sharpey und Dr. John Stenhouse in London, sowie Dr. W. L. Henry, Hasfield, Ledbury, bin ich für freundliche Mittheilungen zu lebhaftem Danke verpflichtet; einige Notizen sind endlich einem trefflichen von Hrn. Professor A. W. Williamson**) verfassten Nekrologe entnommen. Was Graham's Arbeiten anlangt, so bin ich, wo mir die Literatur nicht im Original vorlag, den zuverlässigen Angaben in Poggendorff's biographisch-literarischem Handwörterbuche, sowie den von Liebig, Kopp und Will herausgegebenen, für solche Zusammenfassungen nicht genug zu preisenden Jahresberichten gefolgt.

Die Mittheilungen über F. Beyrich sind mir zunächst von seinem Bruder, Hrn. Prof. H. E. Beyrich, dann von dem Freunde des Verstorbenen, unserm Mitgliede Hrn. Dr. H. Vogel zugegangen; beiden spreche ich hier meinen lebhaften Dank aus.

Thomas Graham.

Noch ist die Klage nicht verstummt, ob des schweren Verlustes, welchen die Wissenschaft in England durch Faraday's Tod erlitten, und schon ist die Reihe der britischen Gelehrten aufs Neue gelichtet. Am 16. September dieses Jahres starb in London Thomas Graham, ein Forscher, dessen Name einen glockenhellen Klang besitzt in den Ohren der Zeitgenossen, dessen Andenken in den zahlreichen und

*) Berichte 1869, S. 108.

**) Nature, a weekly illustrated Journal of Science. p. 18.

wichtigen Entdeckungen, mit denen er die Welt beschenkt hat, für alle Zeiten gesichert ist.

Der Lebenslauf des Heimgegangenen, so weit er sich in äusserlichen, bemerkenswerthen Ereignissen darstellt, ist bald erzählt; wenn ich es dagegen unternähme, Ihnen in eingehender Weise die eigenthümliche Geistesanlage des Mannes zu schildern, den Umfang und die Mannichfaltigkeit seines Wissens, die Ergebnisse seiner Forschungen und den Einfluss, welchen dieselben auf den Fortschritt der chemischen Wissenschaft geübt haben, wollte ich es schliesslich versuchen, Ihnen ein anschauliches Bild von dem edlen Charakter des Mannes zu entwerfen, ich würde weit über die engen Grenzen der Zeit und des Raumes hinausgehen müssen, welche dieser kurzen Lebensskizze naturgemäss gezogen sind.

Thomas Graham wurde am 21. December 1805 in Glasgow geboren. Der Vater, James Graham, ein durch erfolgreiche Geschäfte reich gewordener Fabrikherr, besass die Mittel, seinem Sohne eine vorzügliche Erziehung zu geben. Die erste Ausbildung erhielt Graham auf der höheren Lehranstalt (*high school*) seiner Vaterstadt. Mit gründlichen Kenntnissen, zumal in der Mathematik und den klassischen Sprachen ausgerüstet, bezog er schon im Jahre 1819 die Universität Glasgow.

Die akademischen Jahre, die wir ja fast sprichwörtlich als die glücklichsten unseres Lebens ansehen, brachten dem früh entwickelten Jüngling bittere Schmerzen, welche nicht ohne Einfluss auf seine spätere Laufbahn geblieben sind. Der Vater, welchem die grosse Befähigung des Knaben nicht entgangen war, hegte seit Jahren den Lieblingswunsch, dass sich sein Sohn der schottischen Kirche widmen möge. Allein schon hatte der junge Graham zu tief in das Auge der Natur geblickt, schon war ihm die Beschäftigung mit Chemie und Physik, denen er sich unter den Auspicien des berühmten Thomas Thomson und des verdienstvollen Professors William Meikleham mit enthusiastischem Eifer hingeegeben hatte, zu theuer, zu unentbehrlich geworden, als dass er sich noch im Stande gefühlt hätte, den mit immer grösserer Schärfe sich aussprechenden Wunsch seines Vaters zu erfüllen. Nun folgte eine bittere Zeit der Entfremdung zwischen Vater und Sohn, mit welcher schmerzliche Trauer in die bisher so glückliche Familie einzog. Es waren in der That Bedingungen, die nicht ungünstiger gedacht werden können, unter denen der Grund zu den grossen wissenschaftlichen Leistungen gelegt wurde, welche später nicht nur die Familie und das engere Vaterland, sondern die Freunde der Naturforschung in allen Ländern mit gerechter Bewunderung erfüllen sollten.

Alle von den Gliedern und den Freunden der Familie gemachten Versuche, die Meinungsverschiedenheit zwischen Vater und Sohn auszugleichen, waren, da keiner von beiden nachgeben wollte, vergeblich ge-

blieben, und was Anfangs ein beklagenswerther Zwiespalt gewesen war, steigerte sich fast zu einem förmlichen Bruche, als der junge Mann, nachdem er in Glasgow die akademische Würde eines *Master of Arts* erworben hatte, einige Jahre später zur Fortsetzung seiner naturwissenschaftlichen Studien nach Edinburgh übersiedelte. Um diese Zeit scheint der Vater seine Hand völlig von dem Sohne abgezogen zu haben. Wir begegnen dem jungen Manne in der schottischen Metropole in drückenden, an Dürftigkeit grenzenden Verhältnissen, mit Mühe über dem Wasser gehalten durch die aufopfernde Sorge der edlen Mutter und durch die Hingebung der Geschwister, von denen die mit schwärmerischer Liebe an ihm hängende Schwester Margaret den Schatz ihrer jugendlichen Ersparnisse und den Gesamtbetrag ihrer Taschengelder dem theuren Bruder zur Verfügung stellt.

Es müssen gleichwohl harte Jahre gewesen sein, diese Jahre des Zerwürfnisses mit dem Vater, und nur selten und offenbar nur mit Widerstreben kam Graham in späterer Zeit, selbst im vertrauten Gespräch mit seinen nächsten Freunden, auf diese unglückliche Periode seiner Jugend zurück; desto lieber pflegte er bei der völligen Aussöhnung mit dem Vater zu verweilen, die allerdings erst viel später erfolgte, aber immer noch früh genug, um dem bejahrten Manne zu gestatten, sich mit ungetrübter Freude in dem Ruhme seines Sohnes zu sonnen.

Der Aufenthalt in Edinburgh sollte für den strebsamen jungen Mann von grosser Bedeutung werden. Das akademische Lehramt der Chemie bekleidete damals Dr. Hope, den Chemikern durch Entdeckung des Strontiums wohl bekannt, im engeren Kreise der Schüler ob der Klarheit seines Vortrages und der Eleganz und Präcision der Versuche, mit denen er seine Vorlesungen illustrierte, allseitig bewundert. Zwei Jahre lang besucht Graham die Vorträge des gefeierten Lehrers; nebenbei treibt er jedoch auch fleissig Physik und Mathematik. Seine physikalischen Studien zumal werden nicht wenig gefördert durch die freundschaftlichen Beziehungen, welche er mit dem berühmten schottischen Physiker Leslie angeknüpft hat, und vielleicht ist der Umgang mit diesem Gelehrten für die Vorliebe entscheidend gewesen, mit welcher er später auf den Grenzgebieten zwischen Physik und Chemie thätig gewesen ist. Auch in den äusseren Bedingungen des materiellen Lebens zeigt sich um diese Zeit bereits der Anfang eines erfreulichen Umschwungs. Das reiche Kapital von Kenntnissen beginnt sich zu verzinsen. Literarische Arbeiten und praktische, im Interesse der Industrie ausgeführte Untersuchungen werfen eine kleine Rente ab, und mit Rührung vernehmen wir, dass sechs Guineen, die ersten, welche der noch immer hart bedrängte junge Mann einnimmt, in Form von Geschenken für Mutter und Schwester, nach Glasgow wandern.

In seine Vaterstadt zurückgekehrt, ist der junge Graham noch im-

mer fast ausschliesslich auf die unsichern Hilfsquellen angewiesen, welche Privatunterricht in Chemie und Mathematik zu gewähren vermögen. Allein schon beginnt sich die öffentliche Aufmerksamkeit den Arbeiten des jungen, rastlos thätigen Gelehrten zuzuwenden. Im Jahre 1829 sehen wir ihn das kleine Privatlaboratorium, welches er in Portland Street gegründet hatte, verlassen, um die bisher von Dr. Thomas Clark bekleidete Stelle eines chemischen Docenten an der *Mechanics Institution* von Glasgow einzunehmen, und schon im folgenden Jahre finden wir ihn als Professor der Chemie in dem Laboratorium der *Andersonian University* zu Glasgow in voller Wirksamkeit.

In dieser Stellung ist Graham sieben Jahre verblieben; sie gehören zu den wichtigsten seines Lebens. Hier waren die Bedingungen gegeben, um die grossen Experimental-Untersuchungen in Angriff zu nehmen, welche sich von diesem Augenblicke wie die Perlen einer Schnur an einander reihen. Hier fand sich Gelegenheit und Musse, die chemische Industrie in allen ihren Verzweigungen kennen zu lernen und jenen Schatz praktischer Erfahrungen zu sammeln, welchem in späteren Jahren eine so glückliche Verwerthung vorbehalten war; hier endlich entstanden in ihren ersten Umrissen die bewunderungswürdigen, allerdings erst einige Jahre später veröffentlichten „*Elements of Chemistry*“, aus denen die Mehrzahl der jüngeren Generation der Chemiker ihre ersten Einblicke in das Gebiet der chemischen Erscheinungen gewonnen hat.

Im Anfange des Jahres 1837 starb Edward Turner, Professor der Chemie an der nicht lange vorher neu errichteten *University of London*, gegenwärtig *University College* genannt. Unter den zahlreichen Bewerbern um den freigewordenen Lehrstuhl trägt Thomas Graham den Sieg davon und im Herbst desselben Jahres sehen wir ihn bereits nach der Weltstadt an der Themse übergesiedelt. Erst jetzt hat der ausgezeichnete junge Gelehrte den wahren Wirkungskreis gefunden. Sein Einfluss macht sich zunächst im Unterricht geltend; die wissbegierige Jugend strömt in die Vorlesungen, welche er in *University College* hält und in denen er die Grundzüge der chemischen Wissenschaft mit einer Schärfe und Klarheit entwickelt, welche bisher nicht erreicht worden waren. Diese Vorträge vermochten weder durch irgend welchen Aufwand von Beredsamkeit, noch auch durch Glätte oder Abrundung der Form zu fesseln, welche Graham nicht selten in einer Weise vernachlässigte, wie sie einem Andern kaum verziehen worden wäre; es war die wahrhaft philosophische Methode, welche die Zuhörer mit unwiderstehlicher Gewalt fortriss, dieselbe präzise Fassung der Gedanken, dieselbe logische Anordnung des Stoffes, mit einem Wort, derselbe ächt wissenschaftliche Geist, der uns auch heute noch aus seinen Elementen der Chemie entgegenweht. Dieses Werk, welches den Namen seines Verfassers alsbald in

alle Welttheile trug, ist den Mitgliedern der Chemischen Gesellschaft zu wohl bekannt, als dass es nöthig wäre, ihm eine Lobrede zu halten. Es genügt, auf die verschiedenen Auflagen hinzuweisen, in denen das Buch in England, auf die fleissigen Nachdrücke, in denen es in Amerika verbreitet wurde, auf die Uebersetzungen, welche in fast allen lebenden Sprachen erschienen sind. In unserem Vaterlande ist die treffliche Bearbeitung von Fr. Jul. Otto,^{*)} von dem Hause Friedrich Vieweg und Sohn auf das Sorgfältigste und Glänzendste ausgestattet, noch immer das am weitesten verbreitete und geschätzteste Lehrbuch, wie schon aus dem Umstande erhellt, dass fast alljährlich neue Auflagen des einen oder anderen Theiles desselben erscheinen, und dass Männer, wie Kopp, Buff, Zaminer, Kolbe und Fehling es nicht verschmäht haben, den späteren Bearbeitungen und Ergänzungen ihre Kräfte zu leihen. Freilich hat das Werk auf diese Weise seinen ursprünglichen Charakter wesentlich verändert. Unter dem Reichthume des mit grosser Sorgfalt alljährlich nachgetragenen Materials, welcher im Augenblick dem Werke seinen hohen Werth verleiht, konnte die ursprüngliche Einfachheit und Durchsichtigkeit nicht ganz unversehrt erhalten werden, und man muss sich in der That in den Anfang der vierziger Jahre zurückversetzen und die erste Auflage des Buches^{**)} in die Hand nehmen, um den mächtigen Eindruck zu bemessen, den das Werk bei seinem ersten Erscheinen hervorbrachte.

Mit allem Eifer den Pflichten seines Berufes lebend, unausgesetzt mit seinen literarischen Arbeiten und mehr noch mit der Fortsetzung seiner schönen Experimentaluntersuchungen beschäftigt, die nunmehr rasch aufeinander folgen, findet Graham gleichwohl noch Zeit und Kraft, um sich an den mannichfaltigsten, aus dem engeren Kreise seiner Interessen heraustretenden Untersuchungen zu betheiligen. Keine Frage der öffentlichen Gesundheitspflege, keine chemische Prinzipien involvirende Finanzfrage, in der man ihn nicht consultirt hätte, kein grosser Rechtsfall, in dem bedeutende chemisch-industrielle Interessen auf dem Spiel stehen, der nicht in einer oder der anderen Weise vor Graham's Forum gelangt wäre; keine irgend wie, nicht nur mit der Physik und Chemie, sondern auch mit den andern Naturwissenschaften in Verbindung stehende Gesellschaft, welche sich nicht seines Rathes oder seiner werkhätigen Förderung erfreut hätte. Schon kurz vor seiner Uebersiedelung nach London im Jahre 1836 war Graham Mitglied der *Royal Society* geworden; allein in der grossen, allen Zweigen der experimentalen Wissenschaft und selbst der Mathematik

^{*)} Graham - Otto's Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Vierte umgearbeitete Auflage. Braunschweig 1868.

^{**)} *Elements of Chemistry, including the applications of the Science in the Arts*, by Thomas Graham. London 1841.

gewidmeten Gesellschaft konnten die Sonderinteressen der einzelnen, sich mehr und mehr selbständig entfaltenden Zweige nicht mehr die eingehende Vertretung finden, welche ihr lebenskräftiger Aufschwung beanspruchte. Wie Colonien vom Mutterlande begannen sich zahlreiche Zweiggeseellschaften von der Muttergesellschaft loszulösen. Bei den Chemikern Londons machte sich damals ein Bedürfniss geltend, wie wir es in Berlin gefühlt haben, als wir vor zwei Jahren zusammentraten und frohen Muthes unseren schönen Verein begründeten. Am 23. Februar 1841 beschlossen die englischen Chemiker in einer im Saale der *Society of Arts* gehaltenen Versammlung die Stiftung der *Chemical Society of London* und am 30. März desselben Jahres constituirte sich die Gesellschaft, indem sie Graham zu ihrem ersten Präsidenten erwählte. Welchen Antheil an der Gründung und Ausbildung dieser Gesellschaft er genommen hat und wie viele der herrlichen Blüthen, welche dieselbe getrieben hat, aus dem Boden entsprossen sind, den seine unablässige Sorgfalt für den jungen Verein vorbereitet hatte, das muss Jeder erkennen, der Gelegenheit gehabt hat, die älteren Archive der *Chemical Society* zu durchblättern.

Ein paar Jahre später sehen wir Graham mit der Gründung einer zweiten wissenschaftlichen Gesellschaft beschäftigt. Aufgabe des im Jahre 1846 unter dem Namen *Cavendish Society* ins Leben tretenden Vereins ist, auf dem Wege der Association die Mittel für die Herausgabe, zumal Uebersetzung, von Werken zu beschaffen, welche sich durch ihren Umfang oder durch die Kostspieligkeit ihrer Illustrationen dem Bereiche der buchhändlerischen Speculation entziehen. Eine lange Reihe stattlicher Bücher, unter diesen die Uebersetzung von Gmelin's klassischem Werke, in nicht weniger als 17 Bänden, bezeichnet die Wirksamkeit dieser Gesellschaft, welche von dem ersten Augenblicke des Bestehens ihre Geschicke den Händen Graham's, als ständigen Präsidenten, anvertraut hatte.

Die Mitte der fünfziger Jahre brachte einen gewaltigen Umschwung in die bisher so einfachen Lebensbedingungen des rastlosen Forschers. Um diese Zeit (im Jahre 1854) legte Sir John Herschel seine Stelle als Münzmeister von England nieder und die öffentliche Stimme bezeichnete alsbald den gefeierten Chemiker von *University College* als den würdigen Nachfolger des berühmten Physikers. Graham, obwohl nur ungern aus den ihm lieb gewordenen Verhältnissen scheidend, konnte sich der wichtigen und ehrenvollen Aufgabe, welche die Regierung ihm stellte, nicht entziehen, liegt ja doch auch für den britischen Gelehrten ein unwiderstehlicher Zauber in dem Gedanken, die Stelle einzunehmen, an welcher so viele hervorragende Männer gewirkt haben, und welche immer, seit Sir Isaak Newton sie inne hatte, für eine Stätte des Ruhmes gegolten hat.

Es würde schwer sein, die grossartige Wirksamkeit, welche Graham in dem hohen, ihm anvertrauten Amte geübt hat, in engumgrenztem Rahmen zu verzeichnen. Der neue Münzmeister entwickelte eine Umsicht, eine Sachkenntniss, eine Thätigkeit, eine Energie, und, wo es nöthig war, eine unnachsichtige Strenge, die alle Welt, zumal aber einige Beamten der Münze in Erstaunen setzte. Solche Anforderungen waren bisher nicht gestellt, solche Controle nicht geübt worden; — den Neuerungskelüsten, den Umsturzplänen des gelehrten Münzmeisters, welche Manchen schier unerträglich schienen, musste mit allen Kräften entgegen gearbeitet werden. Der Verfasser dieser Skizze war damals selber mit einer amtlichen Stellung an der englischen Münze betraut, und ist auf diese Weise, wenn auch aus der Ferne, Zeuge der Kämpfe gewesen, welche Graham in seiner neuen Stellung zu bestehen hatte. Jahre verfliessen, ehe ein vollständiger Sieg über diese Schwierigkeiten errungen ist und Graham wieder die nöthige Musse findet, um zu seinen Lieblingsstudien zurückzukehren. Dieser lang ersehnte Zeitpunkt ist aber endlich auch gekommen, und nun folgt noch eine Reihe glücklicher Jahre in dem Leben des Mannes. Nicht ein Augenblick wird verloren; in der mit der Münze verbundenen amtlichen Wohnung des Münzmeisters, deren Prunkgemächer der einfache und allein stehende Mann niemals bezogen hat, ist schnell ein bequemes Laboratorium hergerichtet, in welchem die alten Arbeiten mit erneutem Eifer wieder aufgenommen werden. Einige der schönsten Forschungen Graham's gehören dieser Zeit an. Es ist die reine Liebe zur Wissenschaft, welcher sie entstammen. Graham braucht keinen Namen, keine Stellung mehr zu erwerben, sie sind längst sein unbestrittenes Eigenthum. Allein dieselbe Lust an der Naturbeobachtung, welche ihn in jüngeren Jahren die grössten Entbehrungen, die bittersten Schmerzen ohne Murren ertragen liess, sie beseelt ihn auch heute noch und wappnet ihn gegen neue Gefahren, welche seinen wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Glanze seiner amtlichen Stellung und aus dem Strudel socialer und officieller Beziehungen, nach welchem diese Stellung unvermeidlich hintreibt, zu erwachsen drohen.

In der Stellung an der Münze ist Graham bis zu seinem Tode geblieben, Zeit und Kräfte gleichmässig in die Ausübung der aufreibenden Pflichten seines Amtes und die nicht minder anstrengende Bearbeitung der schwierigen wissenschaftlichen Fragen theilend, deren Lösung er zur Aufgabe seines Lebens gemacht hatte. Nur wenige Stunden waren der Geselligkeit gewidmet, nur selten wurde diese unablässige Thätigkeit durch eine kleine Reise oder durch einen kurzen Aufenthalt auf dem Lande unterbrochen. Solchen Anstrengungen würde eine festere Gesundheit, als sie Graham besass, auf die Dauer nicht haben widerstehen können. Gegen Anfang August

findet ihn Gustav Magnus bereits leidend, aber immer noch ununterbrochen arbeitend. Sein Zustand verschlimmert sich und er sucht in der stärkenden Luft der Berge von Malvern Erholung. Am Schluss eines vierzehntägigen Ausflugs im Anfang September besucht er seinen alten lieben Freund Dr. Henry auf dessen Landsitz Haffield in Herefordshire. Von ihm hab' ich die letzten Nachrichten über Graham; er findet ihn wunderbar gekräftigt durch die Ruhe und durch die häufige Bewegung in freier Luft, und mit dem Plane ungehend, die Reise weiter nach der schottischen Heimath auszudehnen. Allein es war das letzte Aufflackern der verlöschenden Flamme. Schon nach wenigen Wochen hat die ruhmvolle Laufbahn Graham's ein Ziel gefunden. Der Tod ereilte ihn inmitten seiner rastlosen Beschäftigung mit den grossen Reformen, welche sich in nächster Zeit auf dem Gebiete des Münzwesens vollziehen werden, inmitten seiner wissenschaftlichen Thätigkeit, deren letzte Ergebnisse kaum zur Kenntniss der Welt gelangt sein dürften.

Graham's Forschungen auf dem Gebiete der Chemie und Physik umfassen einen Zeitraum von mehr als vierzig Jahren.

Sie erwarten nicht von mir, dass ich hier die zahlreichen Abhandlungen, welche er im Laufe dieser Zeit veröffentlicht hat, und welche in den *Transactions* der *Royal Society of Edinburgh*, vorzugsweise aber in den *Philosophical Transactions* und den *Proceedings* der *Royal Society of London*, den *Memoirs* und dem Journal der *Chemical Society* und endlich in dem *Philosophical Magazine* erschienen sind, auch nur dem Namen, um wie viel weniger dem Inhalte nach, aufführe. Ich will es mir aber nicht versagen, Sie an einigen der wichtigeren, wenn auch nur eilenden Fusses, vorüberzuführen.

Graham's erste Arbeiten gehen bis auf das Jahr 1826 zurück, in welchem wir den einundzwanzigjährigen Jüngling einen Aufsatz über die Absorption der Gase*) durch Flüssigkeiten veröffentlichen sehen. An diesen Aufsatz reißen sich Untersuchungen über Reibungswärme**), über die begrenzte Ausdehnung der Atmosphäre***), über Salpeterbildung†), über Ausnahmen der Regel, dass Salze in heissem Wasser löslicher sind als in kaltem††); über den Einfluss der Luft auf die Krystallisation der Salzlösungen†††).

Die erste grössere chemische Abhandlung Graham's findet sich in den *Transactions* der *Royal Society of Edinburgh* für 1831

*) *On the absorption of gases by liquids.* Annal. of Phil. XII. 69, 1826.

**) *On the heat of friction.* Loc. cit. sup. 260.

***) *On the finite extent of the atmosphere.* Phil. Mag. I. 107, 1827.

†) *On Longchamp's theory of Nitrification.* Loc. cit. sup. 172.

††) *On exceptions of the law that salts are more soluble in hot than in cold water.* Phil. Mag. II. 20, 1827.

†††) *On the influence of air in determining the crystallisation of saline solutions.* Phil. Mag. IV. 215, 1828.

und muss daher wohl als die Erstlingsfrucht seiner Arbeit in dem Laboratorium der *Andersonian University* in Glasgow gelten. Sie betrifft die Bildung chemischer Verbindungen gewisser Salze mit Alkohol*), ähnlich denjenigen, welche sie mit Wasser erzeugen. Aus diesen Versuchen tritt uns zum ersten Male die Auffassung der Analogie des Alkohols mit dem Wasser entgegen, welche zu einem so wichtigen Artikel in dem Glaubensbekenntnisse der modernen Chemie geworden ist. Ob wohl Graham bei seiner Arbeit den grossen Einfluss geahnt hat, welchen die weitere Entwicklung dieser Auffassung in den Händen seines Nachfolgers in *University College*, Prof. Williamson's, ein paar Jahrzehnte später auf den Fortschritt der chemischen Wissenschaft ausüben sollte?

Eine der schönsten Arbeiten Graham's und welche den Namen ihres Verfassers alsbald in die weitesten Kreise trug, seine klassische Untersuchung der Phosphorsäuren, erschien im Jahre 1833**). Es ist im Augenblick nicht mehr ganz leicht, den vollen Werth dieser Arbeit zu würdigen. Die Ansichten, welche Graham in seiner Untersuchung über die verschiedenen Phosphorsäuren entwickelt, sind diejenigen, welche wir mit unsern ersten chemischen Studien in uns aufgenommen haben und an welche sich die gegenwärtigen Anschauungen von der Natur der Säuren und Salze zum grossen Theile anlehnen; sie sind so einfach, dass wir uns kaum vorstellen, wie man jemals anderer Ansicht gewesen sein könne. Allein man muss sich in die Zeit zurückversetzen, in welcher Graham arbeitete. Eine Reihe der widersprechendsten Beobachtungen über das chemische Verhalten der Phosphorsäure lag vor, und die Chemiker waren unfähig in der Phosphorsäure selbst durch die Analyse eine Verschiedenheit zu erkennen. Jede neue Erfahrung über diese Säure und ihre Salze, welche in den Archiven der Wissenschaft niedergelegt wurde, schien die Verwirrung eher zu steigern, als zu vermindern. Da kamen die Versuche Graham's und lösten mit einem Male den gordischen Knoten. Wir sehen dasselbe Oxyd des Phosphors mit drei verschiedenen Proportionen Wasser zu drei in ihrer Zusammensetzung völlig verschiedenen Säuren zusammentreten. Der Dreiklang: Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure schlägt zum ersten Mal an unser Ohr und die Träger dieser theilweise schon früher gebrauchten Namen werden die Prototypen der grossen Gruppen, denen wir noch heute die Säuren und mit den Säuren die Salze unterordnen. Es ist als ob ein Schleier vor den Augen der Chemiker hinweggenommen würde; Erscheinungen, deren Räthselhaftigkeit jedem

*) *On the formation of alcohols, definite compounds of salts and alcohol, analogous to the hydrates.* R. Soc. Edinb. Trans. XI. pag. 175. 1831.

***) *Researches on the arseniates, phosphates and modifications of phosphoric acid.* Phil. Trans. 1833. P. II. p. 258.

Versuche - der Erklärung gespottet hatte, wie die im Augenblick jedem Schüler verständliche Erfahrung, dass sich bei der Vermischung von **neutralem Silbernitrat** mit **alkalischem Natriumphosphat** eine saure Flüssigkeit bildet, sind einfache und naturnothwendige Folgerungen der **neuen Theorie** der Phosphorsäuren. In den Auffassungen Graham's glaubt man bereits den Keim der erst später zur Geltung gekommenen Ansicht zu erkennen, dass die Säuren nichts Anderes als Salze sind, in denen der Wasserstoff als Metall fungirt; wir stehen am Vorabende der Wiedererweckung der Theorie der Wasserstoffsäuren.

Die Untersuchung über die Phosphorsäuren wird für alle Zeiten eine Musterarbeit bleiben, deren Studium im Original den jüngeren Gliedern der Gesellschaft nicht warm genug empfohlen werden kann. Allein auch wir Aelteren kehren von Zeit zu Zeit mit neuer Lust zu dieser herrlichen Schöpfung zurück, un schlüssig, ob wir der Einfachheit der Versuche oder der logischen Interpretation derselben, eine grössere Bewunderung schenken sollen. Seltsam auch muthet den heutigen Leser die Wahrnehmung an, dass sich Graham damals noch derselben Notation bedient, welche viele Jahre verlassen werden sollte, um allerdings in etwas veränderter Bedeutung, von der heutigen Chemie wieder aufgenommen zu werden.

Von den andern aus dieser Zeit stammenden Arbeiten will ich nur noch der schönen Untersuchungen über den Phosphorwasserstoff*) und über die Constitution der oxalsauren, salpetersauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze und der Chloride**) erwähnen. In ersterer weist Graham nach, dass die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases, dessen gleiche Zusammensetzung mit dem nicht selbstentzündlichen Gase von Heinrich Rose bereits nachgewiesen worden war, von der Gegenwart einer anderen Verbindung abhängig ist und dass man das Gas seiner Selbstentzündlichkeit berauben und ihm dieselbe wieder erstatten kann, Erfahrungen, welche später in den bemerkenswerthen Untersuchungen Paul Thénard's über den flüssigen Phosphorwasserstoff ihre unzweideutige Bestätigung gefunden haben. In der Arbeit über die Salze werden frühere Beobachtungen von Graham, zumal über die phosphorsauren Salze und die schwefelsauren Salze der Magnesiareihe weiter ausgeführt und namentlich sehr genaue Bestimmungen des Krystallwassergehaltes einer beträchtlichen Anzahl von Salzen gegeben; ein grosser Theil des Materials für das Bild dieser wichtigen Gruppen von Salzen, wie wir es heute besitzen, ist in dieser wichtigen Untersuchung niedergelegt.

*) *On phosphuretted hydrogen.* R. Soc. Edinb. Trans. XIII. 88, 1836.

**) *Inquiries respecting the constitution of salts, of oxalates, nitrates, phosphates, sulphates and chlorides.* Phil. Trans. 47. 1836.

Die vierziger Jahre bringen eine Reihe kleinerer Arbeiten, welche diese flüchtige Skizze kaum mehr als dem Namen nach aufführen darf. Abhandlungen über die Constitution der schwefelsauren Salze im Lichte neuerer thermometrischer Forschungen*) und über die Darstellung des chlorsauren Kalis,**) Versuche über Verbindungswärme,***) Aufsätze über die Verwerthung der Kalkrückstände der Gasfabriken,***) über die Zusammensetzung der schlagenden Wetter in den Kohlengruben von Newcastle,†) über ein neues eudiometrisches Verfahren,††) endlich die etwas später erschienenen Versuche über Aetherbildung†††) zeigen, nach wie mannichfaltigen Richtungen hin seine Forschungen sich erstreckten.

Die umfassendsten Arbeiten Graham's und diejenigen, in denen sich das eigenartige Genie dieses Forschers, die Grossartigkeit seiner Naturanschauung, die eiserne Logik seiner Methode und die zähe, vor keiner Schwierigkeit zurückschreckende Ausdauer mit besonderer Klarheit spiegelt, bewegen sich auf dem Gebiete der Molecular-Chemie. In der langen Reihe der während mehr als dreissig Jahre fortgesetzten Experimentaluntersuchungen auf diesem Felde, deren jede die naturwüchsige Frucht der vorhergehenden ist, hat sich Graham ein Denkmal gesetzt, auf dem sein Name von den spätesten Enkelgeschlechtern mit Bewunderung gelesen werden wird. Die Erscheinungen der Diffusion der Gase und der tropfbaren Flüssigkeiten, welche zum grossen Theil den Gegenstand dieser Untersuchungen ausmachen, gehören zwar nicht zu denen, die durch Glanz überraschen, durch Mannichfaltigkeit fesseln. Allein die ungeheure Wichtigkeit dieses Gebietes der experimentalen Wissenschaft leuchtet ein, wenn man sich erinnert, dass es keinen sogenannten Lebensprocess giebt, der nicht in letzter Instanz auf chemische Prozesse zurückgeführt wird; dass auf allen Punkten des belebten Thier- und Pflanzenleibes unaufhörlich mehr oder minder intensive chemische Actionen ablaufen; dass aber die Bedingung für die Möglichkeit der Fortdauer dieser Actionen d. h. des Lebens selber, die Zu- und Abfuhr von Material ist, und dass diese Zu- und Abfuhr, abgesehen von dem durch Muskeln und Flimmerbewegung vermittelten Massentransport, durch die Diffusion

*) *On the constitution of sulphates as illustrated by late thermometrical researches.* Chem. Soc. Mem. I. 82, 1848.

***) *On the preparation of chlorate of potash.* Chem. Soc. Mem. I. 5, 1848.

***) *Experiments on heat disengaged in combination.* Chem. Soc. Mem. II. 51, 1845.

****) *On the useful application of the refuse lime of Gasworks.* Chem. Soc. Mem. II. 357, 1845.

†) *On the composition of the fire-damp of the Newcastle coal mines.* Chem. Soc. Mem. III. 5, 1848.

††) *On a new eudiometric process.* Chem. Soc. Mem. III. 46, 1848.

†††) *Observations on etherification.* Chem. Soc. Qu. J. III. 24, 1851.

geschichte. So stösst die Physiologie der Pflanzen und Thiere, wo sie weit genug vorgeschritten ist, immer auf Diffusionsvorgänge, hinter denen nur noch die Prozesse im Innern der Gewebestheile liegen, und stets an solchen Punkten begegnet sie den bedeutsamen Spuren, welche Graham auf seinen bahnbrechenden Streifzügen in diesem Gebiete hinterlassen hat. Wenn es dereinst eine wahre, die Molecularvorgänge in den belebten Wesen erschöpfende physiologische Physik und Chemie geben wird, wird Graham's Name darin überall als der eines ersten Pioniers erhalten bleiben.

Den Reigen hierher gehöriger Arbeiten eröffnet schon im Jahre 1836 die berühmte Abhandlung über die Diffusion der Gase.*) An eine isolirte Erfahrung Doebereiner's anknüpfend, welcher beobachtet hatte, dass sich in einem mit Wasserstoff gefüllten gesprungenen Cylinder, der in der Wasserwanne umgestülpt war, das Niveau der Flüssigkeit über den äussern Wasserspiegel erhob, untersucht Graham die Geschwindigkeit, mit welcher Wasserstoff und Sauerstoff durch eine feine Oeffnung in dünner Wand in den leeren Raum einströmen (Effusion) und ebenso die Geschwindigkeit, mit der beide Gase beim Durchgang durch eine poröse Wand sich mischen (Diffusion). Beide Versuchsreihen führen ihn zu demselben Gesetze. Unter gleichen physikalischen Bedingungen bewegt sich der Wasserstoff nahezu 4mal so schnell, als der $4 \times 4 = 16$ mal so schwere Sauerstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit beider Gase steht also in dem umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln ihrer Volumgewichte, und da die Volumgewichte den Moleculargewichten proportional sind, auch der Moleculargewichte, und wir sehen mithin, wie dem Wasserstoffmolecul eine vierfach grössere Bewegung angehört, als dem gleichgrossen, aber 16mal schwerern Sauerstoffmolecul. Was hier zunächst für den Wasserstoff und Sauerstoff als gültig erkannt wird, findet auch bei anderen Gasen eine Bestätigung.

Ein ebenso schöner als einfacher Apparat, dessen sich Graham bei diesen Versuchen bediente, wird noch heute in chemischen Vorlesungen allgemein gebraucht, und wir begegnen daher dem Namen des grossen britischen Forschers ganz eigentlich auf der Schwelle der Wissenschaft, wenn wir beim Studium der Bewegungserscheinungen der Gase das Wasser der pneumatischen Wanne in der mit Wasserstoff gefüllten Graham'schen Diffusionsröhre emporsteigen sehen.

Mit den Versuchen über die Effusion und Diffusion der Gase steht eine andere, jedoch erst viel spätere Untersuchung**) Graham's über das Ausströmen der Gase durch längere oder kürzere Capillar-

*) *On the law of diffusion of gases.* R. Soc. Edinb. Trans. XII. 222, 1834.

**) *On the motion of gases, their effusion and transpiration.* Phil. Trans. II. 349, 1849.

röhren (Transpiration oder Transfusion) in engster Beziehung. Nur aus ganz kurzen Röhren strömen die Gase nach dem für die Effusion und Diffusion ermittelten Gesetze der Abhängigkeit von ihren Dichtigkeiten; je länger die Röhre, um so mehr wird die Erscheinung durch den Widerstand der Röhrenwand getrübt, und erst wenn die Röhrenlänge eine gewisse Grenze erreicht hat, wird wiederum ein constantes Verhältniss zwischen den Stromgeschwindigkeiten verschiedener Gase beobachtet. Unter diesen Bedingungen stehen die Strömungsgeschwindigkeiten derselben (ihre Transpirabilität) in einem bestimmten unabänderlichen, von der Natur der Gase abhängigen Verhältnisse; der Widerstand der Capillarröhre gegen den Durchgang des Gases zeigt sich der Länge der Röhre proportional. Die Stromgeschwindigkeit endlich desselben Gases hängt direct von der Dichtigkeit ab, ganz einerlei, ob die Zunahme oder Abnahme derselben durch Compression oder Dilatation, durch Abkühlung oder Erwärmung bedingt ist. Bekanntlich stützen sich neuere und wichtige Arbeiten von O. E. Meyer*) über die Reibungscoëfficienten für die verschiedenen Gase, von L. Meyer**) über die Molecularvolumina verschiedener Körper auf die Graham'schen Versuche über die Transpiration der Gase.

Die Erfahrungen, welche Graham über die Bewegungserscheinungen gasförmiger Molecule erworben hat, veranlassen ihn naturgemäss, auch die Bewegung flüssiger Molecule mit in den Kreis seiner Forschung zu ziehen. Sein Interesse wendet sich zunächst der Ermittlung der Gesetze zu, nach denen sich ein löslicher Körper bei seiner Lösung im Lösungsmittel verbreitet, und er studirt zu dem Ende den Uebergang bereits gelöster Körper aus der ursprünglich zur Lösung angewendeten Flüssigkeit in weitere Mengen dieser Flüssigkeit. Die ersten Ergebnisse der Untersuchung dieser Erscheinungen, welche Graham unter der Bezeichnung „Diffusion der Flüssigkeiten“ zusammenfasst, sind in mehreren grossen, im Jahre 1850 und 51 veröffentlichten Abhandlungen***) niedergelegt. Diese Untersuchung fördert alsbald eine ganze Reihe von Thatsachen zu Tage. Auch hier wiederum ist es die Einfachheit der Methode und die beispiellose Geduld in der Ausführung der zahllosen Versuche, welche unsere Bewunderung beansprucht.

Eine mit der Lösung des zu untersuchenden Salzes gefüllte Flasche, die Lösungsflasche (*solution bottle*), steht in einem grösseren, mit reinem Wasser gefüllten Gefässe, dem Wassergefäss (*water jar*); beide zusammen bilden die Diffusionszelle (*diffusion cell*). Die in einer

*) Fogg. Ann. CXXVII. 253.

**) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V., 129.

***) *On the diffusion of liquids*. Phil. Trans. 1850, 1 u. 805 und 1851, 483. Die Arbeit war auch Gegenstand der am 20. Dec. 1849 gehaltenen *Bakerian Lecture*. Lond. R. Soc. Proc. V. 897.

gegebenen Zeit in die äussere Wasseratmosphäre übergetretene (diffundirte) Salzmenge, das Diffusionsproduct (*diffusion product*), wird durch Abdampfen bestimmt.

Die auf diese Weise gewonnenen Resultate sind ebenso wichtig, wie mannigfaltig. Beim Kochsalz zeigt sich zunächst, wie das Diffusionsvermögen, die Diffusibilität, der Concentration der Lösungen proportional ist, wie es mit der Temperatur wächst. Bei der Ermittlung der Diffusibilität einer grösseren Anzahl von Substanzen ergibt sich eine Verschiedenheit, die nicht grösser gedacht werden kann. Unter im Uebrigen ganz gleichen Bedingungen diffundiren 69 Theile Schwefelsäure, 58 Kochsalz, etwa 27 Magnesiumsulfat, 26 Zucker, 13 Gummi arabicum, 3 Eiweiss. Viele isomorphe Substanzen, Kalium- und Ammoniumchlorid, Kalium- und Ammoniumnitrat, Magnesium- und Zinksulfat sind äquidiffusiv. Werden zwei Salze von ungleichem Diffusionsvermögen in der Diffusionszelle gemischt, so diffundiren sie unabhängig von einander nach ihrer individuellen Diffusibilität. Graham's dem Practischer stets zugewendeter Sinn erkennt alsbald in diesem Verhalten eine neue Methode der partialen Scheidung, derjenigen zu vergleichen, welche wir bei Körpern von ungleichem Siedepunkt durch Destillation bewirken. Er zeigt, dass sich die Chloride von den Sulphaten und Carbonaten, dass sich die Kaliumsalze von den Natriumsalzen, dass sich die letztern von den Magnesiumsalzen bis zu einem gewissen Grade abdiffundiren lassen. Und nicht nur mechanische Mischungen können auf diese Weise getrennt werden; wirkliche chemische Verbindungen sehen wir, wie bei der Destillation, so bei der Diffusion auseinander fallen. Aus dem Alaun diffundirt der diffusibelere nähere Bestandtheil, das Kaliumsulfat, von dem weniger diffusibelen Aluminiumsulfate ab, und selbst bei dem Kaliumsulfat wird das durch die Lösung in viel Wasser bewirkte theilweise Zerfallen in Kaliumhydrat und Schwefelsäure durch die Diffusion zur Anschauung gebracht.

Graham's Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten werden von den Chemikern, Physikern und Physiologen mit dem lebhaftesten Interesse aufgenommen. Sie geben alsbald Veranlassung, dass man sich dem Studium der Molecularerscheinungen mit erneueter Eifer widmet. Auf den verschiedensten Gebieten sucht man die neuermittelten Thatsachen zu verwerthen und kommt in manchen Fällen zu ganz unerwarteten Resultaten. So gelingt es Drevermann*) krystallisirte künstliche Mineralien, Rothbleierz, Weissbleierz, Kalkspath u. s. w. zu erhalten, indem er die beiden Verbindungen, durch deren gegenseitige Einwirkung das gesuchte Mineral entstehen soll, durch Diffusion sich langsam mischen lässt.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXIX, 11.

An Graham's Arbeiten über die Diffusion der Flüssigkeiten reihen sich zahlreiche Versuche zur Erklärung der osmotischen Erscheinungen.*) Der Gedanke lag nahe, einen Zusammenhang zu vermuthen zwischen diesen Erscheinungen und dem Diffusionsvermögen der in Lösung befindlichen Substanzen. Die Diffusibilität, konnte sie nicht schliesslich die Ursache der osmotischen Wirkungen sein? Graham's Untersuchungen verneinen diese Annahme. In zwei grossen Versuchsreihen, angestellt mit Osmometern, in denen einerseits eine poröse Thonzelle, andererseits eine thierische Membran das Diaphragma bildet, findet er, dass die osmotische Erhebung der Flüssigkeit unwesentlich ist bei allen neutralen organischen Substanzen, wie Zucker, Gerbstoff, Alkohol, Harnstoff, ebenso bei der grossen Mehrzahl der neutralen Salze der Alkalimetalle und Erdmetalle, dass sie wächst bei Citronensäure, Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, dass sie sich endlich am stärksten zeigt, wenn Schwefelsäure und Phosphorsäure oder stark saure und stark basische Salze sich im Osmometer befinden. Stets sind es die kräftigsten chemischen Agentien, unter deren Einfluss die Erscheinung in ihrer vollen Intensität hervortritt und unter allen Umständen wird die Substanz des Diaphragmas stark angegriffen. Graham ist geneigt, in der chemischen Einwirkung der dem Versuche unterworfenen Körper auf die Materie der Scheidewand die *vis motrix* der osmotischen Wirkungen zu erblicken.

Neben den hier aufgeführten rein wissenschaftlichen Untersuchungen läuft eine lange Reihe dem Gebiete der angewandten Chemie angehörender Arbeiten her, von denen viele ein bleibendes Interesse beanspruchen. Manche dieser Arbeiten sind mit anderen Chemikern gemeinschaftlich unternommen worden, und es hat namentlich der Verfasser dieser Skizze das Glück gehabt, sich unter Graham's Aegide auf diesem Felde seine Sporen zu verdienen.

Im Anfang der fünfziger Jahre ist das öffentliche Interesse lebhaft der Frage zugewendet, auf welche Weise die Metropole mit einer neuen Zufuhr von Wasser zu versorgen sei. Die heftigsten Anklagen erheben sich gegen die bestehenden Wassercompagnieen und die verschiedensten Vorschläge machen sich geltend. Graham wird von der Regierung zur Berichterstattung aufgefordert**).

Fast um dieselbe Zeit ist ganz England von der furchtbaren Katastrophe erschüttert, welche sich in dem Golf von Biscaya zugetragen hat. Der prachtvolle neue Dampfer „Die Amazone“ ist wenige Stunden, nachdem er die englische Küste verlassen hat, ein

*) *On osmotic force.* Phil. Trans. 1854, 177. Die Arbeit war auch Gegenstand der am 15. Juni 1854 gehaltenen *Bakerian Lecture.* London, R. Soc. Proc. VII. 83.

***) *Chemical Report on the supply of water to the metropolis by Graham, Miller and Hofmann.* Chem. Soc. Qu. J. IV. 375. 1852.

Raub der Flammen geworden. Ein Gefühl der Unsicherheit beschleicht die seefahrende Nation; man verlangt gebieterisch eine eingehende Untersuchung der Ursachen, welche dieses entsetzliche Ereigniss veranlasst haben können. Wiederum ist es Graham, der von den Lords des Handelscommittees im Staatsrathe mit der chemischen Untersuchung der Frage betraut wird*).

Ein Pariser Professor hat die Unvorsichtigkeit, seinen Zuhörern die geistreiche Mittheilung zu machen, dass man sich in England des Strychnins bediene, um dem Pale Ale eine angenehme Bitterkeit zu verleihen. Schnell macht die Sensationsnachricht die Runde durch die Presse. Ein panischer Schrecken bemächtigt sich des aletrinkenden Volkes und die Bierkönige von Burton zittern auf ihren Thronen. In solcher Noth werden die Chemiker befragt und erst nachdem Graham gesprochen hat, ebnet sich die hochgehende Woge nationaler Entrüstung.**)

Seit langer Zeit hadern die Brauer mit der Steuerbehörde ob des Tarifs, nach dem ihnen die Malzsteuer für das exportirte Bier vergütet wird und ob des Principes, nach dem man die bei dem Brau verwendete Menge Malz bestimmt. Ein unter Graham's Auspicien abgefasster Bericht löst die Frage zur Befriedigung beider Theile***).

In gewissen Zweigen der Gewerthätigkeit wird der Nachtheil lebhaft empfunden, welcher den Fabrikanten durch die colossale Besteuerung des Alkohols erwächst. Die chemische Industrie zumal leidet unter diesem Druck, und selbst der wissenschaftlichen Forschung stellen sich Hindernisse in den Weg, die in anderen Ländern nicht existiren. Von allen Seiten wird für Beseitigung dieses Uebelstandes agitirt. Auf Veranlassung der höchsten Steuerbehörde des Landes (*Inland Revenue*) tritt unter dem Vorsitze Graham's eine chemische Commission zusammen, aus deren Händen Industrie und Wissenschaft den methylirten Spiritus (*methylated spirit*) mit Dank entgegennehmen †).

Die englische Gewohnheit, den Kaffee für den Hausbedarf gemahlen zu beschaffen, öffnet der Verfälschung dieses wichtigen Genussmittels Thor und Thüre. Im Jahre 1857 hat die Verfälschung

*) *Chemical Report on the cause of the fire in the „Amazon“*. Chem. Soc. Qu. B. V. 34. 1853.

***) *Report upon the alleged adulteration of Pale Ale by Strychnine by Graham and Hofmann*. Loc. cit. sup. 172. 1853.

****) *Report upon „Original Gravities“ by Graham, Hofmann and Redwood*. Loc. cit. sup. V. 229. 1853.

†) *Report on the supply of spirit of wine, free from duty, for use in the arts and manufactures, addressed to the Chairman of Inland Revenue by Graham, Hofmann and Redwood*. Loc. cit. sup. VIII. 120. 1856.

des Kaffees eine solche Höhe erreicht, dass man auch zur Abhilfe dieser Noth die Rathschläge Graham's einholt*).

In den fünfziger Jahren hat sich die Zahl der Todesfälle durch Feuer in schreckenerregender Weise gesteigert. In den Jahren 1852 bis 1856 sind in den Civilregistern von England und Wales nicht weniger als 9998 Todesfälle durch Verbrennen aufgeführt, von denen 2182 der Entzündung von Kleidungsstücken zugeschrieben werden. Diese unerträglichen Zustände erregen die lebhafteste Theilnahme der Königin und des Prinzen. Auch diesmal wieder wird Graham zum Berichte aufgefordert. Er betraut mit der Abfassung desselben zwei junge deutsche Chemiker, die H. H. Fr. Versmann und Alph. Oppenheim, die sich dieser Aufgabe mit erwünschtem Erfolge unterziehen**).

Mit der im Jahre 1852 veröffentlichten Arbeit über Osmose ist Graham's wissenschaftliche Thätigkeit zu einem zeitweiligen Abschluss gekommen. Die nächste Zeit ist ausschliesslich den grossen Anforderungen des wichtigen, seinen Schultern neuaufgebürdeten Amtes gewidmet. Jahre verstreichen, ehe es ihm vergönnt ist, seine Lieblingsstudien wieder aufzunehmen.

Erst im Jahre 1861 tritt Graham mit neuen Forschungen an die Oeffentlichkeit. Sie betreffen zunächst die Beziehung zwischen der Transpiration der Flüssigkeiten, d. h. dem durch Druck bedingten Durchgang derselben durch Capillarröhren und der chemischen Zusammensetzung derselben.***)

An die Erfahrung Poiseuille's anknüpfend, dass von allen Verbindungen des Alkohols mit Wasser das Hydrat $C_2H_6O + 3H_2O$, bei dessen Bildung die stärkste Verdichtung beobachtet wird, am langsamsten transpirirt, hat Graham die Transpirationszeit einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten bestimmt. Bei der Salpetersäure ist es die Flüssigkeit $2HNO_3 + 3H_2O$, welche man früher wohl als das constante Hydrat bezeichnete, bei der Schwefelsäure das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$, bei der Essigsäure das Hydrat $C_2H_4O_2 + H_2O$, für welche die Transpirationszeit ein Maximum ist. Weniger charakteristisch sind die bei der Ameisensäure und Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Resultate. Dagegen findet Graham Poiseuille's Beobachtung über den Aethylalkohol vollkommen bestätigt; auch bei dem Methylalkohol wird das Maximum der Transpirationszeit für das Hydrat $CH_4O + 3H_2O$ gefunden. Bei der Erforschung der Transpirationszeit homologer Verbindungen, homologer Alkohole, homologer

*) *Chemical Report on the mode of detecting vegetable substances mixed with coffee for the purpose of adulteration by Graham, Stenhouse and Campbell.* Chem. Soc. Qu. 3. IX. 33. 1857.

***) *On the Comparative Value of certain salts for rendering Fabrics Non-inflammable by Fred. Versmann and Alph. Oppenheim.* London, Trübner and Co. 1859.

***) *On the transpiration of liquids.* Phil. Trans. 1861, 373.

Aether z. B., wächst die Transpirationszeit mit dem Steigen des Siedepunktes, und Graham neigt zu der Ansicht, dass sich auch auf Transpirationsbeobachtungen hin die Körper in ähnlichen Reihen werden ordnen lassen, wie sie von H. Kopp aus der Beobachtung der Siedepunkte und anderer physikalischer Eigenschaften bereits abgeleitet worden sind.

Auch die Versuche über die Diffusion der Flüssigkeiten sind mit neuer Lust wieder aufgenommen worden. Eine umfassende, ebenfalls im Jahre 1861 veröffentlichte Arbeit zeigt, dass die schöpferische Kraft Graham's nicht erlahmt ist. Die Ergebnisse der früheren Untersuchungen hatten bereits angedeutet, dass sich die Diffusion im Dienste der Analyse werde verwerthen lassen. Jetzt galt es, diesen Andeutungen zu folgen und die noch immer vereinzelt Beobachtungen zu einer Methode allgemeinerer Anwendbarkeit zu verarbeiten. In diesem Sinne ermittelt Graham die relativen Zeiten, in denen gleiche Mengen verschiedener Substanzen diffundiren. Die Zeit, welche eine gegebene Menge Chlorwasserstoffsäure zur Diffusion bedarf, = 1 gesetzt, braucht unter im Uebrigen ganz gleichen Bedingungen dieselbe Menge Kochsalz die $2\frac{1}{2}$ fache Zeit, Rohrzucker und Magnesiumsulfat die 7fache, Albumin die 39fache und endlich Caramel die 38fache Zeit. Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Diffusion, allein diese Beschleunigung ist für verschiedene Substanzen eine ungleiche und deshalb wird es für je zwei Körper Eine Temperatur geben, bei welcher die partiale Scheidung durch Diffusion am leichtesten gelingt.

Bei den bisherigen Versuchen waren die Körper in reines Wasser diffundirt, jetzt treten an die Stelle des Wassers Lösungen von Gelose (durch Auskochen der Seepflanze *Gelidium corneum* erhaltene Gallerte) und es ergibt sich das bemerkenswerthe Resultat, dass die Salze, das Kochsalz z. B., in eine Lösung von Gelose ganz in derselben Weise, also mit derselben Geschwindigkeit diffundiren, wie in reines Wasser. Ganz ähnlich verhalten sich Stärkemehlgallerte, coagulirtes Eiweiss, thierischer Schleim und gewisse Membrane. Befindet sich auf der Salzlösung eine Lage dieser Substanzen und ist darüber reines Wasser geschichtet, so erfolgt die Diffusion fast gerade so, als ob sich Salzlösung und Wasser direct berühren. Von ganz besonderem Nutzen für derartige Versuche erweist sich das schon einige Jahre früher bekannt gewordene, durch Schwefelsäure modificirte Papier, das sogenannte Pergamentpapier, welches durch die Bemühungen Warren De La Rue's bereits Gegenstand einer grossartigen Fabrikation geworden ist. Substanzen von hohem Diffusionsvermögen passiren ein Diaphragma von Pergamentpapier mit fast ungeschmälerter Geschwindigkeit, während Körpern von geringer Diffusibilität der Durchgang fast vollkommen verwehrt ist. Mit dieser Beobachtung ist die neue Scheidungs-

methode, welche Graham mit dem Namen Dialyse bezeichnet; und der Apparat, welcher zu ihrer Ausführung dient, alsbald zur Vollendung gediehen. Ein weiter Cylinder ist an seinem unteren Ende mit Pergamentpapier überbunden. Dieser Cylinder, der Dialysator, in dem das durch Diffusion zu trennende, das zu dialysirende Gemenge den Pergamentpapierboden bis zur Höhe von 20 bis 25 Millimeter bedeckt, ist in ein grösseres Wassergefäss, welches etwa das 10fache Volum Wasser enthält, in der Weise eingesetzt, dass sich Flüssigkeitsspiegel im inneren und äusseren Gefässe im Niveau befinden. Welche Resultate mit diesem einfachen Apparat zu erhalten sind, ergibt sich aus der Vergleichung der Quantitäten verschiedener Körper, welche nach Graham's Versuchen unter denselben Bedingungen durch den Pergamentpapierdialysator hindurchgehen: Gummi arabicum 1, Caramel 1.2, Gerbsäure 7.5, Rohrzucker 52, Traubenzucker 67, Mandit 87, Alkohol 120, Kochsalz 250.

Neue umfassende Versuche über die Diffusion einer grossen Anzahl allen Gebieten der Chemie angehörender Substanzen lassen Graham zwei ihrer molecularen Construction nach absolut verschiedene Formen der Materie erkennen. Im Sinne dieser Auffassung ordnen sich die Körper nach ihrem Diffusionsvermögen in zwei grosse Gruppen, zwischen denen allerdings keine scharfe Grenze gezogen werden kann. Der ersten Gruppe gehören die durch ihr Diffusionsvermögen ausgezeichneten Substanzen an: die Mineralsäuren und die organischen Säuren, sowie die Mehrzahl ihrer Salze, viele krystallisirte organische Verbindungen, die verschiedenen Zuckerarten, Alkohol u. s. w. Graham bezeichnet diese Körper, da sie zumeist krystallinisch sind, als die Gruppe der Krystalloide. Die zweite Gruppe umfasst die Körper von geringer Diffusibilität; ihre Glieder — Kieselsäurehydrat, die Hydrate der Thonerde und ähnlicher Metalloxyde, Stärke, Dextrin, Gummi, Albumin, Leim — haben alle eine gallertartige Beschaffenheit und Graham bezeichnet sie als die Gruppe der Colloide. Viele Körper existiren in beiden Gruppen.

In der Dialyse besitzen wir ein unschätzbare Mittel, die Krystalloide von den Colloiden zu trennen.

Der Verfasser dieser Skizze muss es sich versagen, von den höchst merkwürdigen Anwendungen, welche Graham von der dialytischen Methode gemacht hat, mehr als einige der wichtigeren in der Erinnerung der Versammlung aufzufrischen.

Aus dem Harn gehen die Krystalloide so rein und vollständig durch das Diaphragma des Dialysators, dass die Flüssigkeit im Wassergefäss beim Abdampfen eine weisse Krystallmasse liefert, aus der Alkohol chemisch reinen Harnstoff auszieht.

Ein Gemenge von Rohrzucker und Gummi, in dem letzteres so stark vorwaltet, dass die Flüssigkeit alle Krystallisationsfähigkeit ver-

loren hat, giebt bei der Dialyse eine reine, alsbald krystallisirende Zuckerlösung.

Die Zuckerindustrie hat nicht ermangelt, die Diffusionserscheinungen für ihre Zwecke zu verwerthen. In den Runkelrübenzuckerfabriken zumal sind Reinigungsprocesse, die sich auf die Beobachtungen von Graham stützen, ganz allgemein in Aufnahme gekommen.

Aus, mit arseniger Säure oder mit Strychnin vergiftetem Speisebrei scheidet sich bei der Diffusion die arsenige Säure, das Strychnin, nahezu im Zustande der Reinheit ab, so dass sie ohne weiteres durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt werden können.

Eine Auflösung von Natriumsilicat mit einem Ueberschusse von Salzsäure auf den Dialysator gebracht, lässt im Laufe einiger Tage alles Kochsalz und alle Salzsäure in das Wasser diffundiren; die Flüssigkeit, welche auf dem Diaphragma zurückbleibt, ist eine Lösung von Kieselsäure in reinem Wasser, die sich, ohne zu gelatiniren, erhitzen und bis zu einer Concentration von 14 p. C. wasserfreier Säure abdampfen lässt. Durch Dialyse einer Lösung von basischem Aluminiumchlorid erhält Graham eine Lösung von reiner Thonerde in Wasser. In ähnlicher Weise werden später*) auf dialytischem Wege aus einer Mischung von Natrium-Stannat, -Titanat, -Wolframat oder Molybdat mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, lösliche Modificationen der Zinnsäure, der Titansäure, der Säuren des Wolframs und des Molybdäns erhalten. Selbst eine lösliche Modifikation des Eisenoxyds gelingt es Graham darzustellen, obwohl die letzten Spuren Säure nur schwierig zu entfernen sind.

Alle diese durch Diffusion in Wasser löslich gewordenen Substanzen zeigen eine grosse Neigung, zu gelatiniren. Durch Spuren eines Salzes werden ausserordentliche Mengen löslicher Kieselsäure in Kieselsäuregallerte, und umgekehrt durch kleinste Mengen eines Alkalis grosse Mengen der Gallerte in die lösliche Modification übergeführt. Graham zeigt, dass alle Colloïde den löslichen und den gallertartigen Zustand anzunehmen im Stande sind; er unterscheidet das lösliche Hydrat als Hydrosol, das gallertartige als Hydrogel. In diesem Sinne spricht er von dem Hydrosol und Hydrogel der Kieselsäure. Aber nicht nur bei den Hydraten werden diese beiden Zustände beobachtet. Sowohl in dem Hydrosol, als in dem Hydrogel der Kieselsäure lässt sich das Wasser durch Alkohol, durch Glycerin, ja durch Schwefelsäure verdrängen, es entstehen lösliche Alkohol-, Glycerin-, Schwefelsäureverbindungen (Kieselsäure-Alkosol, -Glycerosol u. s. w.) und gallertartige Verbindungen (Kieselsäure-Alkogel, -Glycerogel, -Sulphogel-). Ja mit Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und sogar mit fetten Oelen kann

*) *On the properties of silicic acid and other colloidal substances*, Chem. Soc. J. [2] II. 318.

Kieselsäure, können überhaupt die Colloide zu Verbindungen, oft von nicht unbeträchtlicher Beständigkeit, vereinigt werden.

Mit den wunderbaren Ergebnissen vor Augen, welche die Untersuchung der Diffusion der Flüssigkeiten geliefert hatte, wie wäre es möglich gewesen, dass Graham lange hätte säumen sollen, zu dem Studium der gasförmigen Körper zurückzukehren, um die aus den Arbeiten seiner Jugend geschöpften Erfahrungen in dem Lichte der neuen Beobachtungen weiter zu verwerthen?

In der That finden wir ihn denn auch in den Jahren 1863—1866 bereits wieder lebhaft mit diesen Forschungen beschäftigt. Zunächst werden die älteren Versuche über Diffusion unter veränderten Bedingungen wiederholt.*) Statt der früher gebrauchten, mit einem Gypspropf verschlossenen Diffusionsröhre wird jetzt ein Diffusiometer in Anwendung gebracht, dessen Mündung mit einer oblatendicken Platte von Brockedon's comprimiertem Graphit verschlossen ist. Alle Abweichungen und Unregelmässigkeiten, welche bei den früheren Versuchen mit dem ungleichartigen grobporigen Gypsiaphragma die Erkenntniss des Diffusionsgesetzes erschwert hatten, sind bei Anwendung der homogenen Graphitplatte feinsten Porosität mit einem Male verschwunden. Die Zeiten, in welchen gleiche Volume verschiedener Gase, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure z. B. durch eine Diffusions-scheibe von 0^m,0005 Dicke strömen, verhalten sich genau wie die Quadratwurzeln ihrer Volumgewichte. Allein schon hat sich die Auffassung der Erscheinung wesentlich geändert. Graham begnügt sich nicht mehr, die Beziehung zwischen Diffusionsvermögen und Volumgewicht durch den Versuch festgestellt zu haben; er führt jetzt beide Eigenschaften, Diffusionsvermögen und Volumgewicht, auf eine Ursache zurück, nämlich auf den eigenthümlichen Zustand der Bewegung, in dem sich, nach der inzwischen wieder mehr und mehr in Aufnahme gekommenen physikalischen Hypothese über die Constitution der Materie, die Molecule der Gase befinden. Effusion und Transpiration sind ihm jetzt Erscheinungen, welche durch die Bewegung von Gasmassen zu Stande kommen. Diffusion vollzieht sich durch die Bewegung der Gasmolecule. Die Poren einer künstlichen Graphitschicht erscheinen ihm nach dem Ergebniss seiner Forschungen so klein, dass Gase *en masse* sie nicht durchdringen können, Effusions- und Transpirationsphänomene mithin ausgeschlossen sind. Nur den Moleculen selber gestatten sie noch den Durchgang und zwar unbehindert durch irgend welche Reibung; denn wie klein immer wir uns die feine Pore der Graphitplatte denken mögen, sie ist dem wandernden Molecul gegenüber einem „Tunnel“ zu vergleichen.

*) *On the molecular mobility of gases.* Lond. R. Soc. Proc. XII. 612.

Die neuen Diffusionsuntersuchungen führen Graham zu einer grossartigen Auffassung der Materie überhaupt.

„Es ist denkbar“, sagt Graham *) „dass den verschiedenen Formen der Materie, welche wir als elementare Stoffe unterscheiden, ein und dasselbe Molecul angehört, welches sich aber in verschiedenen Zuständen der Bewegung befindet. Die Hypothese der wesentlichen Einheit der Materie steht im Einklange mit der gleichartigen Wirkung der Schwere auf alle Körper. Man weiss, mit welchem Interesse Newton diese Frage untersuchte, und mit welcher Sorgfalt er feststellt, dass die verschiedensten Körper, „Metalle, Steine, Hölzer, Getreide, Salze, thierische Substanzen etc.“, beim Falle in gleicher Weise beschleunigt werden, mithin gleich schwer sind.

Im Gaszustand ist die Materie der zahlreichen und wechselnden Eigenschaften entkleidet, mit denen sie im flüssigen oder starren Zustande behaftet ist. Die gasförmige Materie zeigt nur wenige grosse und einfache Charaktere und diese lassen sich alle auf die Beweglichkeit der Molecul zurückführen. Nehmen wir an, es existire nur eine Art Materie, ponderale Materie, und ferner, diese Materie bestehe aus Atomen gleich an Grösse und Gewicht. Allen Stoffen ist also dasselbe Atom gemeinschaftlich, und mit diesem Atom in Ruhe wäre die Gleichartigkeit der Materie eine vollkommene. Allein dieses Atom besitzt mehr oder weniger Bewegung, welche es, so nehmen wir gleichfalls an, einem uranfänglichen Anstosse (*primordial impulse*) verdankt. Diese Bewegung bedingt die Raumerfüllung. Je schneller die Bewegung, um so grösser der Raum, welchen das Atom erfüllt, wie sich die Bahn des Planeten mit dem Grade seiner Tangentialgeschwindigkeit weitet. Die Materie nimmt also nur verschiedene Formen an, weil sie dünnere oder dichtere Materie wird. Die specifische Bewegung des Atoms ist unveräusserlich und leichte Materie kann daher nicht in schwere Materie verwandelt werden. Mit einem Worte, die verschiedene Dichtigkeit der Materie bedingt die Bildung der verschiedenen Körper, der verschiedenen, nach unseren Ansichten unzerlegbaren Elemente.“

Allein das speculative Moment ist in Graham's Geiste nicht das vorwaltende, und wir begegnen ihm daher auch alsbald wieder auf dem sicheren Boden des Versuches.

Wie es ihm früher gelungen ist, gelöste Körper durch Flüssigkeitsdiffusion (Dialyse) von einander zu trennen, so wird jetzt die Scheidung gasförmiger Körper durch Gasdiffusion mit Eifer angestrebt. Zu der Dialyse gesellt sich die *Atmolyse*. Für solche Versuche reicht aber das Diffusiometer mit der kleinen Graphitscheibe nicht mehr aus. An seine Stelle tritt ein unglasirtes Rohr von ge-

*) Loc. cit. p. 774. 620.

branntem Thon, welches von einer weiteren Glasröhre umfassen ist. Die Mündungen dieser Röhre sind durch Kautschukpfropfen geschlossen, durch welche das Thonrohr hindurchgeht. Wird der Zwischenraum zwischen Thonrohr und Glashülle mittelst der Luftpumpe evacuirt, während sich gleichzeitig ein langsamer Strom des gemischten Gases durch das Thonrohr bewegt, so diffundirt das diffusibele Gas reichlicher in das Vacuum, als das minder diffusibele, und das aus dem Thonrohr austretende Gas ist an dem Bestandtheil von geringerem Volumgewichte ärmer geworden. Bei der Atmolyse der Luft nach diesem Principe sinkt der Stickstoffgehalt von 79 auf 77 Volumprocente; ein beim Eintritt in das Thonrohr aus gleichen Volumen Wasserstoff und Sauerstoff bestehendes Gasgemenge enthält beim Austritt nicht mehr als 5 Volumprocente Wasserstoff.

Noch viel schlagender sind die Ergebnisse, welche Graham bei der Untersuchung der Absorption und dialytischen Scheidung der Gase durch colloidale Scheidewände*) erhält.

Nach seinen Versuchen besitzt eine dünne Kautschukhaut, wie wir sie in wasserdichtem Seidenstoff oder in den kleinen durchsichtigen Gummiballons besitzen, keinerlei Porosität und ist in der That für Luft sowohl als Gas vollkommen undurchdringlich. Allein dieselbe Haut vermag die gasförmigen Bestandtheile der Luft, den Sauerstoff und den Stickstoff, zu verflüssigen; und die flüssig gewordenen Gase sind im Stande, die Haut zu durchdringen, um auf der andern Seite in ein Vacuum abzudunsten und dort im gasförmigen Zustande wieder aufzutreten. Dieses Durchdringungsvermögen der Luft gewinnt an Interesse durch den Umstand, dass die beiden Bestandtheile derselben von dem Kautschuk in verschiedenem Grade, Sauerstoff nämlich $2\frac{1}{2}$ so stark als Stickstoff, absorbirt und condensirt werden, und dass mithin beide Gase auch in diesem Verhältnisse die Haut durchdringen. In der Kautschukhaut hat also Graham ein dialytisches Sieb für die Luft gefunden, welches constant 41,6 Volumprocente Sauerstoff hinterlässt, statt der 21 Procente, die in der gewöhnlichen Luft vorhanden sind. Das Diaphragma hält in der That die Hälfte des Stickstoffs zurück und erlaubt der anderen Hälfte mit dem ganzen Sauerstoffgehalt den Durchgang. Die dialysirte Luft entzündet einen glimmenden Holzspahn, und steht, was Verbrennungerscheinungen anlangt, genau in der Mitte zwischen Luft und reinem Sauerstoff.

Die Vorrichtung, deren sich Graham zur Ausführung dieses merkwürdigen Versuches bedient, ist wieder von der grössten Einfachheit. Das Vacuum wird in einem Sack von gummirter Seide oder einem kleinen Kautschukballon hervorgebracht. Damit die Wände

*) *On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. Part. I. Action of a septum of caoutchouc.* Lond. R. Soc. Proc. XV. 223.

nicht ganz zusammen fallen, ist in den Kautschuksack eine Lage von Filz eingebracht, der kleine Ballon aber mit feinem Sägemehl gefüllt. Zur Herstellung der Leere dient der Sprengel'sche Luftsauger, welcher überdiess den Vortheil bietet, dass man die in das Vacuum eingezogene Luft über Wasser oder Quecksilber auffangen kann. Zu dem Ende braucht das untere Ende der Fallröhre nur umgebogen zu werden.

Mittlerweile sind die schönen Versuche von Sainte-Claire Deville und Troost über den Durchgang des Wasserstoffs durch glühendes Platin und glühendes Eisen bekannt geworden. Graham kommt bei einer Wiederholung dieser Versuche zu denselben Resultaten. Er ist geneigt, die Erscheinung auf dieselbe Ursache zurückzuführen, welche den Durchgang der Gase durch die Kautschukhaut bedingt. Der Wasserstoff, nimmt er an, wird von den Metallen, möglicher Weise in Folge seines metallischen Charakters (*possibly in its character as a metallic vapour*) verflüssigt, verdichtet, um sich auf der anderen Seite der Metallwand wieder zu vergasen. Platin, findet er, nimmt als Draht oder Blech bei dunkler Rothgluth 3,8 Vol. Wasserstoff auf, allein beim Palladium ist diese Fähigkeit am stärksten entwickelt. In Gestalt von Folie (aus gehämmertem Metalle dargestellt) absorbirt das Palladium schon unter 100° sein 643faches Volum Wasserstoff, während es für Sauerstoff und Stickstoff auch nicht das allgeringste Absorptionsvermögen zeigt. Als Schwamm absorbirt das Platin sein 1,48faches, das Palladium sein 90faches Volum Wasserstoff. Im Vacuum geglühtes Eisen absorbirt bei schwacher Rothgluth sein 0,46faches Volum Wasserstoff, sein 4.15faches Volum Kohlenoxyd, welches bei hoher Temperatur theilweise wieder vergast werden. Graham glaubt in der Fähigkeit des Eisens, bei mässiger Temperatur Kohlenoxyd zu absorbiren und festzuhalten (occludiren), die erste Veranlassung zur Stahlbildung zu erblicken. Das bei der Rothgluth occludirte Kohlenoxyd wird bei der Weissgluth theilweise zerlegt, wobei die Hälfte des Kohlenstoffs von dem Eisen aufgenommen wird. Zahlreiche Versuche, in ähnlichem Sinne ausgeführt, wie die hier bezeichneten, führen ihn zu der Erforschung der Gase, welche in den gediegen vorkommenden Metallen, Eisen, Platin und Gold, occludirt sind.*). Durch die Kenntniss dieser Gase, hofft er willkommene Aufschlüsse über die Geschichte des sie occludirenden Metalles zu erhalten, da sie ja der Atmosphäre entlehnt sein müssen, mit der es glühend zuletzt sich in Berührung befand. Das wohlbekanntete Meteor-eisen von Lenarto fesselt zunächst seine Aufmerksamkeit. Bei der Rothglühbitze entlässt dieses Eisen in das Vacuum nahezu sein 3faches

*) *On the occlusion of hydrogen gas by meteoric iron.* Lond. R. Soc. Proc. XV. 502, 1867.

Volum Gas, welches nicht weniger als 86 Procent Wasserstoff enthält, im Uebrigen aus 10 Procent Stickstoff und 4 Procent Kohlenoxyd besteht. Ganz anders die Zusammensetzung des Gases, welches das Eisen bei seinem gewöhnlichen Schmelzprocesse occludirt. Dieses Gas, welches etwa das 2½fache Volum des Eisens beträgt, enthält unter 30 Procent Wasserstoff und über 50 Procent Kohlenoxyd. Die Spectralanalyse hat bereits den Wasserstoff als einen Bestandtheil der Gestirne nachgewiesen. Das Meteoreisen von Lenarto entstammt offenbar einer Atmosphäre, in welcher Wasserstoff vorherrscht. In entfernter Sternensphäre belud sich der Meteorit mit diesem Element, um es nach unserem Planeten niederzuführen.

Wir haben raschen Fluges den grossen britischen Naturforscher auf seiner ruhmreichen Laufbahn bis an die Schwelle des Jahres 1868 begleitet; wir nahen uns dem Ziele. Für die Mitglieder der Chemischen Gesellschaft ist kaum mehr etwas hinzuzufügen; das Schwanenlied des Meisters tönt noch in unseren Ohren.

Ein jeder von uns erinnert sich an die wunderbare, vor kaum mehr als Jahresfrist von Graham bei der Fortsetzung seiner Studien gemachte Entdeckung, dass sich der Wasserstoff mit dem Palladium zu einer Verbindung einigt, in welcher der metallische Charakter des Palladiums unversehrt erscheint und die wir deshalb mit Fug und Recht als eine Legirung, als die Legirung der beiden Metalle, Palladium und Hydrogenium, auffassen dürfen. Es ist gewiss ein eigenthümliches Zusammentreffen, dass Graham in demselben Briefe, in dem er für die Auszeichnung dankt, die wir ihm bei unserm letztjährigen Stiftungsfeste durch die Wahl zum Ehrenmitgliede haben angeheißen lassen wollen, die ersten Mittheilungen über das Hydrogenium macht. Ich habe mir es nicht versagen wollen, von den betreffenden Stellen dieses Briefes ein Facsimile herstellen zu lassen, und ich bitte die Mitglieder der Gesellschaft, dieses Facsimile, sowie das anliegende, sprechend ähnliche photographische Porträt*) als Andenken an den Geschiedenen annehmen zu wollen.

Die Mittheilungen Graham's, welche das Hydrogenium betreffen, sind in zwei im Laufe dieses Jahres erschienenen Abhandlungen veröffentlicht. In der ersten,**) welche am 15. Januar vor der *Royal Society* verlesen wurde, werden in eingehender Weise die merkwürdigen Veränderungen beschrieben, welche das Palladium erleidet, wenn man es als negative Electrode einer galvanischen Säule in verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoff sich beladen lässt.

*) Dasselbe ist von Hrn. J. Grasshoff (65 Friedrichstrasse) einer von Maul und Polyblank in London zu Anfang der sechziger Jahre genommenen Photographie mit grossem Erfolge nachgebildet.

***) *On the relation of Hydrogen to Palladium.* Lond. R. Soc. Proc. XVII. 212.

„Auf chemische Gründe gestützt“, sagt Graham, „hat man schon häufig behauptet, dass der Wasserstoff der Dampf eines höchst flüchtigen Metalles sei. Der Gedanke liegt nahe, in dem Palladium mit seinem occludirten Wasserstoff eine Legirung dieses flüchtigen Metalles zu erblicken, in der die Flüchtigkeit des einen Elementes durch seine Verbindung mit dem andern aufgehoben ist und welche ihr metallisches Aussehen beiden Bestandtheilen in gleicher Weise verdankt. In wie weit eine solche Auffassung gerechtfertigt erscheint, wird am besten aus einer sorgfältigen Untersuchung der Eigenschaften erhellen, welche der flüchtige Bestandtheil, den man, als Metall betrachtet, Hydrogenium nennen könnte, in dieser Legirung darbietet.“

Da sich nun diese Eigenschaften nur aus denen der Legirung erschliessen lassen, so ist diese selbst Gegenstand einer Reihe umfassender Versuche, bei deren Ausführung sich Graham, wie er dankend anerkennt, der Hülfe eines geschickten jungen Chemikers, des Hrn. W. C. Robert zu erfreuen hatte. Diese Versuche betreffen die Dichtigkeit, die Zähigkeit, das elektrische Leitvermögen, das magnetische Verhalten, das Verhalten bei hoher Temperatur, endlich die chemischen Eigenschaften der Legirung.

Die Ergebnisse dieser Versuche fasst Graham in folgender Weise zusammen: „Als allgemeine Schlussfolgerung der Untersuchung lässt sich annehmen, dass wir in dem völlig mit Wasserstoff beladenen Palladium, wie es sich in dem der *Royal Society* vorgelegten Palladiumdrahte darstellt, eine Verbindung von Palladium mit Wasserstoff besitzen, deren Zusammensetzung derjenigen einer Verbindung gleicher Aequivalente nahe kommt. Dass beide Substanzen starr, metallisch und von weissem Aussehen sind. Dass die Legirung etwa 20 Vol. Palladium auf 1 Vol. Hydrogenium enthält und dass die Dichtigkeit der letzteren nahezu 2 ist, etwas höher also, als die des Magnesiums, mit dem, wie man annehmen kann, das Hydrogenium einige Analogien bietet. Dass das Hydrogenium einen gewissen Grad von Zähigkeit und dass es die elektrische Leitfähigkeit eines Metalls besitzt. Endlich, dass das Hydrogenium zu den magnetischen Metallen gehört. Die letztgenannte Thatsache deutet auf eine Beziehung des Hydrogeniums zu den anderen magnetischen Metallen hin, mit denen verbunden es in dem Meteor-eisen auftritt.“

Sechs Monate später kommt Graham nochmals auf diesen Gegenstand zurück. In einer kurzen Note: Weitere Beobachtungen über das Hydrogenium*) zeigt er, dass auch die Legirungen des Palladiums mit Platin, mit Gold, mit Silber den Wasserstoff zu occludiren vermögen. Aus der Untersuchung dieser ternären Legirungen ergibt

*) *Additional observations on Hydrogenium.* Lond. R. Soc. Proc. XVII. 500.

sich für die Dichtigkeit des Hydrogeniums eine kleinere Zahl als die früher ermittelte, welche sich indessen auch aus den für das Palladium-Hydrogenium beobachteten Werthen, wenn man sie anders interpretirt, berechnen lässt. In dieser Note haben wir die letzte Mittheilung von Graham; sie ist in der *Royal Society* am 17. Juni d. J., also kaum drei Monate vor seinem am 16. September erfolgten Tode verlesen worden.

Nur wenige Wochen vor seinem Tode hat Graham für seine Freunde eine kleine Medaille in Palladium-Wasserstoff schlagen lassen. Die Medaille trägt auf der einen Seite das Bildniß der Königin von England, auf der andern den Namen Graham mit der Randschrift Palladium-Hydrogenium 1869. Ob er wohl geahnt hat, dass viele seiner Freunde dieses schöne Andenken in Form eines Vermächtnisses erhalten würden?

Mit dem Ausscheiden Graham's ist in der chemischen Literatur eine Lücke entstanden, welche lange und schmerzlich empfunden werden wird. Auf dem schwierigen Felde, welches er bebaute, hat er bis jetzt nur wenige und vereinzelt Mitarbeiter gefunden. Nicht Vielen ist der Muth, die Ausdauer, man könnte sagen die Resignation gegeben, welche für die Bewältigung so grosser Hindernisse, wie sie sich dem erfolgreichen Studium der Molecularerscheinungen entgegen stellen, erforderlich sind. Es wird lange Zeit dauern, ehe sich ein zweiter Forscher von gleicher Begeisterung, von gleicher Willenskraft findet, der unbeirrt von diesen Hindernissen auf der breiten, von Graham gelegten Grundlage den Bau erfolgreich weiterführt. Er wird aber auch nicht fehlen, dafür ist der wissenschaftliche Geist, welcher unser Jahrhundert belebt, ein sicherer Bürge.

Dass einem Leben, welches ausschliesslich dem Dienst der Wissenschaft gewidmet war, die Anerkennung der Wissenschaft nicht versagt geblieben ist, wer könnte daran zweifeln? Keine Akademie, keine gelehrte Gesellschaft, die es sich nicht zur Ehre angerechnet hätte, den Namen Graham's in ihren Listen zu verzeichnen. Die wissenschaftlichen Körperschaften seines Vaterlandes zumal wetteiferten mit einander, ihn mit Beweisen ihrer Werthschätzung, ihrer Bewunderung zu überhäufen. Gleich seiner ersten grossen Arbeit über das Gesetz der Diffusion der Gase im Jahre 1833 wird von der *Royal Society* in Edinburgh die *Keith Medal* ertheilt. Nur wenige Jahre später (1837) erhält er von der *Royal Society* in London die *Royal Medal* für seine Abhandlung über die Constitution der Salze, im Jahre 1850 trägt er denselben Preis zum zweiten Male davon;

diesmal ist es die Arbeit über die Bewegung der Gase, welche gekrönt wird. Im Jahre 1862 endlich gewinnen ihm seine Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten, über Osmose und besonders über die Anwendung der Flüssigkeits-Diffusion für die Zwecke der Analyse, den höchsten Ehrenpreis, welchen die *Royal Society* ertheilt, die viel unworbene, von nur Wenigen erreichte *Copley Medal*. Zum Correspondenten des französischen Instituts war Graham schon 1847 ernannt worden, im Jahre 1862 erhielt er von der Pariser Akademie den *Prix Jecker*; Mitglied unserer hiesigen Akademie war er seit 1835.

Diese Lebensskizze könnte hier abschliessen, allein dem Verfasser derselben, der während eines Vierteljahrhunderts mit Graham im innigsten Freundschaftsbunde gelebt hat, dem es vergönnt gewesen ist, an seiner Seite die sonnigen Gefilde Italiens, die Alpen der Schweiz und die Hochlande der schottischen Heimath seines Freundes zu durchwandern, ihm gestatten Sie es wohl, dass er schliesslich noch des lebenswürdigen Charakters des unvergleichlichen Mannes gedenkt.

Im geselligen Umgang von einer fast kindlichen Heiterkeit, die sich bis zur muthwilligen Laune steigern konnte, jedem harmlosen Scherze zugänglich übte er auf den Kreis der Freunde, die er unter seinem gastlichen Dache zu versammeln pflegte, einen Zauber, dem sich Keiner zu entziehen vermochte. Dieselbe edle Einfachheit, dieselbe Bescheidenheit, dieselbe Gerechtigkeit gegen Andere, dieselbe Wahrheitsliebe, welche seine wissenschaftlichen Arbeiten auszeichnen, finden wir in seinem Verkehr mit den Menschen wieder. Keiner, der es sich in den kleinsten Verhältnissen hätte leichter genügen lassen, Keiner, der frei von jeder Eitelkeit sein eigenes Wirken geringer angeschlagen, Keiner, der sich des Erfolgs Anderer mehr gefreut hätte; Keiner, der unerbittlicher gegen sich selbst, gleichwohl bereitwilliger gewesen wäre, die Fehler Anderer zu entschuldigen. Von einer Pflichttreue, der kein Opfer zu schwer wird, hülfewillig für jeden edlen Zweck, von einer unbegrenzten Freigebigkeit, zumal wenn es sich um die Förderung der Wissenschaft handelte, ein hingebender Lehrer, der treueste werthtätigste Freund.

Das Bild des Mannes, den diese dürftige Skizze zu schildern versucht hat, — Sie fühlen es wohl — ist mit unauslöschlichen Zügen dem Gedächtnisse Derer eingepägt, welche das Glück gehabt haben, ihm näher zu stehen; allein auch in weitestem Kreise werden Alle, denen die Wissenschaft theuer ist, sich an dem Bilde erfreuen, wie es scharf umrissen aus Graham's Wirksamkeit an uns herantritt, und es wird bei seiner Beschauung in einem Jeden das ernste Verlangen erwachen, in der Wissenschaft wie im Leben ähnliche Wege zu gehen, wie die des edlen Todten, dessen Andenken wir heute feiern. —

Ferdinand Beyrich.

Ferdinand Beyrich wurde am 25. November 1812 zu Berlin geboren. Der Vater war Inhaber einer vom Grossvater gegründeten Seidenwaarentabrik, deren Fortführung einem älteren, schon seit längerer Zeit verstorbenen Bruder zugehört war. Ferdinand sollte die Ausbildung für irgend ein anderes Fabrikgeschäft erhalten und besuchte zu diesem Zweck die unlängst erst gegründete hiesige Gewerbeschule. Der vortreffliche, von Wöhler ertheilte Unterricht in der Chemie gab ihm für seinen weiteren Lebenslauf die bestimmende Richtung. Er entschloss sich, Apotheker zu werden, verbrachte seine Lehrzeit in der damals Bärwald'schen Apotheke am Zietenplatz und suchte sich in der darauffolgenden Zeit durch mehrjähriges Conditioniren in auswärtigen Apotheken (Brühl bei Köln, Frankfurt a/M., Neufchatel) eine vielseitigere Geschäfts- und Menschenkenntniss zu erwerben. Im Jahre 1838 kaufte er die ehemals Soltmann'sche, jetzt nicht mehr existirende Apotheke in der Poststrasse No. 4, und begann alsbald neben dem Betrieb seines Geschäfts die Fabrikation einzelner in den Apotheken gebrauchter Chemikalien im Grossen. Eine Specialität, auf welche er sich früh verlegte, waren die Silberpräparate; sie werden ihn wohl zuerst darauf geführt haben, die Entwicklung der Daguerreotypie mit besonderem Interesse zu verfolgen, und ebenso später der daraus hervorgegangenen Photographie seine anhaltende Aufmerksamkeit zu widmen. Er war einer der Ersten, die es versuchten, die früher nur aus Frankreich zu beziehenden photographischen Chemikalien selbst herzustellen. Seine unablässigen Bemühungen wurden von Erfolg gekrönt, bald bildete die Herstellung photographischer Präparate einen wichtigen Zweig seiner Thätigkeit, der eine ungeahnte Ausdehnung gewann, als er in Verbindung mit seinem Collegen Hermann Hirsch 1856 die Herstellung von Eiweisspapier, früher ein Geheimniss der Marion'schen Fabrik in Paris, in die Hand nahm. Mehrjährige Bemühungen waren erforderlich zur Erwirkung der Erlaubniss, seine Apotheke, deren Räumlichkeiten eine grössere Ausdehnung des chemischen Geschäftes nicht gestatteten, aus der Poststrasse nach einem anderen Stadttheile, Auguststrasse am Koppenplatz, zu verlegen. Bald aber überwuchs das Geschäft mit photographischen Präparaten das pharmaceutische. Beyrich legte letzteres gänzlich nieder, um sich einzig und allein der photographischen Industrie zu widmen. Er zog tüchtige Tischler, Optiker, Mechaniker, Papierfabrikanten und Rahmenschnitzer heran, machte sie mit den Erfordernissen der Photographie vertraut und bald enthielt sein Waarenlager neben den Chemikalien alle zur Ausübung der Photographie nöthigen Utensilien. Jetzt war es den zahlreichen, sich aus allen

Ständen rekrutirenden Jüngern der Photographie eine Leichtigkeit sich zu equipiren, und selbst bei unvollkommener Sachkenntniss mit Hülfe der fertig gelieferten trefflichen Apparate und Präparate verhältnissmässig gute Resultate zu erzielen. Gleich Pilzen wuchsen die Ateliers aus der Erde. Die Fabrikation photographischer Utensilien nahm einen ungeahnten Aufschwung, und jetzt geniessen mit Hinzurechnung der für die Photographie arbeitenden Tischler, Maschinenbauer, Albumfabrikanten, Optiker etc. etc. in Berlin an 20,000 Menschen die Früchte der segensreichen Erfindungen Daguerre's und Talbot's.

Der Gründer dieser Industrie blieb aber nicht an der Scholle kleben. Er richtete seine Blicke auf das Ausland. Er legte Agenturen an in London, Paris, Petersburg, Newyork. Während früher enorme Summen für photographische Utensilien nach dem Auslande gewandert waren, machten jetzt die deutschen Producte den ausländischen Concurrenz, Berlin wurde der Mittelpunkt eines internationalen Marktes auf photographischem Gebiete.

Ein plötzlicher Tod setzte am 27. August 1869 der ferneren Thätigkeit von F. Beyrich ein Ziel.

Unserer Gesellschaft hat er seit ihrem Bestehen angehört; im vorigen Jahre ist er als Mitglied des Vorstandes für dieselbe thätig gewesen.

Als Gründer des ersten Geschäftes, welches sich die Fabrikation und Lieferung sämmtlicher Bedürfnisse der Photographie zur Hauptaufgabe stellte, hat er für Berlin einen grossartigen Industriezweig geschaffen, den der gewerbthätige Sinn der Stadt sich zu erhalten und zu erweitern verstehen wird.

Zur geschäftlichen Aufgabe des Abends übergehend, bemerkt der Präsident, dass die Versammlung mit grosser Genugthuung einen kleinen Bericht entgegennehmen werde, welchen der Bibliothekar, Hr. C. Scheibler, über den Stand der Gesellschafts-Bibliothek erstattet habe.

Bericht über den Stand der Gesellschafts-Bibliothek.

Die Bibliothek der Gesellschaft, über welche am Schlusse des ersten Jahres des Bestehens derselben, wegen ihres noch zu geringen Umfanges, nicht wohl berichtet werden konnte, hat im Laufe des zweiten Gesellschaftsjahres einen sehr erfreulichen Zuwachs, namentlich durch Schenkungen erfahren, so dass es geboten erscheint, fortan

den am Schlusse eines Jahres zur Veröffentlichung kommenden Berichten über das Gesellschaftsvermögen auch einen solchen über den Stand der Bibliothek zuzufügen. Da jedoch die Bibliothek in letzterer Zeit in das Universitäts-Laboratorium (Georgenstrasse 35 u. 36), auf Grund eines Uebereinkommens des Vorstandes mit dem Director des Instituts verlegt worden ist und das Lesezimmer daselbst im Laufe des Januar 1870 für die Mitglieder eröffnet werden wird, so soll ein ausführliches Verzeichniss aller der Bibliothek bisher zugegangenen Zeitschriften, Bücher und Abhandlungen etc., nebst dem Reglement über die Benutzung des Lesezimmers mit der ersten Nummer der Berichte der Gesellschaft pro 1870 ausgegeben werden. Unter Hinweis hierauf möge daher für jetzt nur kurz mitgetheilt sein, dass die Bibliothek zu Ende des Jahres 1869

22 periodisch erscheinende Zeitschriften, Journale, Berichte wissenschaftlicher Körperschaften etc. und zwar 16 in deutscher, 3 in französischer und 3 in englischer Sprache (meist für die Jahrgänge 1867 und 68) umfasste, welche der Gesellschaft gegen die Berichte derselben, bis auf zwei, im Austausch zugehen, und ausserdem

64 Bücher, Werke und Abhandlungen zählt, die bis auf 4 käuflich erworbene Werke, durch Schenkungen erhalten wurden.

In Betreff der periodisch erscheinenden Zeitschriften ist Sorge getragen, eine noch grössere Anzahl derselben im Wege des Austausches gegen die Berichte der Gesellschaft zu erhalten, sodass das Lesezimmer wenigstens in Bezug auf die chemische und chemisch-technische Tagesliteratur demnächst möglichst vollkommen ausgerüstet sein wird.

Der Bibliothekar.

C. Scheibler.

Der Präsident dankt Hrn. Scheibler im Namen des Vereins für die grossen Opfer an Zeit und Kraft, welche er den Interessen der Bibliothek gebracht, und spricht die Hoffnung aus, dass der Beschluss des Vorstandes, dieselbe nach der Gallerie des Universitäts-Laboratoriums überzusiedeln, sich als eine allen Mitgliedern der Gesellschaft Nutzen bringende Maassnahme erweisen möge.

Es wird alsdann der Versammlung der umstehend folgende Jahresabschluss der Kasse der Deutschen Chemischen Gesellschaft von dem Schatzmeister Hrn. E. Schering vorgelegt.

Auf Vorschlag des Präsidenten wird zur Revision der Bücher und Entlastung des Schatzmeisters eine Commission ernannt, bestehend aus den Hrn. L. Kunheim, H. W. T. Augustin und P. Mendelssohn-Bartholdy.

**Jahres-
der Kasse der Deutschen**

Einnahme.	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Baarbestand am 12. December 1868				554	27	3
Eingegangene Beiträge und Eintrittsgelder.						
Beitrag eines Mitgliedes ein für alle Male	100	—	—			
Diverse Beiträge und Eintrittsgelder	1537	11	6	1637	11	6
Eingegangene Zinsen.						
4½ pCt. Zinsen von 100 Thlrn. vom 1. Juli 1868 bis 1. Januar 1869	2	7	6			
4½ pCt. Zinsen von 900 Thlrn. vom 1. October 1868 bis 1. April 1869	20	7	6			
4½ pCt. Zinsen von 100 Thlrn. vom 1. Januar 1869 bis 1. Juli 1869	2	7	6			
4½ pCt. Zinsen von 1350 Thlrn. vom 1. April 1869 bis 1. October 1869	30	11	—	55	3	6
Summa				2247	12	3
Kassenbestand in baar am 12. December 1869				122	9	
Ausser diesem Baarbestande besitzt die Gesellschaft noch folgende Effecten:						
4½ pCt. Prfs. St.-Anl. 1867 Nominalv. 500Thl. gekft. 1868						
" " " 1867 " 500 " " 1869						
" " " 1864 " 700 " " "						
" " " 1868 " 50 " " "						
Nominalwerth in Summa 1750 Thlr.						
würden zum Tagescourse von 93 repräsentiren				1627	15	—
hierzu Zinsen bis zum 11. December a. c.:						
4½ pCt. von 100 Thlr. vom 1. Juli bis 11. Dec. 160 Tage	2	—	—			
4½ pCt. von 1650 Thlr. vom 1. October bis 11. December 70 Tage	14	13	3	16	13	3
Summa				1645	21	—
Dagegen schuldet die Gesellschaft an Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung				864	5	3

Vor Beginn der nunmehr der Versammlung obliegenden Wahl des Vorstandes ergreift der Präsident nochmals das Wort:

Er halte es für seine Pflicht, eine Erklärung abzugeben, welche vielleicht geeignet sein dürfte, das nun zu vollziehende Wahlgeschäft zu kürzen. In den Statuten, wie sie bei Begründung der Gesellschaft aufgestellt worden, sei die Bestimmung enthalten, dass das Präsidium der Deutschen Chemischen Gesellschaft nie länger als zwei Jahre denselben Händen anvertraut bleiben solle. Nicht ohne reifliche Ueberlegung sei diese Bestimmung von denjenigen, welche mit der Fassung der Statuten betraut gewesen seien, in die Vereinsgesetze aufgenommen worden. Diese Bestimmung sichere der Gesellschaft nach nicht allzulang bemessenen Zeitabschnitten einen Zufluss frischen Blutes; andererseits leiste sie Bürgschaft für die unverletzte Erhaltung der republikanischen Verfassung, ohne welche das fröhliche Gedeihen einer wissenschaftlichen Körperschaft undenkbar sei. Nichtsdestoweniger seien Vorschläge gemacht worden, diese Bestimmung aufzuheben, und zwar seien diese Vorschläge gerade von denjenigen ausgegangen, auf welche sich die Blicke der Gesellschaft bei Besetzung des Präsidentenstuhls vor allem zu richten hätten. Diese Vorschläge seien von verschiedener Seite, zumal auch von ihm selber lebhaft bekämpft, gleichwohl aber in der ausserordentlichen Generalversammlung vom 25. October angenommen worden. Nach der ursprünglichen Fassung der Statuten müsse das Amt, mit dem er zwei Jahre hinterinander die Ehre gehabt habe von der Gesellschaft betraut zu werden, am Schlusse dieses Jahres auf einen Andern übergehen. Nach dem abgeänderten Statut sei der gegenwärtige Präsident wieder wählbar, und es sei in der That in der ausserordentlichen Generalversammlung von den Antragstellern die Ermöglichung dieser Wiederwahl ohne Umschweife als Zweck ihres Antrages geltend gemacht worden. Wie sehr er nun aber auch die gute Meinung seiner Freunde schätze und wie hoch ihm die Ehre gelte, in den Sitzungen dieser Gesellschaft den Vorsitz zu führen, so halte er doch an dem Entschlusse fest, so weit es in seinen Kräften stehe, das Interesse der Gesellschaft, wie er es auffasse, zu wahren. Er werde deshalb eine eventuell auf ihn fallende Wahl unter allen Bedingungen ablehnen müssen und nehme keinen Anstand, diese Erklärung, die er übrigens auch bereits in der letzten Vorstandssitzung abgegeben habe, hier zu wiederholen, in der Hoffnung, dass sie der Gesellschaft kostbare Augenblicke ersparen und eine Zersplitterung der Stimmen abwenden werde, welche möglicherweise das Ergebniss der Wahl trüben könne.

Vor Eröffnung des Wahlactes erbittet Hr. O. Liebreich das Wort und macht den Vorschlag, als Präsidenten für das Jahr 1870 durch Acclamation Hrn. C. Rammelsberg zu wählen.

Der Präsident erklärt, dass diesem Vorschlage von Seiten der

Statuten kein Hinderniss im Wege stehe; es werde derselbe jedoch nur dann Geltung finden können, wenn von keiner Seite Einsprache erhoben werde. Da sich mehrere Mitglieder dagegen erklären, so wird von dem Vorschlage Abstand genommen.

Die darauf mittelst Stimmzettel in 5 Gängen vorgenommene Wahl ergibt folgendes Resultat:

Vorstand für 1870:

Präsident: C. Rammelsberg.

1. Vice-Präsident: G. Rose,
2. " A. W. Hofmann,
3. " G. Magnus,
4. " A. Baeyer.

1. Secretair: H. Wichelhaus,

2. " C. A. Martius,

1. Vice-Secretair: A. Oppenheim,

2. " C. Liebermann.

Bibliothekar: C. Scheibler,

Schatzmeister: E. Schering.

Ausschuss-Mitglieder:

- 1) einheimische: R. Finkener,
O. Schultzen,
E. Jacobsen,
L. Kunheim,
H. Vogel:
- 2) auswärtige: H. Hlasiwetz,
A. Kekulé,
R. Wagner,
F. Hoppe-Seyler,
J. Wislicenus.

Im Namen der zur Revision der B^{er}ner ernannten Commission ertheilt darauf Hr. L. Kunheim dem Schatzmeister, Hrn. E. Schering, Decharge und fordert die Gesellschaft auf, demselben ihren Dank für die sorgfältige und uneigennützigte Führung der nicht geringen, ihm obliegenden Geschäfte zu bezeugen.

Diesem Vorschlage wird alsbald von der Versammlung lebhaft Folge gegeben.

Die Anträge des Vorstandes auf Abänderung von §. 5 und §. 6 der Statuten (s. Ber. f. 1869, S. 539 u. 540) kommen darauf zur Abstimmung und werden angenommen.

Der Präsident verliest einen neuen Antrag, welcher dahin geht, die Statuten-Veränderungen der General-Versammlung vom 25. Oc-

tober wieder aufzuheben. Derselbe wird hierdurch zur Kenntniss der Mitglieder gebracht und lautet, wie folgt:

Die Unterzeichneten beantragen, die Gesellschaft wolle beschliessen:

„Die in der ausserordentlichen General-Versammlung vom 25. October 1869 gefassten Beschlüsse, die Wahl des Präsidenten und der Ehrenmitglieder betreffend, werden aufgehoben; die früheren, auf diese Wahlen bezüglichen Bestimmungen der Statuten treten wieder in Kraft.“

H. Wichelhaus. C. A. Martius. L. Kunheim. C. Scheibler.
O. Liebreich. H. Vogel. E. Schering. Th. Goldschmidt.
C. Rammelsberg. G. Rose.

Der Präsident sagt, er könne diese Sitzung nicht schliessen, ohne die Versammlung ob der schnell und befriedigend erfolgten Erledigung ihrer Geschäfte zu beglückwünschen, namentlich sei er hocheifrig, dass ihm die Gesellschaft einen so ausgezeichneten Nachfolger gegeben habe, in dessen erprobte Hände er die Geschicke des Vereins, so weit dieselben von dem Präsidenten abhingen, mit dem grössten Vertrauen niederlege.

Obwohl er noch in den beiden Decembersitzungen das Präsidium zu führen habe, so könne er doch nicht umhin, schon heute von der Gesellschaft als Präsident Abschied zu nehmen. Es möge ihm gestattet sein, dem Gefühl ungemischter Befriedigung Ausdruck zu geben, mit dem er auf seine beiden Amtsjahre zurückblicke. Die Beamten der Gesellschaft hätten ihn durch werththätige Unterstützung bei allen Geschäften und durch die Liebenswürdigkeit, mit der sie jedem seiner Wünsche zuvorgekommen seien, für alle Zeiten zum Schuldner gemacht, allen Mitgliedern des Vereins sei er für die freundliche Nachsicht, welche sie seiner Amtsführung hätten angedeihen lassen, zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Der Präsident schliesst alsdann die General-Versammlung.



Berichtigungen

No. 19:

S.	Zeile	4	von unten	lies	A	statt	K.
- 724	- 14	-	-	-	λ	-	μ.
- 725	- 16	-	-	-	muS	-	2 u S.
- 726	- 13	-	-	-	q	-	n.
- 726	- 12	-	-	-	q+na	-	n+na.

Nächste Sitzung: Montag, den 10. Januar 1870.

Autoren-Register.

A.

- Abel, Schiessbaumwolle 314.
Abel, C. D., Gusseisen (Patent) 504.
Aguiar, A. de, Dinitronaphtalin 220.
Allum, C. O. Mc. u. Oliver, J., siehe Oliver, J. und Allum, C. A. Mc.
Amato u. Paterno siehe Paterno u. Amato.
Ascher, M., Reduction der Angelicasäure zu Baldriansäure 685.

B.

- Bähr-Predari, R., Chlorphenolsulfosäure 693.
Baeyer, A., Reduction aromatischer Körper 21.
— Einwirkung von PCl_5 auf Zuckerkörper 54.
— Mellithsäure 94.
— Reduction organischer Säuren 98.
— Euxanthon 354.
— Synthese des Picolins 355.
— Basen der Picolinreihe 398.
— Bemerkungen zu der Abhandlung von Jul. Thomsen über Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen 576.
— Bildung von Nitrosokörpern 682.
Baeyer, A. u. Emmerling, A., Synthese des Indols 679.
Baggs, J. u. Braby, F., Austreibung und Condensirung von Ammoniak (Patent) 128.
Baltzer u. Merz, V., Dicyannaphtalin 433.
Barré, Producte der trocknen Destillation des Holzes 310.
Barth, L., Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali 525. 651.
— Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins 528.
Bayer, Al. G., Ueber eine dem Kyanäthin homologe Base 319.
Beanes, E., Brauen (Patent) 129.
Béchamp, Gärung von Holzgeist 432.
Ueber die bei Gärung von Glycerin entstehenden Producte 561.
Beilstein, F. u. Kuhlberg, K., Nitrotoluol 510. 661. Mono- u. Dinitroacetoluid 661. Chlortoluidin 661.
Bekétoff, Bildung von Benzoylchlorür 81.
Bell, L., Chemie des Hochofens 287.
Berthelot, Toluol aus Pseudotoluidin 15.
— Kohlenstoffarten 57. 77.
— Einfluss des Drucks auf chemische Reactionen 103.
— Acetylschwefelsäure 104.
— Einfluss des Drucks auf die Zerlegung des Acetylens 162.
— Einwirkung des Kohlenoxychlorids auf Kohlenwasserstoffe 288.
— Einwirkung von KOH auf die Sulfo-derivate der Kohlenwasserstoffe 560.
Berthelot und Jungfleisch, Vertheilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln 555.
— — Chlorüre des Acetylens 560.

- Berthelot u. Lougninine, Thermochemische Untersuchungen 561.
- Berthelot u. Martin, Vertheilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln 557.
- Berthelot u. Richard, Spectrum des Acetylens 429.
- Bessemer, H., Gussstahl u. Schmiedeeisen (Patent) 318.
- Bischoff, G., Fällung und Trennung von Kupfer (Patent) 317.
- Blomstrand, C. W., Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie 202.
- Böttger, Palladiumwasserstoff 609. Ueberziehen von Porzellan mit einer Platinschicht 612. Vorlesungsversuche 652.
- Boisbaudran, Lecoq de, Uebersättigte Lösungen 218. Eine Theorie über die Bildung von Lichtspectren 614.
- Bolley, Ueber das als Phénicin bezeichnete Phenylbraun 551.
- Bonneville, H. A., Conservirung von Fleisch (Patent) 129.
- Bonsfield, G. T., Farbenextraction (Patent) 507.
- Bontemps, Färbung von Fensterscheiben und Spiegelgläsern 713.
- Borodin, A., Condensationsproducte von Valeriansäure und Oenanthaldehyd 552.
- Bouchardat, G., Beiträge zur Geschichte des Harnstoffs 160. Guanidin 615.
- Bouis, Anwendung der Schwefelsäure zur Verseifung fetter Körper 79.
- Bourgoin, Wirkung des electrischen Stroms auf Verbindungen 15. 563. 658.
- Bowron, J. u. Lunge, G., Eisen und Stahl (Patent) 129.
- Braby, F. u. Baggs, J., Austreibung und Condensirung von Ammoniak (Patent) 128.
- Brodie, Ueber die Atomtheorie 617.
- Buff, H. L., Einige Bemerkungen zur Affinitätslehre 142.
- Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Sulfo-carbanilid und -toluidid bei höherer Temperatur 498.
- Bunge, N., Umlagerung der Elemente bei der Substitution der Ammoniakderivate 509.
- Butlerow, A., Isobutylalkohol 660.

C.

- Cahours, Andr. und Jolyet, F., Beitrag zum Studium der physiologischen Chemie 41.
- — Physiologische Wirkung der Stannäthyle 312.
- Cailletet, Eine hydraulische Presse 76.
- Calvert, Eine neue Methode zur Stickstoffbereitung 561.
- Carpenter, Untersuchung des Seewassers im atlantischen Meer 720.
- Carré, Copiren von Manuscripten durch die Presse 285.
- Carstanjen, E., Einwirkung des Chromsäurechlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe 632.
- Caventou und Willm, Oxydation des Cinchonins und Chinins 554. 715.
- Chapmann, E. Th., Organometalle 85.
- Einwirkung von Brom und Wasser auf einige fettsaure Salze und Aether 166.
- Chapmann, E. Th. u. Smith, M. H., Gährungsbutylalkohol u. Amylalkohol 127. 191.
- Chevrier, Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die Alkohole 191.
- Einige Eigenschaften des Phosphorsulfochlorids 282.
- Wirkung des electrischen Funkens auf Schwefeldampf 431.
- Church, Taracin 314. Analyse des Namaqualits und Hissingerits 719.
- Claus, Schwefelstickstoffkörper 608.
- Clermont, de, Octylenverbindungen 218.
- Clermont, de u. Silva, R., Pyrotraubensäure 40.
- Cloëz, Zusammensetzung der durch Glühen von Wollfetten erhaltenen Salze 285.

- Cossa, Alph., Bestimmung der mineralogischen Formel einiger gemischten rhomboëdrischen Carbonate 697.
- Cranston und Dittmar, Bildung von Kohlensäureäther 716.
- Czumpelik, Ed., Cumonitrilamin 182.
- Ueber die dem Benzylamin entsprechende Base der Cuminreihe 185.
- Neue Abkömmlinge der Cuminsäure 613.
- D.**
- Damour, Ueber den Jacobsit, ein Mineral der Spinellgruppe 431.
- Darmstädter, L., Zur Constitution des Epichlorhydrins 214.
- Darmstädter, L. u. Wichelhaus, H., Abkömmlinge des Naphtols u. Naphtolbioxyds 113.
- — Abkömmlinge des Naphtalins 356.
- — Darstellung von Farben aus Naphtalin (Patent) 507.
- Debray, Dissociation des Eisenchlorids und Eisenoxyds 190.
- Bildung von Goldchlorid 658.
- Dehérain, Wanderung der Grundstoffe in den Pflanzen 746.
- Dehn, Fr., Zur Kenntniss der Sulfverbindungen 479.
- Descloizeaux, Esmarkit 563.
- Deville, H. St. Claire, Verwendung von Petroleum zur Heizung von Dampfkesseln 76. 103.
- Deville, H. St. Claire und Hautefeuille, Messung der explosiven Eigenschaften des Chlorstickstoffs 431.
- Dittmar, Dissociation der flüssigen Schwefelsäure 717.
- Dittmar und Cranston, Bildung von Kohlensäureäther 716.
- Dreher, E. und Otto, R., Die Beziehungen des Quecksilberphenyls zur aromatischen Reihe 542.
- Bemerkungen zu der Abhandlung von Hrn. Otto über Quecksilberdiphenyl 674.
- Dubrunfaut, Anwesenheit von Glycose in den Zuckersorten des Handels 104.
714. Anwendung der Spectralanalyse auf Gasgemenge 745. Invertzucker 745.
- E.**
- Eghis, A., Ein polymeres Cyanbromid 159.
- Elliott und Vacher, Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 165.
- Emmerling, A. und Lengyel, B., Phosgen 546.
- Emmerling, A. und Baeyer, A., Synthese des Indols 679.
- Engelhardt, A. u. Latschinoff, P., Thymol 510.
- — Behandlung der Toluol- u. Xylol-sulfosäure mit KOH 661.
- Erlenmeyer, E., Ueber das Halhydratwasser 239.
- F.**
- Ferrouillat u. Savigny, Inulin 430.
- Forbes, Jargonium 337.
- Foster und Matthiessen, siehe Matthiessen und Foster.
- Frankland, Ueber die Atomtheorie 618.
- Frankland und Lockyer, Ueber das Vorhandensein von Wasserstoff in den Sonnenprotuberanzen und das Wasserstoffspectrum 85. 165. 337.
- Freese, C., Chromsaure Salze 476.
- Friedel, Ch., Isomorphismus von Bichlor- und Dibrombenzol 16. Zur Erklärung der Theorie der Aetherbildung 80. 313.
- Ueber den Begriff der Homologie 616.
- Darstellung von Amyloxyd 715, von Siliciumhexabromür ibd., Umwandlung des Siliciumhexajodür in Hexachlorür 747.
- Friedel, Ch. und Ladenburg, A., Ueber die Einwirkung des electrischen Stroms auf Silicium bei Gegenwart von Wasserstoff 16.
- — Siliciumverbindungen 60. 161. 189.
- Fritzsche, J., Eigenthümlich modificirtes Zinn 112. 540.
- Fryer, A., Concentriren von Zuckerlösungen (Patent) 129.

- Fuchs, E., Einige Aether des Kresols 623.
- G.**
- Gal, Patschouli-Essenz u. Kampher 77.
- Gasparin, P. de, Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure der Ackererden 282.
- Gautier, A., Prüfung des Holzgoists auf Alkohol 105.
- Einwirkung der Nitrile auf Essigsäure 105.
- Hydrate der Cyanwasserstoffsäure 161.
- Verbindung von Gasen bei niederer Temperatur 715.
- Genz, B., Zur Geschichte der Monobenzolsulfosäure 405.
- Beiträge zur Kenntniss der Xylidinderivate 686.
- Gibbs, W., Einwirkung salpetrigsaurer Alkalien auf Harnsäure und deren Derivate 341.
- Gilm, Ein neuer Gasregulator 657.
- Girard, A., Oxydation der Pyrogallussäure 562.
- Girard, Ch. und Hofmann, A. W. siehe Hofmann, A. W. und Girard, Ch.
- Glaser, G., Beiträge zur Kenntniss des Acetylenbenzols 422.
- Glutz, L. und Schmitt, R., Diazophenole 51.
- Gore, G., Fluorwasserstoff 62. Verhalten von erkaltendem Eisendraht 63.
- Graebe, C. und Liebermann, C., Künstliches Alizarin 14. 332.
- — Farbstoff (Patent) 505. Anthracencarbonsäure 678.
- Graebe und Ludwig, Naphtalinderivate 612.
- Graham, Palladiumwasserstoff 37. 42. 382. 429.
- Grange, Acetylderivate des Mannits 314.
- Griess, P., Einwirkung des Harnstoffs auf aromatische Amidosäuren 47.
- Einwirkung des Harnstoffs auf Glycocoll 106.
- Griess, P., Diazocyanbenzol 369.
- Einwirkung von Cyan auf Anthranilsäure 415.
- Abkömmlinge der Uramidobenzoesäure 434.
- Grimaux, Ed., Stilbenreihe 280. Synthese der substituirten Phenole 714.
- Grimaux, Ed. und Ruotte, Das ätherische Oel von Laurus Sassafras 188.
- Groth, P., Isomorphie der Verbindungen des Quecksilbers mit 2 At. Cl, Br, J, CN. 574.
- Günning, Anwendung von Alaunlösung, Eisenchlorid, Colloidal-Substanzen 650.
- Gustavson, Darstellung von Chlorbor 661.
- H.**
- Hautefeuille, Verbindungswärmen des Schwefelwasserstoffs und Selenwasserstoffs 429.
- Hautefeuille und Troost, Umlagerungswärme der Cyansäure in Cyamelid 430.
- Hautefeuille u. Deville, St. Claire, Messung der explosiven Eigenschaften des Chlorstickstoffs 431.
- Heaton, J., Bereitung von Gusseisen (Patent) 316.
- Fabrikation von Stahl (Patent) 317.
- Hein, Th. u. Ludwig, E. siehe Ludwig, E. und Hein, Th.
- Heintz, K. A., Einige Derivate der Oxybenzoesäure 497.
- Hengst, C., Waston, H., Muschamp, J. B., Wilson, N., Fabrikation von Leuchtgas (Patent) 317.
- Henninger, A. u. Tollens, B., siehe Tollens, B. und Henninger, A.
- Henry, E. Armstrong, Einige Reactionen mit Schwefelsäureanhydrid u. eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids 712.
- Henry, L., Zur Geschichte der Salicylverbindungen 135. 274. 490.
- Untersuchungen über ätherartige Derivate der mehratomigen Säuren und Alkohole 276. 664. 710.

- Henry, L., Zur Geschichte des Dialyls 279.
 — Eine neue allgemeine Bildungsweise der Nitrile 305. 494.
 — Eine geschwefelte Isopropylverbindung 495.
 — Eine einfache Methode, aus Quecksilberjodür das Jod wieder zu gewinnen 599.
 — Zur Geschichte der Sulfocyanüre der Alkoholradikale 636.
 — Directe Vereinigung von PCl_3 mit Schwefel 638.
 Henry, L. und Radziszewski, B., Parachlortoluidin 308. 599.
 Hinde, G. J., Ueberziehen mit Kupfer (Patent) 508.
 Hlasiwetz, H., Eine neue Methode zur Darstellung von Jodsubstitutionsproducten 551.
 Hlasiwetz, H. und Weselsky, P., Bijodphenol 522.
 Hobrecker, E., Verhalten des Triphenylguanidins zum Schwefelkohlenstoff 689.
 Hocking, J. und Oxland, R., Calciniren von Erzen (Patent) 317.
 Hofmann, A. W., Zur Geschichte des Kohlenoxysulfids 73.
 — Löffelkrautöl 102.
 — Die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther 116. 452.
 — Zur Kenntniss des Methylaldehyds 152.
 — Eine Vorlesung über Vorlesungsversuche 269. 437.
 — Zur Kenntniss des Naphtalinroths 374. 412.
 — Xylidinroth 377.
 — Zur Kenntniss des Chrysanilins 378.
 — Entschweflungsproducte des Diphenylsulfocarbamids 455. 687.
 — Zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe 600.
 — Einwirkung des Jods auf Thiobenzamid 645.
 — Nekrolog auf Th. Graham 753.
 Hofmann, A. W. u. Girard, Ch., Chemische Natur des Anilingrüns 440.
 Hofmann, A. W. u. Martius, C. A., Isomere Xylidine 411.
 Horstmann, Aug., Dampfspannung u. Verdampfungswärme des Salmiaks 137.
 — Veränderliche Dampfdichten 299.
 — Die specif. Wärme der Gase und die wahre Wärmecapacität 723.
- J.**
- Jeannettaz, Hemiédrische Flächen an Alaunkrystallen 745.
 Jena, A., Benzilsäure 384.
 Jörgensen, S. M., Einige Superjodide 460.
 Jolyet, F. und Cahours, Andr., siehe Cahours, Andr. u. Jolyet, F.
 Jungfleisch, Gechlorte Aniline 125.
 Jungfleisch und Berthelot, siehe Berthelot und Jungfleisch.
- K.**
- Kachler, J., Aethyleisenchlorür 510.
 — Perubalsam 512.
 Kayser, C. W., Wismuthsilber 309.
 Kekulé, A., Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn 121.
 — Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure 329.
 — Phenolsulfosäure und Nitrophenolsulfosäure 330.
 — Constitution des Benzols 362.
 — Condensationsproducte des Aldehyds 365.
 — Ein Vorlesungsapparat für Verbrennungserscheinungen 418.
 — Reactionen beim Schmelzen aromatischer Substanzen mit Aetzkali 651.
 — Constitution der Salze und Isomorphismus 652.
 — Constitution des Isatins, der Isatinsäure und des Indols 748.
 — u. Thorpe, T. E., Aethylbenzoesäure 421.

- Kempff, Th., Kohlensaures Phenol 632. Chlorkohlensaures und carbaminsaures Phenol 740.
- Kessler, Fr., Vorlesungsversuche 369.
- Koch, Verschiedene Derivate des Toluylendiamins 430.
- Körner, W., Synthese einer mit dem Toluidin isomeren Base 219.
- Beziehungen des Pseudotoluidins zu der Reihe der zweifach substituirten Derivate des Benzols 559.
- Kolbe, H., Chlorkohlenstoffe 326.
- Vorlesungsversuch, die Gewichtszunahme während der Verbrennung zeigend 630.
- Krämer, G., Krystallisirte Phosphorsäure 310.
- u. Pinner, A., Destillationsproducte des Rohspiritus 401.
- Kraut, K., Perubalsamöl 180.
- Kuhlberg, H., u. Beilstein, F., siehe Beilstein, F., u. Kuhlberg, H.
- L.**
- Ladenburg, A., Neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfits 30. 53.
- Einwirkung von Natrium auf das Monochlorhydrin des Aethylsiliciums 80.
- Bemerkungen zur aromatischen Theorie 140. 272.
- Anethol 189. 371.
- Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Oxamid und Acetamid 271.
- Molekulargewichte einiger Oxydulverbindungen 706.
- u. Friedel, C., siehe Friedel, C. u. Ladenburg, A.
- Lake, W. B., Abscheidung von Benzol u. seinen Homologen aus Steinkohlengas (Patent) 508.
- Lamy, Gebrauch des Thalliumprotoxyds zur Prüfung auf Ozon 60.
- Marmorpyrometer 556. 615.
- Latschiroff, P. u. Engelhardt, A., Thymol 510.
- — Behandlung der Toluol- und Xylol-sulfosäure mit KOH 661.
- Lauth, Prüfung von Holzgeist auf Alkohol 105.
- Lee, Entfärbung der Zuckerlösungen durch Ozon 64.
- Lengyel, B. u. Emmerling, A., Phosgen 546.
- Lieben, Jodoform 549. Vorkommen von Alkohol im Harn 614.
- u. Rossi, Ueber den primären normalen Butylalkohol 429.
- Liebermann, C. u. Graebe, C., siehe Graebe, C. u. Liebermann, C.
- Liebig, J. von, Neue Methode der Brodbereitung 4.
- Liebreich, O., Oxydation des Neurins 12. Oxyneurin 167.
- Verhalten der trichloressigsäuren Salze und des Chlorals im Organismus 269.
- Strychnin als Antidot bei Chloralvergiftungen 673.
- Limpricht, H., Pyrochleimsäuregruppe 211. 610.
- u. Schwanert, Toluylengruppe 133. 610.
- — Notiz über die Stilbenreihe 318.
- Lippmann, E., Die Aether des Phenols 311.
- u. Opl, Phenolsulfosäure 311.
- Lockyer u. Frankland, Vorhandensein von Wasserstoff in den Sonnenprotuberanzen und das Wasserstoffspectrum 85. 165. 337. 742.
- Louguinine, Ein neues bei der Destillation des Theers entstehendes Oel 312.
- u. Berthelot, siehe Berthelot u. Longuinine.
- Lubavin, N., Zur Geschichte des Pyrrols 99. Cinchonin-Chinolin 400.
- Ludwig u. Graebe, C., Naphtalinderivate 612.
- u. Hein, Th., Synthetische Darstellung des Hydroxylamins 613. 671.
- Lunge, G. u. Bowron, J., Eisen u. Stahl (Patent) 129.

M.

- Maikopara, Derivate der Naphtalin-sulfosäuren 662.
- Malin, G., Neue Bildungsweise der Protocatechusäure 535.
- Marasse, S., Rheinisches Buchholz-theerkreosot 71.
- Einwirkung von schmelzendem Kali auf Stearolsäure 359.
- Marès, Umwandlung des zur Tilgung der Traubenkrankheit angewandten Schwefels 658.
- Marignac, Wärmeerscheinungen beim Vermischen zweier Salzlösungen 716.
- Marquardt, L., Bildung der Adipin-säure aus Schleimsäure 385.
- Martin u. Berthelot, siehe Berthelot u. Martin.
- Martius, C. A., u. Hofmann, A. W., Isomere Xylidine 411.
- u. Mendelssohn-Bartholdy, P., Chloral 353.
- u. Wichelhaus, H., Binitrokresol 206.
- Maskelyne, Canaübawachs 44.
- Mineralien in einem Meteor von Breitenbach 166.
- Matthiessen u. Forster, Narcotin 192.
- u. Wright, Narcotin 193. Verhalten der Opiumbasen 236. 336. 743.
- Maumené, Invertzucker 744.
- Mendelejeff, D., Atomgewichtsverhält-niss chemischer Elemente 553.
- Specifiche Wärme 662.
- Mendelssohn-Bartholdy, P., und Martius, C. A., Chloral 353.
- Merz, V., u. Baltzer, Dicyannaphtalin 433.
- u. Weith, W., Einwirkung von Schwefel auf Anilin u. s. w. u. von Wasserstoff auf siedenden Schwefel 341.
- — Acetanilid 432.
- — Neue Bildungsweise des α Tri-phenylguanidins 621.
- Meunier u. Scheurer-Kestner, siehe Scheurer-Kestner u. Meunier.

- Meyer, V., Trimethylglycerinammonium 186.
- Dicarbonsäure des Schwefels 297.
- Miller, Ueber die Atomtheorie 618.
- Moffat, Oleographie 45.
- Monnier, Eine lösliche, durch Wärme nicht coagulirbare Modification des Albumins 188.
- Morkownikoff, Constitution der Al-kohole. Isobutylalkohol 660.
- Morren, Durch Licht hervorgerufene Zersetzungerscheinungen 556.
- Müller, Alex., Affinität in Eisen-chloridlösungen ohne Veränderung des Aggregatzustandes 173.
- Müller, Dan. u. Paul, Rich., Dar-stellung von Chloralhydrat 541.
- Müller, Hugo, Cymol u. Thymol 130.
- Muschamp, J. B., Hengst, C., Wat-son, H., Wilson, N., Fabrikation von Leuchtgas (Patent) 317.

N.

- Naumann, Alex., Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen u. dessen Ursachen. Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure 177.
- Bestehen von Molekülverbindungen in Gasform 345.
- Das Avogadro'sche Gesetz, abgeleitet aus der Grundvorstellung der me-chanischen Gastheorie 690.
- Nikisoroff u. Rosenstiehl, siehe Rosenstiehl u. Nikisoroff.
- Nencki, M., u. Schultzen, O., siehe Schultzen, O., u. Nencki, M.
- Norton, L. J., Färben u. Drucken (Patent) 505.

O.

- Odet u. Vignon, Darstellung von Salpetersäureanhydrid 714.
- Odling, Ueber die Atomtheorie 618.
- Oliver, L., u. Allum, C. O. Mc., Aufarbeitung alkalischer Salze. (Pa-tent) 317.

- Opl. u. Lippmann, Phenolsulfosäure 311.
- Oppenheim, Alph., Siedepunkte der Allylverbindungen 46.
- Verhalten nitrirter Kohlenwasserstoffe gegen Phosphorchloride 54.
- Erhitzen grösserer Mengen von Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt 55.
- Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrfach gechlorte Kohlenwasserstoffe 212.
- Jod- und Bromquecksilber 571.
- Otto, R., Einige organische Quecksilberverbindungen 608.
- Quecksilberdiphenyl 641.
- u. Dreher, E., siehe Dreher, E., u. Otto, R.
- Otto, W., Derivate des Bromanilins 408.
- Oxland, R., u. Hocking, J., Calciniren von Erzen (Patent) 317.
- P.**
- Paterno u. Amato, Crotonaldehyd 559.
- Paul, Phosphorgehalt des Eisens und erhärtete Kieselsäure 45.
- Paul, Rich., u. Müller, Dan., siehe Müller, Dan., u. Paul, Rich.
- Peligot, Werth des Kochsalzes für die Landwirthschaft 103. 747.
- Pelouze, E., Eigenschaft des Schwefels, sich in Steinkohlentheeröl zu lösen 283.
- Perkin, Constitution des Cumarins 166.
- Chlorsubstitutionen des Sumpfgases 286.
- Perry, F., Präserviren (Patent) 507.
- Personne, Anwendung des Terpentinöls als Gegengift gegen Phosphorvergiftung 104.
- Die giftigen Eigenschaften der Pyrogallussäure 561.
- Umwandlungen des Chlorals im Blut 658.
- Petit, Analysen von Weintraubensaft 562.
- Philipp, J., Bildung der Perjodate 149.
- Phipson, Verschiedene Spectra 382.
- Pierre, Isid., u. Puchot, Producte der Alkoholgährung der Rübensäfte 430.
- Pinner, A., u. Krämer, G., siehe Krämer, G., u. Pinner, A.
- Poggendorff, J. C., Galvanisches Verhalten des Palladiums 74.
- Prinvault, Verbindungen von PCl_3 mit Br. 747.
- Puchot u. Pierre, I., siehe Pierre, I., u. Puchot.
- R.**
- Radziszewski, Bronislas, Derivate der Phenyllessigsäure (α Toluylsäure) 207.
- Das Wachs im Getreidestroh 639.
- u. Henry, L., siehe Henry, L., u. Radziszewski.
- Rammelsberg, C., Bemerkungen zu den Angaben von Lautsch u. Fernlund über die Perjodate 17.
- Beziehungen zwischen der Circularpolarisation, der Krystallform und Molekularconstitution der Körper 31.
- Constitution des Tantalits und Columbits 87. 216.
- Bildung von Perjodaten aus Jodtiren durch Superoxyde 147.
- Berichtigung der Angaben über Maskelynes Beobachtungen (S. 167) 199.
- Constitution des Turmalins 349.
- Raoult, Einfluss des Aggregatzustandes der Metalle auf den Galvanismus 124.
- Fähigkeit des porösen Nickels, Wasserstoff zu condensiren 562.
- Rathke, B., Kriterien zur Erkennung von Molecularverbindungen 703.
- Renard, A., Massanalytische Bestimmung des Zinks durch gelbes Blutlaugensalz 189.
- Reynold, E., Schwefelharnstoff 44.
- Richard u. Berthelot, siehe Berthelot und Richard.
- Riche, Legirungen 555.

- Richter, V. von, Bromiren in Gegenwart von Quecksilberoxyd 662.
- Riese, F., Derivate des Dibrombenzols 61.
- Roberts, Ch., Bewegung des mit Wasserstoff beladenen Palladiums 287.
- Rochleder, Fr., Chrysophansäure 373.
- Roscoe, H. E., Vanadium 424.
- Rose, G., Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege 388.
- Rosenstiehl, Isomere Toluidine u. Nitrotoluole 430. 562.
- u. Nikisoroff, Isomere Toluidine u. Bromtoluole 558.
- Rossi u. Lieben, s. Lieben u. Rossi.
- Roussin, Chloralhydrat 714.
- Rowan, Die Bessemer-Flamme 194.
- Rüdorff, Fr., Die durch Auflösen von Salzen zu erzielende Temperaturerniedrigung 68.
- Ruotte u. Grimaux, siehe Grimaux u. Ruotte.
- Russel, Atomgewichtsbestimmungen von Nickel u. Cobalt 382.
- S.**
- Salet, Spectrum des Wasserstoffs 59. 75.
- Reagens auf Schwefel 659.
- Savigny u. Ferrouillat, Inulin 430.
- Schaeffer, L., Isomere Naphtole und deren Derivate 90.
- Naphtolacetylaether 131.
- Schär, E., Einige Reactionen der Cyanverbindungen mit Kupferoxydsalzen 750.
- Scheibler, C., Einfaches Verfahren, den procentischen Wassergehalt der verschiedenen Stärkemehlorten zu bestimmen 170.
- Betain 292.
- Analyse der Gold- u. Platin-Salze organischer Basen 295.
- Vorkommen einer mit der Asparaginsäure homologen neuen Säure in den Melassen der Rübenzuckerfabriken 296.
- Scheurer-Kestner u. Meunier, Verbrennungswärme der Steinkohlen 557.
- Schiff, H., Constitution des Amygdalins u. Phloridzins 743.
- Schmitt, R., u. Glutz, L., Diazophenole 51.
- Schorlemmer, Propylwasserstoff u. dessen Derivate 164.
- Constitution der unterschwefligsauren Salze 286.
- Schützenberger, Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Kohlenhydrate 163.
- Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf die Metalloide 219.
- Versuche zur synthetischen Darstellung der Glycoside 283. 556.
- Hydroschweflige Säure 431.
- Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Perchlorkohlenstoff 556.
- Schultzen, O., u. Nencki, M., Vorstufen des Harnstoffs im Organismus 566.
- Schwanert u. Limpricht, siehe Limpricht u. Schwanert.
- Schwarzenbach, Proteinkörper 551.
- Senhofer, C., Sulfooxybenzoesäure 532.
- Shepherd, Bleichen (Patent) 129.
- Sidot, Zersetzungsproducte des Schwefelkohlenstoffs 747.
- Silva, R., Isopropylverbindungen 218. 283. 312.
- Propylamin 559.
- u. Clermont, de, Pyrotraubensäure 40.
- Smith, Darstellung von Schwefeläethyl durch Einwirkung von Chloräethyl auf alkoholisches Schwefelkalium 382.
- M. H., u. Chapmann, E. Th., s. Chapmann, E. Th., u. Smith, M. H.
- Sommaruga, Ervin von, Kresylpurpursäure 578.
- Sorby, C. H., Jargonium 125 Ein neues Element in den Jargonen u. Zirkonen 193.
- Eine neue Löthrohr-Reaction auf Thallium 337.
- Spence, P., Fabrikation von Eisenvitriol (Patent) 318.

Spence, P., Alaun (Patent) 506.
 — Schwefelsaures Kali (Patent) 507.
 Steinauer, E., Das Bromhydrat
 u. seine Wirkung auf den Organismus 645.
 Stenhouse, Chloranil u. Bromanil 718.
 Stokes, Optische Eigenschaften der
 Körper 165.

T.

Tawildarow, N., Xylidin aus Isoxy-
 lol 553.
 Thiercelin, Salpetrige Säure als
 Reductionsmittel für die Jodate in
 den Mutterlaugen des Porusalpeters 79.
 Thomsen, Jul., Berechnung der
 Verbrennungswärme organischer Ver-
 bindungen 482.
 — Darstellung u. Eigenschaften des
 Chloralhydrats 597.
 — Darstellung von Selenensäure u. sele-
 niger Säure 598.
 — Eine neue den Platinbasen angehö-
 rige Gruppe von Doppelchloriden 668.
 — Ueber die Ungenauigkeit der von
 Favre und Silbormann mittelst des
 Quecksilbercalorimeters gemachten
 thermochemischen Bestimmungen 701.
 Thorpe u. Kekulé, siehe Kekulé
 u. Thorpe.
 Thudichum, Ueber Lutein u. das
 Spectrum gelber Körper 63.
 Tollens, B., Allylbromür u. Senföl
 40. Siedepunkte der Allylverbind-
 ungen 82. Allylverbindungen 124.
 — Störende Wirkung des Ammoniaks
 bei der Farbenreaction von Anilin
 mit Chlorkalk 189.
 — u. Henninger, A., Allylalkohol 37.
 38. 124.
 Tomlinson, Catharismus 127.
 Troost u. Hautefeuille, siehe
 Hautefeuille u. Troost.
 Tschermak, G., Constitution der
 Augite u. Amphibole 384.
 Tyndall, J., Chemische Effecte des
 Lichts 43.
 — Ueber die Atomtheorie 618.

V.

Vacher u. Elliot, siehe Elliot u.
 Vacher.
 Valsou, Beziehung der Kapillarer-
 scheinungen zur molekularen Wirkung
 der Körper 713.
 Vanghan, J., Benutzung der Abfall-
 laugen aus Weissblech-Fabriken (Pa-
 tent) 518.
 Vigier, Darstellung von Jodwasser-
 stoffsäure 37.
 Vignon u. Odet, Darstellung von
 Salpetersäurehydrid 714.
 Vogel, A., Wassergehalt des Stein-
 kohlenleuchtgases 107. Nachweis des
 Schwefelkohlenstoffgehalts im Stein-
 kohlenleuchtgase 741.
 Vogt, G., Producte der Behandlung
 der gechlorten Toluolsulfosäure u.
 Benzylsulfosäure mit schmelzendem
 Kali 284.

W.

Wagner, R., Nekrolog auf J. J. von
 Scherer 108.
 Wallace, Zuckerindustrie 64.
 Wallach, O., Paratoluidin u. Brom-
 toluol 626.
 Walter, K., Schwefelsäure (Patent)
 507.
 Wanklyn, A., Verbindungen des
 Organometalls Aethylnatrium 64.
 — Zwei neue Natriumverbindungen.
 Werthigkeit des Natriums 192.
 — Producte der successiven Einwirkung
 von Natrium u. Jodaethyl auf Essig-
 aether 425.
 — Salze des Acetylaethers 718.
 Watson, H.; Hengst, C.; Mu-
 schamp, J. B.; Wilson, N., Fa-
 brikation von Leuchtgas (Patent) 317.
 Weidel, H., Untersuchung des San-
 delholzes 581.
 Weith u. Merz, siehe Merz u. Weith.
 Welkov, A., Nitro- u. Amidoderivate
 des Cyannaphtyls 407.
 Weltzien, C., Verhalten der Silber-
 salze gegen Jod 335.

- Weselsky, P., Succinyl-derivate 518.
 Doppelenverbindungen 588.
 — u. Hlasiwetz, H., Bijodphenol 522.
- Wichelhaus, H., Bemerkungen zu
 A. Wanklyn's Mittheilungen über
 Aethylnatrium 65.
 — Umwandlungen des Orthoameisen-
 säureäthers 115.
 — Hypothesen über die Constitution
 des Benzols 197.
 — Zur Kenntniss der molekularen Ver-
 bindungen 302.
 — Ein neues Phosphamid 502.
 — u. Darmstädter, L., Abkömmlinge
 des Naphtols u. Naphtolbioxyls
 113.
 — — Abkömmlinge des Naphtalins 356,
 — — Darstellung von Farben aus Napht-
 talin (Patent) 507.
 — u. Martius, C. A., Dinitrokresol,
 206.
- Williams, Einwirkung von Phosphor-
 pentachlorid auf Schwefelsäure 381.
- Williamson, Ueber die Atomtheorie
 und die Begründung derselben 192.
 315. 616.
 — Krystallisation von Zucker bei Zu-
 satz verschiedener Salze 64.
- Willm u. Caventou, siehe Caven-
 tou u. Willm.
- Wilson, N.; Hengst, C.; Mu-
 schamp, J. B.; Watson, H.;
 Fabrikation von Leuchtgas (Pat.) 317.
- Winkelhofer, E., Mittel zur gänz-
 lichen Beseitigung des Stossens sie-
 dender Flüssigkeiten 194.
- Wislicenus, J., Verschiedene Modi-
 ficationen der Milchsäure 550. 619.
 — Untersuchungen über die Säuren
 der Reihe $C_n H_{2n} (COHO)_2$. 720.
- Wreden, F., Versuche zur Darstellung
 der Camphersäure 552.
- Wright u. Matthiessen, Narcotin
 193.
 — Verhalten des Morphins 286. 336.
- Wroblewsky, Isomere Nitrotoluole
 u. Chlortoluidine 661.
- Wurtz, Hydrür des Kupfers 38.
 — Darstellung von Benzoësäure durch
 Einwirkung von Natriumamalgam auf
 Monobrombenzol u. Kohlensäureäther
 81. 313.
 — Einwirkung von Glycolchlorhydrin
 auf Anilin u. Toluidin 81. 428.
 — Butylen 104.
 — Ein Isomeres des Cholins 124.
 — Dampfdichte des Phosphorsuper-
 chlorids 162.
- Wyrouboff, Ferro- u. Ferridcyan-
 wasserstoffverbindungen 313.

Z.

- Zinin, N., Zersetzung des Benzimids
 509. 552.
- Zinke, Th., Zur Synthese aromatischer
 Säuren 737.

Sach-Register.

A.

- Acetamid. Einwirkung von CS_2 *A. Ladenburg* 271. Einwirkung von PCl_5 *L. Henry* 306. Verhalten im Organismus *O. Schultzen* u. *M. Nencki* 569. Acetenylbenzol siehe Phenylacetylen.
- Aceton. Condensationsproducte desselben. *V. v. Richter* 662.
- Acetonitril. Bildung aus Acetamid, *L. Henry* 306.
- Acetyl-Aether. *Wanklyn* 718.
- Acetylen. Acetylen Schwefelsäure *Berthelot* 104. Einfluss des Drucks auf die Zerlegung desselben *Berthelot* u. *Schützenberger* 162. Spectrum des Acetylen *Berthelot* u. *Richard* 429. Acetylenchlorüre *Berthelot* u. *Jungfleisch* 560.
- Acraldehyd. *A. Kekulé* 366.
- Acroleinammoniak. Destillationsproducte desselben *A. Baeyer* 355.
- Adipinsäure. Bildung aus Schleimsäure *L. Marquardt* 385. Eine mit der Adipinsäure isomere Säure *Wislicenus* 720.
- Aether. Theorie für die Bildung desselben *C. Friedel* 80. 313. Aetherartige Derivate der mehratomigen Säuren und Alkohole *L. Henry* 276 ff. 664. 710.
- Aethyl. Siedepunkt der Aethylverbindungen verglichen mit denen der Allylverbindungen *Alph. Oppenheim* 46. Triäthylphosphin - Verhalten gegen CS_2 u. CSO *A. W. Hofmann* 73.
- Halbgeschwefeltes Aethyl - Urethan *A. W. Hofmann* 117. Geschwefeltes Aethyl - Urethan. Ders. 118. 119. Aethylglycol, Aethylglycolsäure, Aethylchlorür *L. Henry* 276. Schwefeläthyl (aus Chloräthyl und alkohol. Schwefelkalium). Aethylunterschwefelige Säure *Smith* 382. Aethylbenzoesäure *T. E. Thorpe* u. *A. Kekulé* 421. Teträthylphosphoniumtrijodid, Teträthylarsoniumtrijodid *M. Jørgensen* 463. Triäthylsulfon, Aethylendiäthylsulfon etc. *Fr. Dehn* 479. Zweifach Schwefeläthyl *L. Henry* 636.
- Aethylen. Aethylen natrium *A. Wanklyn* 64. *H. Wichelhaus* 65. Aethylenchlorid, Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe *A. Oppenheim* 212. Vorlesungsanalyse des Aethylengases *A. W. Hofmann* 248. Verbindung von Aethylen mit Salpetersäure, Trichloräthylen *H. Kolbe* 328. *A. Kekulé* 329. Diäthylendisulfinchlorür *Fr. Dehn* 480. Aethyleneisenchlorid *J. Kachler* 510. Aethylensulfosaures Natrium mit KOH behandelt *Berthelot* 560. Ein Isomeres des Aethylendiphenyldiamins *A. W. Hofmann* 649.
- Aethylenchlorid. Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe *A. Oppenheim* 213.
- Affinitätslehre. Bemerkungen zu derselben *H. L. Buff* 142.
- Alaun. Patent zur Darstellung *P. Spence* 506. Zersetzbarkeit der Alaunlösungen durch Wasser *Günning* 650.

- Hemiädrisch-parallelfächige Formen an demselben *Jeannetta* 745.
- Albumin. Eine lösliche, durch Wärme nicht coagulirbare Modification desselben *Monnier* 188.
- Aldehyd. Condensationsproducte desselben *A. Kekulé* 365. Chlorbuttersäurealdehyd *A. Kekulé* 368. Aldehyd im Rohspiritus *G. Krämer* u. *A. Pinner* 402.
- Aldehydin (Collidin). Homolog mit Picoiin *A. Baeyer* 399.
- Alizarin. Künstliche Bildung *C. Graebe* u. *L. Liebermann* 14. 332. 505.
- Alkaloide. Zersetzung derselben durch den electrischen Strom *Bourgoin* 15. 659. Physiologische Eigenschaften derselben *F. Jolyet* u. *Andr. Cahours* 41.
- Alkohol. Auffindung im Holzgeist *Lauth* 105. *Gautier* *ibid.* Alkohole aus Rübensäften *J. Pierre* u. *Puchot* 430. Nachweis von Alkohol im Harn *Lieben* 614. Constitution *Morkownikoff* 660. Aetherartige Abkömmlinge der mehratomigen Alkohole *L. Henry* 664.
- Alloxansäure mit Essigsäure u. salpetrigs. Alkalien erhitzt *W. Gibbs* 344.
- Alloxantin mit Essigsäure u. salpetrigsauren Alkalien erhitzt *W. Gibbs* 343.
- Allylalkohol. *B. Tollens* u. *A. Henninger* 38. *B. Tollens* 124. Allylbromür *Ders.* 40. Siedepunkte der Allylverbindungen *A. Oppenheim* 46. *B. Tollens* 82. Halbgeschwefeltes Allylurethan *A. W. Hofmann* 119. Geschlortes Chlorallyl, mit Schwefelsäure behandelt *A. Oppenheim* 214. Diallyl *L. Henry* 279. Dibromallylamin *A. Baeyer* 398. Tribromallyl *Ders.* Trisulfocyan-Allyl *L. Henry* 637.
- (Ameisensäure.) Umwandlungen des Orthoameisensäureäthers *H. Wichelhaus* 115.
- Ammelid, triäthylirtes *A. W. Hofmann* 604.
- Ammoniak. Austreibung und Condensirung desselben *J. Baggs* u. *F. Braby* (Patent) 128. Oxydation desselben (Vorlesungsversuch) *A. W. Hofmann* 252. Ammoniumbasen *A. W. Hofmann* u. *Ch. Girard* 451.
- Amygdalin. Constitution, acetylirtes Amygdalin, Amygdalinsäure *Hugo Schiff* 743.
- Amylalkohol. *E. Th. Chapman* u. *M. H. Smith* 128. Darstellung von Amyloxyd *Friedel* 715.
- Anethol. Formel u. Derivate *A. Ladenburg* 189. 371. Mit PCl_5 behandelt *L. Henry* 666.
- Anilid. Acetanilid *Merz* u. *Weith* 432. Tricarbohexanilid *A. W. Hofmann* 455. 456. Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Sulfocarbanilid (Diphenylsulfocarbamid) *H. L. Buff* 498.
- Anilin. Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf dasselbe *Wurtz* 81. 428. Verhinderung der Färbung desselben durch Chlorkalk *Tollens* 189. Einwirkung von Schwefel *Merz* u. *Weith* 341. Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyananilin *P. Griess* 370. Derivate aus Bromanilin *W. Otto* 408. Chemische Natur des Anilingrüns u. -violets *A. W. Hofmann* u. *Ch. Girard* 440.
- Anisol. Einwirkung von Natriumamalgam *A. Ladenburg* 372.
- Anissäure mit PCl_5 behandelt *L. Henry* 665. Anisaldehyd *Ders.* 666. Anisnitril aus Anisamid, Nitroanisnitril *ibid.*
- Anthracen. Alizarin aus Anthracen *C. Graebe* u. *C. Liebermann* 14. 332. 505. Mit Chromsäurechlorid behandelt *E. Carstanjen* 633. Anthracencarbonsäure *C. Graebe* u. *C. Liebermann* 678.
- Anthrachinon. Derivate desselben, Bibromanthrachinon *C. Graebe* u. *C. Liebermann* 333. Patent zur Darstellung von Alizarin aus demselben. Die

- selb. 505. Bichloranthrachinon *E. Carstanjen* 634.
- Anthranilsäure.** Einwirkung von Cyan auf dieselbe *P. Griess* 415.
- Aromatisch.** Reduction aromatischer Körper *A. Baeyer* 21. Uebersicht über die aromatischen Säuren *Ders.* 97. Bemerkungen zur Theorie über die aromatischen Verbindungen *A. Ladenburg* 140. 272. Schmelzen aromatischer Verbindungen mit Aetzkali *A. Kekulé* 651. Synthese aromatischer Säuren *Th. Zinke* 737.
- Asparaginsäure.** Eine mit derselben homologe Säure aus den Zuckermelassen *C. Scheibler* 296.
- Atom.** Gesetzmässigkeit innerhalb der Atomgewichte *Mendelajeff* 553. Atomicität *Williamson* 192. Ueber die Atomtheorie *Ders.* 315. 316. *Brodie* 617. *Frankland* 618. *Odling* *ibid.* *Miller* *ibid.* *Tyndall* *ibid.*
- Atropintriiodid** *S. M. Jørgensen* 463.
- Augit.** Constitution der Augite *G. Tschermak* 384.
- Avogadro'sche Gesetz,** abgeleitet aus der Grundvorstellung der mechanischen Gastheorie *Alex. Naumann* 690.
- B.**
- Backpulver,** Hörsford'sches *J. v. Liebig* 7.
- Baldrianaldehyd.** Darstellung *A. Baeyer* 98. Baldriansäure aus Angelicasäure *M. Ascher* 685.
- Bariumcyanüre** *P. Weselsky* 588.
- Batterie.** Wärmewechsel in der electrischen *Raoult* 124.
- Benzamid.** Einwirkung von PCl_5 auf Benzamid *L. Henry* 307. Einwirkung von Jod auf Thiobenzamid *A. W. Hofmann* 645.
- Benzil.** *Limpricht* u. *Schwanert* 134. 610.
- Benzilsäure** *A. Jena* 384. *Limpricht* 611. Benzilalkohol aus Perubalsam *J. Kachler* 514.
- Benzimid.** Zersetzung in zugeschmolzenen Röhren *N. Zinin* 509.
- Benzoëssäure.** Amido- u. Diamidobenzoëssäure mit Harnstoff geschmolzen *P. Griess* 47. Bildung aus Monobrombenzol und Chlorkohlensäureäther *Wurtz* 81. 313. Aethylbenzoëssäure *T. E. Thorpe* u. *A. Kekulé* 421. Amidobenzoëssäuren mit JH reducirt *Rosenstiehl* 430. Uramidobenzoëssäure, Dinitrobenzoëssäure *P. Griess* 434. Oxybenzoëssäure, Aethyloxybenzoëssäure, Acetoxybenzoëssäure *K. A. Heintz* 497. Benzolsulfurylbichlorphosphamid *H. Wichelhaus* 504. Schmelzpunkte der Gemische von Benzoëssäure u. Zimmtsäure *J. Kachler* 515. Sulfoxybenzoëssäure *C. Senhofer* 532. Aethylparoxybenzoëssäure *E. Fuchs* 624.
- Benzoin.** *Limpricht* u. *Schwanert* 134. 610.
- Benzol.** Krystallmessungen von Dibrombenzol *Friedel* 16. Krystallmessungen von Bichlorbenzol *Descloizeaux* 16. β Dibrombenzol, β Nitro dibrombenzol *Ferd. Riese* 61. Einwirkung von BrH auf Nitrobenzol *H. Baumhauer* 122. Hypothesen über die Constitution des Benzols *H. Wichelhaus* 197. *A. Ladenburg* 140. 272. *A. Kekulé* 362. Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorbenzol *A. Oppenheim* 213. Diazocyanbenzol, Diazocyanbenzolimid, Chlorbenzonitril, Jodbenzonitril *P. Griess* 369. 370. Monobrombenzolsulfosäure *B. Genz* 405. Benzolsulfamid mit PCl_5 behandelt *H. Wichelhaus* 502. Benzolsulfurylbichlorphosphamid *ibid.* Abscheidung des Benzols und seiner Homologen aus dem Steinkohlengas (Patent) *W. B. Lake* 508. Sulfocyanbenzol, Nitrosulfocyanbenzol, Sulfocyanmethylbenzol *L. Henry* 637. Azobenzol *A. Baeyer* 683.
- Benzonitril.** Bildung aus Benzamid *L. Henry* 307.
- (Benzylsulfosäure.) Behandlung von gechlorter Benzylsulfosäure mitschmelzendem Kali *G. Vogt* 284.

- (Bernsteinsäure.) Succinimid, Jod-succinimid *N. Bunge* 509. Succinylphenol, Schwefelbernsteinsaures Kali, Schwefelbernsteinsäure *P. Weselsky* 518.
- Bessemer-Flammen *Rowan* 194.
- Betaïn. *C. Scheibler* 292.
- Bilinearin. *O. Liebreich* 13.
- Birkentheer. *Louguine* 312.
- Bleichen (Patent). *Shepherd* 129.
- (Bor.) Chlorbor, Brombor *Gustavson* 661.
- Brauen (Patent) *E. Beanes* 129.
- Brod. Bereitung *J. v. Liebig* 4.
- Brom. Einführung von Brom in Verbindungen bei Gegenwart von Quecksilberoxyd *V. v. Richter* 662.
- Bromalhydrat. Darstellung u. Einwirkung auf den thierischen Organismus *E. Steinauer* 645.
- Bromanil, Bromanilsäure, Bromanil-Phenylamid *Stenhouse* 718.
- Buchenholztheerkreosot, rheinisches *S. Marasse* 71.
- Buttersäure. Isopropyläther ders. *Silva* 283. Chlorbuttersäurealdehyd *A. Kekulé* 368. Einwirkung von CNK auf die Aether der Brombuttersäuren *Wislicenus* 721.
- Butylalkohol. Senföl der Butylreihe *A. W. Hofmann* 102. Gährungsbutylalkohol, Butyljodür, Butylbromür, Butylacetat, Quecksilberbutyl *E. Th. Chapman* u. *M. H. Smith* 127. 128. 191. Butylalkohol im Vorlauf des Fuselöls *G. Krämer* u. *A. Pinner* 404. Primärer Alkohol aus Butylaldehyd *Lieben* u. *Rossi* 429.
- Butylen. Butylenjodid, -bromid *Wurtz* 104.
- C.**
- Campher. Zusammensetzung *Gal* 77. Destillationsproducte mit Chlorzink *Rommier* 191.
- (Camphersäure). Darstellung von Bromcamphersäure *F. Wreden* 552.
- Canaübawachs. *Maskelyne* 44.
- Capillarität. Beziehung zur molekularen Wirkung der Körper *Valson* 713.
- Carbonate. Bestimmung der mineralogischen Formel einiger gemischten rhomboëdrischen *Alph. Cossu* 697.
- Catharismus. *Tomlinson* 127.
- Cellulose. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese *Schützenberger* 163.
- Cérosie. *B. Rudziszewsky* 639.
- Chemie. physiologische *F. Jolyet* u. *Andr. Cahours* 41.
- China. Jodüre der Chinaalkaloide *S. M. Jørgensen* 462.
- Chinin. saures schwefelsaures, als Lichtschirm angewendet *Morren* 556. Oxydationsproducte *Caventou* u. *Willm* 554. 715.
- Chinolin. Chinolinsulfosäure, Tribromchinolin, Cinchonin-Chinolin *N. Lubavin* 400.
- (Chinon). Trichlorchinon durch Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Benzol *E. Carstanjen* 633.
- Chloral. Verhalten im thierischen Organismus *O. Liebreich* 269. Darstellung *C. A. Martius* u. *P. Mendelssohn-Bartholdy* 353. *Dan. Müller* u. *Rich. Paul* 541. *Jul. Thomsen* 597. Verhalten im Organismus *Personne* 658. Antidot gegen Chloralvergiftung *O. Liebreich* 673. Chloralhydrat *Roussin* 714.
- Chloranil. Chloranilsäure, Chloraniläther *Stenhouse* 718.
- Chlorkohlenstoff. Chlorkohlenstoffe, Dinitrochlorkohlenstoff (Dinitroperchloräthylen) *H. Kolbe* 326. Perchlorkohlenstoff mit SO₂ behandelt *Schützenberger* 556.
- Chlornatrium. Werth dess. für die Landwirthschaft *Peligot* 103.
- Chlorocodid. *Matthiessen* u. *Wright* 743.
- Chlorstickstoff. Messung der explosiven Eigenschaften desselben *St. Claire Deville* u. *Hautefeuille* 431.

- Cholin, siehe Sinkalin.
- Chromsäure. Salze ders. *C. Freese* 476. Einwirkung von Chromsäurechlorid auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe *E. Carstanjen* 632.
- Chrysanilin. Dijodhydrat u. Monojodhydrat des Trimethylchrysanilins, Dijodhydrat des Triäthylchrysanilins *A. W. Hofmann* 379. 380.
- Chrysophansäure. *Fr. Rochleder* 373.
- Chrysotoluidin. *A. W. Hofmann* 380.
- Cinchonin. Cinchonin-Chinolin *N. Lubavin* 400. Oxydationsproducte: Cinchotenin, Carboxycinchoninsäure, Hydrocinchonin *Caventou u. Willm* 554. 715.
- Cinchotenin, *Caventou u. Willm* 555.
- Cinnamein. *J. Kachler* 512.
- Cirkularpolarisation. Beziehung ders. zu der Krystallform u. Molekularconstitution der Körper *C. Rammelsberg* 31.
- Cobalt. Atomgewichtsbestimmung *Russel* 382. Cobaltcyanüre *P. Weselsky* 588.
- Codein. Verhalten gegen Salzsäure *Matthiessen u. Wright* 336. Codeintrijodid *S. M. Jørgensen* 461.
- Collidin. Verglichen mit Aldehydin *A. Baeyer* 400.
- Colloidalsubstanzen *Gunning* 650.
- Columbit, Constitution *C. Rammelsberg* 87.
- Coniin. physiologische Wirkungen von Coniin, Aethyl-Diäthyl-coniin-jodür *F. Jolyet u. Andr. Cahours* 41.
- Copiren von Manuscripten durch die Presse *Carré* 285.
- Corallin, giftige Eigenschaften dess. *Tardieu u. Roussin* 59.
- Cotarnin aus Narkotin *Matthiessen u. Wright* 193. Trijodid *S. M. Jørgensen* 462.
- Cresol, siehe Kresol.
- Crotonaldehyd. *A. Kekulé* 367. *A. Baeyer* 399. Durch Erhitzen von Aethylidenchlorür mit Aldehyd dargestellt *Paterno u. Amato* 559.
- Cumarin. Auffassung der Constitution Cumarinsäure *Perkin* 166.
- Cumidin aus Cuminsäure *A. W. Hofmann u. C. A. Martius* 412.
- Cuminsäure. Chlorcuminsäure, Oxycuminsäure *Ed. Czumpelik* 613.
- Cumonitril. Nitrocumonitril, Amidocumonitril *Ed. Czumpelik* 182.
- Cyan. Polymeres Cyanbromid *A. Egghis* 159. Hydrate der Cyanwasserstoffsäure *A. Gautier* 161. Natur der Cyanüre u. Cyansäure *C. W. Blomstrand* 203. 205. Ferro- u. Ferridcyanwasserstoffverbindungen *Wyruboff* 313. Cyanäthin, Cyanmethin *Al. G. Bayer* 319. 320. Nitro- u. Amidoverbindungen des Cyannaphtyls *A. Welkov* 407. Einwirkung von Cyan auf Anthranilsäure *P. Griess* 415. Doppelcyanverbindungen *P. Weselsky* 588. Dicyandiamid aus Sulfoharnstoff *A. W. Hofmann* 605. Sulfocyanüre der Alkoholradikale *L. Henry* 636. Reactionen der Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Cyanverbindungen *Ed. Schaer* 730.
- Cyanmethin *Al. G. Bayer* 319.
- Cyanin. Absorptionsspectrum dess. *Phipson* 382.
- Cymol. Neue Darstellungsweise aus Campher; Oxyderivat dess. *R. Pott* 121. Aus Ptychotis Ajowan *Hugo Müller* 130.
- Cymophenol. *Hugo Müller* 130.

D.

- Dampfichte. Veränderlichkeit ders. *Aug. Horstmann* 299.
- Diallyl. Verbunden mit Untersalpetersäureanhydrid u. unterchloriger Säure *L. Henry* 279.
- Dialursäure. Mit Essigsäure u. salpetrigsauren Alkalien erhitzt *W. Gibbs* 344.
- Diazophenole. Metadiazophenolschweflige Säure, Dichlordiazophenol *R. Schmitt u. L. Glutz* 51. 52.
- Dolomit *Alph. Cossa* 697.

Druck. Einfluss desselben auf chemische Reactionen *Berthelot* 103.
Drucken u. Färben (Patent) *J. L. Norton* 505.

E.

Eisen. Ausdehnung von erkaltendem Eisendraht *G. Gore* 63. Eisen und Stahl (Patent) *J. Bowron* u. *G. Lunge* 129. Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen *Elliot* u. *Vacher* 165. Affinität in Eisenchloridlösungen ohne Veränderung des Aggregatzustandes *A. Müller* 173. Dissociation des Eisenchlorids *Debray* 190. Eigenschaften des Eisenchlorids und Fällung durch essigsäures Natron *ibid.* Bildung von Eisensäure (Vorlesungsversuch) *A. W. Hofmann* 239. Bereitung von Gusseisen (Patent) *S. Heaton* 316. Fabrication von Eisenvitriol (Patent) *P. Spence* 318. Schmiedeeisen und Gussstahl (Patent) *H. Bessemer* 318. Gusseisen (Patent) *C. D. Abel* 504.
Electrolyse. Volumetrische Analyse der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniaks durch dies. (Vorlesungsversuch) *A. W. Hofmann* 241. Electrolyse von Lösungen *Bourgoin* 563. 653.
E modin. Reindarstellung desselben aus Chrysophansäure *Fr. Rochleder* 373.
Epichlorhydrin. Zur Constitution desselben *L. Darmstädter* 214.
Erz. Calciniren von Erzen (Patent) *R. Oxland* u. *J. Hocking* 317.
Esmarkit. *Descloizeaux* 563.
Essigäther. Producte der successiven Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf denselben *J. A. Wanklyn* 425.
Essigsäure. Einwirkung von Essigsäure auf Nitrile *Gautier* 105. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Kohlenhydrate *Schützenberger* 163. Verhalten trichloressigsaurer Salze im Organismus *O. Liebreich* 269. Essigsäure durch Gährung aus Holzgeist *Béchamp* 432.

Euxanthon. *A. Baeyer* 354. Euxanthonsäure *ibid.*

F.

Färben und Drucken (Patent) *J. L. Norton* 505.
Farbextraction aus der Krappwurzel (Patent) *G. T. Bonsfield* 507.
Farbstoff (Patent) aus Anthracen. *C. Liebermann* u. *C. Gräbe* 505. — (Patent) aus Naphthalin. *L. Darmstädter* u. *H. Wichelhaus* 507.
Ferro- und Ferridcyanwasserstoffverbindungen *Wyrouboff* 313.
Fett. Verseifung mittelst Schwefelsäure *Bouis* 79. Zusammensetzung einiger Fettsalze *Cloëz* 285.
Fettsäuren. Einwirkung von Brom auf die Salze derselben *Chapmann* 166. Vorkommen in den Destillationsproducten des Holzes *Barre* 310.
Fibroferrit. Constitution *Erlenmeyer* 291.
Flamme. Vorlesungsversuch *A. W. Hofmann* 254.
Fleisch. Conservirung (Patent) *H. A. Bonneville* 129.
Flüssigkeit. Beseitigung des Stossens derselben beim Sieden *E. Winkelhofer* 194.
(Fluor.) Verhalten des Fluorwasserstoffs *G. Gore* 62.
Furfurol. Constitution *H. Limpricht* 211.
Fuselöl. Im Rohspiritus *G. Krämer* u. *A. Pinner* 402.

G.

Gas. Vergleichung des Gasvolums unter denselben Veränderungen der Temperatur und des Drucks. (Vorlesungsversuch) *A. W. Hofmann* 257. Compression durch Quecksilberdruck (Vorlesungsversuch) *A. W. Hofmann* 260.
Glas. Färbung durch das Licht. *Bontemps* 713.
Glycerin. Trimethylglycerinammonium *V. Meyer* 186. Gährungspro-

**

- ducte aus demselben *Béchamp* 561.
 Glycerinsulfocyanür *L. Henry* 637.
 Glycocoll. Mit Harnstoff geschmolzen *P. Griess* 106. Verhalten im Organismus *O. Schultzen* und *M. Nencki* 569.
 Glycolchlorhydrin. Einwirkung auf Anilin und Toluidin *Wurtz* 81. 428.
 Glycose. Anwesenheit im Zucker *Dubrunfaut* 104. Mit Essigsäureanhydrid behandelt *Schützenberger* 163.
 Glycoside. Synthetische Darstellung *Schützenberger* 283. 556.
 Gold. Verhalten der Goldcyanürsalze gegen Salzbilder *C. W. Blomstrand* 203. Bestimmung des Goldes in den Salzen organischer Basen *C. Scheibler* 295. Bildungsweise von Goldchlorid *Debray* 658.
 Graphit. Oxydationsstufen, Graphitoxyd, Pyrographitoxyd *Berthelot* 58. Abscheidung aus anderen Körpern *Berthelot* 77.
 Grubengas. Vorlesungsanalyse *A. W. Hofmann* 248.
 Guanidin. Triphenylguanidin *A. W. Hofmann* 452. *H. L. Buff* 499. Tritolylguanidin *ibid.* *Bouchardat* 615. Guanidine, Triäthylirtes Guanidin *A. W. Hofmann* 600. 601. Neue Bildungsweise von α Triphenylguanidin *V. Merz* u. *W. Weith* 621. Dioxylguanidin *B. Genz* 637. α u. β Diphenylguanidin 688. Triphenylguanidin und Schwefelkohlenstoff *F. Hombrecker* 689.
- H.**
- Härtung von Bronze und Stahl *Riche* 555.
 Halhydratwasser. *E. Erlenmeyer* 289.
 Harn. Titrierung *O. Schultzen* und *N. Nencki* 568.
 Harnsäure. Einwirkung salpetrigsaurer Alkalien auf Harnsäure u. deren Derivate *W. Gibbs* 341. Einwirkung von übermangansaurem Kali *Ders.* 344.
 Harnstoff. Geschwefelter Harnstoff aus Schwefelcyanammonium *E. Reynold* 44. Einwirkung von Harnstoff auf aromatische Amidosäuren *P. Griess* 47 auf Glycocoll *P. Griess* 106. Bildung aus Carbonylchlorid und Ammoniak *G. Bouchardat* 160. Einwirkung von geschwefeltem Harnstoff auf Anilin *A. W. Hofmann* 457. Vorstufen des Harnstoffs im Organismus *O. Schultzen* u. *M. Nencki* 566. Entschweflung des Aethylsulfoharnstoffs *A. W. Hofmann* 600. Entschweflungsproducte des Diäthylsulfoharnstoffs. (Entschweflung in Gegenwart von Aethylamin) *Ders.* 601. Entschweflung des Diäthylsulfoharnstoffs in Gegenwart von NH_3 *Ders.* 602. Entschweflung des Monoäthylsulfoharnstoffs *ibid.* Entschweflung des normalen Sulfoharnstoffs 605.
 Hemipinsäure. *Matthiessen* und *Wright* 193.
 Hexamethylenamin. *Butlerow* 106. *A. W. Hofmann* 154.
 Hisingerit. *Church* 719.
 Hochofen. Chemie dess. *L. Bell* 287.
 Holz. Säuren in den Destillationsproducten desselben *Barre* 310.
 Homologie. Begriff derselben *Friedel* 616.
 Hydrocinchonin. *Caventou* u. *Willm* 554.
 Hydroxyl. Angreifbarkeit der Hydroxylgruppe durch Chlor- u. Bromphosphor *L. Henry* 278.
 Hydroxylamin. Synthese. *E. Ludwig* u. *Th. Hein* 613. 671.
 Hyppogüsäure. *S. Marasse* 361.
- I.**
- Indol. Eine mit dem Azodioxindol isomere Verbindung *P. Griess* 418. Synthese des Indols *A. Baeyer* und *A. Emmerling* 679. Oxindol, Dioxindol *ibid.* *A. Kekulé* 748.
 Inulin mit Essigsäureanhydrid behandelt *Schützenberger* 163. Aus der

- Dahlia verschieden von dem aus dem Alant *Ferrouillat* u. *Savigny* 430.
 Invert-Zucker. *Dubrunfaut* 714. 745.
Maumené *ibid.*
- Isatin, Isatinsäure, Constitution *A. Baeyer* u. *A. Emmerling* 681. *A. Kekulé* 748.
- Isobutylalkohol. *Morkownikoff* 660.
A. Bulow *ibid.*
- Isomorphismus. *A. Kekulé* 656.
- Isopropylverbindungen, Isopropyl-Valerianat, Isopropyl-Formiat, Triisopropylamin *Silva* 218. Bernsteinsäure-Isopropyläther *Ders.* 312. Schwefelcyan-Isopropyl: Schwefelisopropyl, Hydroschwefel- (Mercaptan-) Isopropyl *L. Henry* 496.
- Isopurpursäure. *E. v. Sommaruga* 579.
- J.**
- Jacobsit. *Damour* 431.
- Jargonium. *C. H. Sarby* 125. *Forbes* 337. 383.
- Jod. Ueberjodsäure Salze *C. Rammelsberg* 17. 147. Krystallisation und Circularpolarisation von überjodsäurem Natron *O. Rammelsberg* 32. Darstellung von Jodwasserstoffsäure *Vigier* 37. *Debray* u. *Friedel* *ibid.*. Reduction von Jod aus den Laugen des Perusalpeters durch salpetrige Säure *Thiercelin* 79. Jodsaures Kali, Natron *C. Rammelsberg* 147. Bildung von überjodsäuren Salzen *J. Philipp* 149. Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff *Alex. Naumann* 177. Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure. *Ders.* 179. Verhalten von Jod gegen Silbersalze *C. Weltzien* 335. Jodide der Opiumbasen *S. M. Jörgensen* 460. Turmalinartige Eigenschaften des Jods *S. M. Jörgensen* 465. Bildung von Jodsubstitutionsproducten bei Gegenwart von Quecksilberoxyd *Hlasiwetz* (522) 551. Wiedergewinnung des Jod aus Quecksilberjodür *L. Henry* 599.
- Jodoform. Entstehung und Verwendung als Reaktionsmittel *Lieben* 549.
- K.**
- Kali. Patent zur Darstellung des schwefelsauren *P. Spence* 507.
- Kieselsäure. Mit eingeschlossenen Organismen 45. Darstellung von krystallisirter auf trockenem Wege *G. Rose* 388.
- Kohlenhydrate. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dies. *Schützenberger* 163.
- Kohlenoxychlorid. Einwirkung auf die Kohlenwasserstoffe *M. Berthelot* 288.
- Kohlenoxysulfid. Neue Bildungsweise *A. Ladenburg* 30. 53. Reinigung u. Verhalten gegen Triäthylphosphin *A. W. Hofmann* 73. Bildung aus SO_3 und CS_2 *A. E. Henry* 713.
- Kohlensäure-Aether. Bildung aus Natrium-Aethylat und Oxalsäureäther *Dittmar* u. *Cranston* 716.
- Kohlenstoff. Trennung und Eigenschaften *Berthelot* 57. 77. Oxydation der Kohlenstoffverbindungen mit Chromsäure *Berthelot* 59. Abscheidung aus kohlenstoffhaltigen Körpern *Berthelot* 77.
- (Kohlenwasserstoff.) Einwirkung von Schwefelsäure auf die gechlorten Kohlenwasserstoffe *A. Oppenheim* 212.
- Kresol. Zweifach-gechlortes *L. Henry* 135. Dinitrokresol *C. A. Martius* u. *H. Wichelhaus* 206. (γ) Kresol aus Thymol *A. Engelhardt* u. *P. Latschinoff* 510. Aethyl-, Aethylen-, Acetyl-, Kresol *E. Fuchs* 623.
- Kresotinsäure aus Xylolsulfosäure *A. Engelhardt* u. *P. Latschinoff* 661.
- Kresylalkohol. Vorkommen im Buchenkreosot *S. Murasse* 71.
- Kresylpurpursäure. *Ervin von Sommaruga* 578.
- Kresylsäure. Neue Bildungsweise *G. Vogt* 284.

- Kupfer. Verbindung mit Wasserstoff
Wurtz 38. Fällung und Trennung
(Patent) *G. Bischof* 317. Ueberzie-
hen mit Kupfer (Patent) *G. J. Hinde*
508. Reactionen der Kupferoxydsalze
in Gegenwart von Cyanverbindungen
Ed. Schaer 730.
- Kyaphenin. *L. Henry* 307.
- L.**
- Lactose. Mit Essigsäureanhydrid be-
handelt *Schützenberger* 164.
- Laurus Sassafras. Aetherisches Oel
desselben *Grimaux* u. *Ruotte* 138.
- Leucanilin. Octomethylirtes *A. W.*
Hofmann u. *Ch. Girard* 448.
- Leuchtgas. Wassergehalt im Stein-
kohlenleuchtgase *A. Vogel* 107. Fa-
brication (Patent) *C. Hengst*, *H. Wat-
son*, *J. B. Muschamp*, *N. Wilson* 317.
Schwefelkohlenstoffgehalt im Stein-
kohlenleuchtgase *A. Vogel* 741.
- Leucin. Vorkommen im Organismus
O. Schultzen u. *N. Nencki* 567. Ver-
halten im Organismus. *Dies.* 570.
- Licht. Chemischer Effect desselben.
J. Tyndall 43.
- Löffelkrautöl. *A. W. Hofmann* 102.
- Lösungsmittel. Gesetz der Theilung
von Körpern zwischen zwei Lösungs-
mitteln *Berthelot* u. *Jungfleisch* 555.
Zustand der Salze in Lösungen *Ber-
thelot* u. *Martin* 557.
- Lutein. Spectrum *Thudichum* 63.
- M.**
- Magnesium. Constitution der schwe-
felsauren Magnesia *E. Erlenmeyer*
290. Anzünden eines Gemisches von
Chlor und Wasserstoff durch Magne-
siumdraht; Magnesium brennbar in
Wassergas, Stickoxydul und Stick-
oxyd *Fr. Kessler* 369.
- Malonylharnstoff. *A. Baeyer* 683.
(Mannit.) Acetylderivate des Mannits
Grange 314.
- Matras. Anwendung *A. Oppenheim* 55;
- Meconin aus Narcotin *Matthiessen* u.
Wright 193.
- (Melamin.) Triäthylirtes Melamin *A.*
W. Hofmann 603.
- Melanilin Constitution *A. W. Hof-
mann* 454 in Diphenylsulfocarbamid
verwandelt *Ders.* 460. 688.
- Melissinalkohol. *Mäskelyne* 44.
- Melissinsäure. *Mäskelyne* 44.
- Mellithsäure. *A. Baeyer* 94.
- Mesitäther. Constitution *A. Kekulé*
367.
- Mesitin. *Alph. Cossa* 697.
- Mesitylen. Reduction *A. Baeyer* 21.
mit Chromsäurechlorid behandelt *E.*
Carstanjen 635.
- Metalloide. Einwirkung von Unter-
chlorigsäure-Anhydrid *Schützenberger*
219.
- Meteor. Mineralien im Meteor von
Breitenbach *Mäskelyne* 167. *C. Ram-
melsberg* 199.
- Methyl. Methylaldehyd *A. W. Hof-
mann* 152. Trimethylglycerinammo-
nium *V. Meyer* 186. Einwirkung
von Schwefelsäure auf Methylchlor-
acetol *A. Oppenheim* 213. Chlorsub-
stitutionen des Methyls *Perkin* 286.
Trimethylsulfür, Aethylendimethylsul-
fin *Fr. Dehn* 481. Methylschwefel-
saures Natrium mit KOH behandelt
Berthelot 560. Dimethylsuccinsäure
Wislicenus 720.
- (Methylen.) Dioxymethylen, Hexame-
thylen *A. W. Hofmann* 152. Hexa-
methylenamin *Friedel* 106.
- Milchsäure. Verschiedene Modifica-
tionen derselben *Wislicenus* 550. 619.
- Mineralwasseranalyse. *Gilm* 657.
- Molecular-, Beziehung der Molecular-
constitution zu der Circularpolarisation
und Krystallform *C. Rammelsberg* 31.
Moleculargewichte einiger Oxydulver-
bindungen *A. Ladenburg* 706.
- Molecul-Verbindungen. *H. Wi-
chelhaus* 302. Bestehen in Gasform.
Alex. Naumann 345. Kriterien zur
Erkennung *B. Rathke* 703.
- Morphin. Verhalten gegen Salzsäure
Matthiessen u. *Wright* 286. Neue

Base aus dem Morphin Ders. 286.
336. Morphintetrajodid *S. M. Jörgensen* 461. Apomorphin *Matthiessen* u. *Wright* 743.
Mucobromsäure. Constitution *H. Limpricht* 212.
Murexid mit Essigsäure und salpetrigsaurem Kali erhitzt *W. Gibbs* 344.
Myristinsäure aus Stearolsäure *S. Marasse* 361.

N.

Namaqualit. *Church* 719.
Naphtalin. Dinitronaphtalin *A. de Aquiar* 220. Pikrinsäure-Naphtalin *H. Wichelhaus* 305. α - u. β -Naphtalin-sulfosäure, — Bromsulfosäure, Bicyannaphtaline, Bicarbonaphtalinsäure *L. Darmstädter* und *H. Wichelhaus* 356. Naphtalinroth *A. W. Hofmann* 374. 412. Dicyannaphtalin *Baltzer* und *Merz* 433. Darstellung von Farben aus Naphtalin (Patent) *L. Darmstädter* und *H. Wichelhaus* 507. Naphtalinsäure mit H in. st. n. und mit Zinkstaub behandelt *Graebe* u. *Ludwig* 612. Naphtalin mit Chromsäurechlorid behandelt *E. Carstanjen* 633. Naphtalin-sulfosäure, -amide, -mercaptane *Mai-copara* 662.
Naphtol. α - u. β -Naphtol, α - u. β -Naphtoläthyläther und Phosphorsäureäther, α - u. β -Naphtolsulfosäuren *L. Schäffer* 90. α - u. β -Naphtolacetyläther *L. Schäffer* 131. Binitronaphtol, Bichlornaphtochinon, Naphtobioxyd *L. Darmstädter* und *H. Wichelhaus* 113. Biimidonaphtol, Biamidonaphtol, Amidooxynaphtol *Graebe* u. *Ludwig* 613.
Naphtyl. α - u. β -Cyannaphtyl, Nitro- u. Amidoverbindungen *N. Welkov* 407. Azodinaphtyldiamin *A. W. Hofmann* 413.
Narceinsesquijodid, Narceintrijodid *S. M. Jörgensen* 461.
Narkotin. Constitution, mit HCl und HJ behandelt; Dimethylnornarcotin

Matthiessen u. *Foster* 193. Narcotintrijodid *S. M. Jörgensen* 461.
Natrium. Krystallform und Circularpolarisation des bromsauren, chlor-sauren, überjodsauren Natriums, von Natriumsulfantimoniat *C. Rammelsberg* 32. Werthigkeit des Natriums *A. Wanklyn* 64. 192, *H. Wichelhaus* 65. Anwesenheit von Natrium in gewissen Pflanzen *Peligot* 103. 747.
Neurin oxydirt *O. Liebreich* 12. Oxyneurin 167.
Nekrolog auf J. J. von Scherer *R. Wagner* 108; auf Thomas Graham *A. W. Hofmann* 753; auf Ferdinand Beyrich 781.
Nickel. Atomgewichtsbestimmung *Russel* 382. Eigenschaft Wasserstoff zu condensiren *Raoult* 562.
Niob. Constitution der natürlichen Niobverbindungen *C. Rammelsberg* 216.
Nitrile. Allgemeine Bildungsweise derselben *L. Henry* 305. 494.
Nitrokohlenwasserstoffe. Verhalten gegen Phosphorchloride *A. Oppenheim* 54.
Nitrosokörper. Bildung *A. Baeyer* 682.

O.

Octylen. Chlorhydrin des Octylen-glycols *de Clermont* 218.
Oelbildendes Gas siehe Aethylengas.
Oenanthaldehyd mit Valerianaldehyd erhitzt *A. Borodin* 552.
Oleographie. *Moffart* 45.
Opiansäure, oxydirt. *Matthiessen* u. *Wright* 193.
Optische Eigenschaften der Körper. *Storkes* 165. *Odling* ibd. *Schorlemmer* 286.
Organometalle. *Wanklyn* 64. *Chapmann* 85.
Orthoameisensäureäther. Umwandlungen dess. *H. Wichelhaus* 115.
Oxamid. Einwirkung von CS² *A. Ladenburg* 271. Einwirkung von PCl₅ *L. Henry* 307.

Oxydulverbindungen, Molekulargewicht einiger. *A. Ladenburg* 706.
Oxytetraldin. *A. Baeyer* 399.
Ozonäther 612.

P.

Paarung organischer Verbindungen *C. W. Blomstrand* 202.
Palladium. Galvanisches Verhalten *J. C. Poggendorff* 74. Palladiumwasserstoff *Graham* 37. 42. 382. 429. *J. C. Poggendorff* 75. *Ch. Roberts* 287. Verhalten von Palladiumlegirungen gegen Wasserstoff *Graham* 383. *Böttger* 609.
(Papaverin) Papaverintrijodid *S. M. Jørgensen* 461.
Parabansäure mit Essigsäure u. salpetrigsauren Alkalien erhitzt *W. Gibbs* 344.
Patchouliessenz. Zusammensetzung *Gal* 77.
Patent. Eingabe üb. die Patentfrage 49.
Perubalsamöl. *K. Kraut* 180. *J. Kachler* 512.
Petroleum. Anwendung zur Heizung von Dampfkesseln *H. St. Claire-Deville* 76.
Pflanzen. Wanderung der Grundstoffe in denselben *Dehérain* 746.
Phénicen (Phenylbraun) *Bolley* 551.
Phenetolsulfosäure. *Oplu. E. Lippmann* 311.
Phenol. Diazo-, Dichlornitro-, Dichloramido-, -Nitroschwefelsäure *R. Schmitt* u. *L. Glutz* 51. 52. Aethylendiphenol *E. Lippmann* 311. Phenolsulfosäure, Nitrophenolsulfosäure *A. Kekulé* 330. Mono- und Bijodphenol *H. Hlasiwetz* u. *P. Weselsky* 522. Kohlensaures Phenol *Th. Kempf* 632. Chlorphenolsulfosäure *R. Bähr-Predari* 693. Monochlormethylphenol, Monochloräthylphenol, Monobrommethylphenol *L. Henry* 710. Synthes- substituierter Phenole *Grimaux* 714. Chlorkohlensaures und carbaminsaures Phenol *Th. Kempf* 740.

Phenyl. Phenylurethan, halbgeschwefeltes und geschwefeltes *A. W. Hofmann* 120. Phenylessigsäure (α -Toluylsäure), Methyläther, Aethyläther, Parabromphenylessigsäure, Parabromnitrophenylessigsäure, Phenylchlor-essigsäure, Phenylbichloressigsäure, Paranitrophenylessigsäure, Paraazophenylessigsäure, Binitrophenylessigsäure *B. Rudziszewsky* 207. Zweifach gebromtes Diphenylsulfo-carbamid und Carbimid, vierfach gebromtes Diphenylcarbamid, gebromtes Phenylsenföhl *W. Otto* 409. Phenylacetenyl *C. Glaser* 422. Diacetenylphenyl 423. Synthese der Phenylpropionsäure 424. Carbotriphenyltriamin, Diphenylsulfo-carbamid *A. W. Hofmann* 452. Entschwefelt *Ders.* 460. 687. Phenylsenföhl aus Diphenylsulfo-carbamid *ibid.* Diphenylsulfo-carbamid *H. J. Buff* 499. Beziehungen des Quecksilberphenyls zur aromatischen Reihe *E. Dreher* u. *R. Otto* 542. Phenylbraun *Bolley* 551. Phenylpurpursäure *E. v. Sommeruga* 580. Quecksilberdiphenyl *R. Otto* 641. *E. Dreher* 674. Triphenylguanidin und Schwefelkohlenstoff. (Diphenylsulfo-harnstoff) *F. Hübner* 689. Synthese der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure *Th. Zinke* 738.

Phloretin. Phloretinsäure mit KOH erhitzt; Constitution des Phloretins *L. Barth* 528.

Phloridzin. Constitution, Phloridzin-Acetyl-Verbindungen *H. Schiff* 744.

Phlorylalkohol. Vorkommen im Buchholzteercreosot *S. Marasse* 72.

Phoron. Vermuthliche Constitution *A. Kekulé* 338.

Phosgen. Aus Kohlenoxysulfid, aus Chloroform, flüssiges Phosgen *A. Emmerling* u. *B. Lengyel* 546.

(Phosphamid.) Benzolsulfurylbichlorphosphamid *H. Wichelhaus* 504.

Phosphor. Gegenmittel gegen Phosphorvergiftung *Personne* 104. Dampf-

- dichte von Phosphorsuperchlorid *Wurtz* 162. Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Alkohole, Aethyl u. Amylsulfoxyphosphorsäure *Chevrier* 191. Eigenschaften des Phosphorsulfochlorids *Chevrier* 282. Bestimmung der Phosphorsäure in den Ackererden *P. de Gasparin* 282. Phosphorsuperchlorid als Molekular-Verbindung betrachtet *H. Wichelhaus* 302. *Alex. Naumann* 347. Verhalten von Phosphorsulfochlorid *L. Henry* 308. Kristallisierte Phosphorsäure *G. Krämer* 310. Ursache der giftigen Eigenschaften des Phosphors *Personne* 561. Bildung von Phosphorsulfochlorid durch directe Vereinigung von PCl_3 u. S. *L. Henry* 638. Verbindungen von PCl_3 mit Brom *Prinvault* 747.
- Phtalsäure. Aldehyd ders. *A. Baeyer* 99.
- Picolin. Synthese *A. Baeyer* 355. Basen der Picolinreihe Ders. 398.
- Pikrinsäure. Darstellung aus Nitrophenolschwefelsäure *R. Schmitt u. L. Glutz* 53.
- Piperintrijodid. *S. M. Jørgensen* 463.
- Platin. Verhalten der Platincyanürsalze gegen Salzbilder. Platincyanidchloridkalium; Platinoxydul-Kali und Ammoniak *C. W. Blomstrand* 202. Bestimmung des Platins in den Salzen organischer Basen *C. Scheibler* 295. Darstellung von Bariumplatincyanür *P. Weselsky* 588. Ueberziehen mit Platin *Böttger* 612. Eine neue Reihe von Platindoppelchloriden *Jul. Thomsen* 668.
- Präserviren (Patent) *F. Perry* 507. Preisausschreibungen 466.
- Presse, Anwendung der hydraulischen *Cailletet* 76.
- Propan *Schorlemmer* 164.
- Propyl. Gährungspropylalkohol *Chan- cel* 123. Primäres Propylchlorid, Propylacetat, Propylglycol *Schorlemmer* 164. Propylalkohol im Vorlauf des Fuselöls *G. Krämer u. A. Pinner* 404. Propylamin aus Gährungspropylalkohol *Silva* 559.
- Propylen. Propylendichlorid *Schorlemmer* 164. Aus Thymol durch Phosphorsäureanhydrid abgeschieden *A. Engelhardt u. Latschinoff* 510.
- Proteinkörper. *Schwarzenbach* 551.
- Protocatechusäure im Harz des Perubalsams *J. Kuchter* 517. Bildung aus Sulfanissäure *G. Martin* 535.
- Pyrochlor. Constitution *C. Rammelsberg* 217.
- Pyrogallussäure, giftige Eigenschaften *Personne* 561, oxydirt (Pyrogallin) *A. Girard* 562.
- Pyrometer mit Anwendung von Marmor *Lamy* 556. 615.⁵
- Pyroschleimsäure. *H. Limpricht* 211.
- Pyrotraubensäure. *de Clermont u. R. Silva* 40.
- Pyrrol. Pyrrolkalium, Aethylpyrrol *N. Lubavin* 99. Pyrrol, Carbopyrrolsäure, Carbopyrrolamid *H. Limpricht* 211.

Q.

Quecksilber. Blasen auf Wasser schwimmend (Vorlesungsversuch) *A. W. Hofmann* 264. Quecksilberphenyl *E. Dreher u. R. Otto* 542. 641. 674. Jod-Brom-Quecksilber *A. Oppenheim* 571. Isomorphie der Quecksilberverbindungen mit 2 At. Chlor, Brom, Jod, Cyan *P. Groth* 574. Organische Quecksilberverbindungen *R. Otto* 608.

R.

Reduction. organischer Körper *A. Baeyer* 98.

Rhoda-platinverbindungen *C. W. Blomstrand* 205.

Roggenkleie. Gehalt an Nährsalzen *J. v. Liebig* 6.

Rosanilin. Durch Methylierung aus dems. entstehende Körper *A. W. Hofmann u. Ch. Girard* 451.

S.

- Säuren. Reduction der organischen
A. Baeyer 98. Aetherartige Abkömmlinge der mehrwerthigen *L. Henry* 664.
- Salicylalkohol, Salicylaldehyd *L. Henry* 135. Salicylaldehyd mit PCl_5 u. PBr_3 behandelt. Monobromsalicylsäure, Monobromsalicylsäuremethylether *L. Henry* 274. Salicylsäurenitril, Benzoylosalicylsäurenitril, Salicylsäureamid u. Salicylsäurenitril mit PCl_5 behandelt *L. Henry* 490.
- Salmiak. Dampfspannung u. Verdampfungswärme *Aug. Horstmann* 137.
- Salpetersäureanhydrid. Neue Darstellungsweise *Odet* u. *Vignon* 714.
- (Salpetrige Säure.) Reaction der gebromten salpetrigen Säure *L. de Koninck* 122.
- Salz. Anfarbeitung alkalischer (Patent) *J. Oliver* u. *C. O. Mc. Allum* 317. Zustand von Salzen in Lösung *Berthelot* u. *Martin* 557. Constitution der Salze *A. Kekulé* 652. Wärmeerscheinungen beim Vermischen von Salzlösungen *Maignac* 715.
- Sandelholz. Untersuchung desselben. *H. Weidel* 581.
- Santal *H. Weidel* 583.
- Santalin *H. Weidel* 582.
- Sauerstoff. Gleichvolumigkeit des Sauerstoffs und der aus ihm gebildeten CO_2 u. SO_2 (Vorlesungsversuch) *A. W. Hofmann* 251. Entwicklung aus Salpetersäure u. Schwefelsäure (Vorlesungsvers.) *A. W. Hofmann* 253.
- Schiessbaumwolle. Eigenschaften *Abel* 314.
- Schleimsäure. Ueberführung in Adipinsäure *L. Marquardt* 385.
- Schmelzpunkte der Gemische von Benzoësäure u. Zimmtsäure *J. Kachler* 515.
- Schwefel. Löslichkeit im Steinkohlentheeröl *Cahours* 283. Dicarbonsäure des Schwefels *V. Meyer* 297. Directe Vereinigung mit Wasserstoff *Merz* u. *Weith* 341. Einwirkung des electrischen Funkens auf die mit anderen Körpern vermischten Schwefeldämpfe *Chevrier* 431. Ausscheidung aus Verbindungen durch Jod *A. W. Hofmann* 453. Producte bei der Schwefelabscheidung aus Diphenylsulfocarbamid *Ders.* 455. Ausscheidung aus den geschwefelten Harnstoffen *Ders.* 600. Umwandlung des Schwefels bei der Anwendung gegen die Traubenkrankheit *Marès* 658. Methode zur Auffindung von Schwefel *Salet* 659.
- (Schwefelcyan.) Die dem Senföl entsprechenden Isomeren des Schwefelcyanwasserstoffäther *A. W. Hofmann* 116. 452.
- Schwefelkohlenstoff. Verhalten gegen Oxamid u. Acetamid *A. Ladenburg* 271. Zersetzung *Sidet* 747.
- Schwefelsäure. Bildung von Chlorschwefelsäure durch Einwirkung von PCl_5 auf Schwefelsäure *Williams* 381. Wiedergewinnung der bei der Schwefelsäurebereitung entweichenden Gase (Patent) *K. Walter* 507. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlorkohlenstoff, Chloroform, Schwefelkohlenstoff *E. Armstrong Henry* 712. Dissociation flüssiger Schwefelsäure *Dittmar* 717.
- Schwefelstickstoffkörper. *Claus* 608.
- Schweflige Säure liquide (Vorlesungsversuch) *A. W. Hofmann* 262. Hydro-schweflige Säure *Schützenberger* 431.
- Seewasser. Analyse *Carpenter* 720.
- Seifenblasen. Schwimmen auf Kohlensäure *Fr. Kessler* 369.
- Selenige Säure. Darstellung *Jul. Thomsen* 598.
- Selensäure. Darstellung *Jul. Thomsen* 598.
- Senföl. *B. Tollens* 40. In der Butylreihe *A. W. Hofmann* 102. Einwirkung von Aethylalkohol auf Aethylsenföl *Ders.* 117. Aethylmercaptan auf Aethylsenföl *ibid.* 118. Alkohol auf Allylsenföl *ibid.* 119. Alkohol

- auf Phenylsenföf, Aethylmercaptan auf Phenylsenföf *ibid.* 120. Senföf-bildung durch Behandlung einer Metallsalzlösung mit sulfocarbaminsauren Salzen oder alkoholischer Jodlösung *Ders.* 452.
- Siderit. *Alph. Cossa* 699.
- Siedepunkt. Erhitzen grösserer Mengen von Flüssigkeit über denselben *A. Oppenheim* 55.
- Silicium. Einwirkung des electrischen Funkens *Berthelot* u. *Ladenburg* 16. Si_2J_6 ; SiJ_2 *Friedel* u. *Ladenburg* 60. Siliciumäther *Dies.* 80. Siliciumhexajodür *Dies.* 161. Aethylsilicium, Siliciumtriäthoxyd *Dies.* 189. Siliciumhexabromür aus -hexajodür *Friedel* 715. 747.
- Sinkalin. *O. Liebreich* 13. Ein Isomeres dess. *Wurtz* 124.
- Sinnamin. Constitution *A. W. Hofmann* 603.
- Spectrum gelber Körper *Thudichum* 63. Erklärung der Linien u. Streifen in den Lichtspectren *Lecoq de Boisbaudran* 614. Spectroskopische Beobachtungen der Sonne *Lockyer* 742. *Frankland* u. *Lockyer* *ibid.* Anwendung der Spectralanalyse auf Gasgemenge *Dubrunfaut* 745.
- Spiritus. Destillationsproducte des rohen *G. Krämer* u. *A. Pinner* 401.
- Stärke mit Essigsäureanhydrid behandelt *Schützenberger* 163. Verfahren den procentischen Wassergehalt des Stärkemehls zu bestimmen *C. Scheibler* 170.
- Stahl mit hohem Phosphorgehalt *Paul* 45. Gussstahl u. Schmiedeeisen (Patent) *H. Bessemer* 318. Stahlfabrikation (Patent) *J. Heaton* 317. Stahl u. Eisen siehe Eisen u. Stahl.
- Stannäthyle. Physiologische Wirkung *Jolyet* u. *A. Cahours* 312.
- Stearolsäure. Constitution, mit KOH geschmolzen *S. Marasse* 359.
- Steinkohlen. Wassergehalt des Steinkohlenleuchtgases *A. Vogel* 107. Verbrennungswärme der Steinkohlen *Scheurer-Kestner* und *Meunier* 557. Schwefelkohlenstoffgehalt im Steinkohlenleuchtgase *A. Vogel* 741.
- Stickstoff. Darstellungsmethode *C. Calvert* 561.
- Stilben. Stilbenoxyd, Stilbenalkohol *Ed. Grimaux* 280. *Limpricht* u. *Schwannert* 318.
- Strychnin. Krystallform u. Circularpolarisation des Strychninsulfats *C. Rammelsberg* 33. Physiologische Wirkung der Jodüre von Strychnin, Aethyl- u. Methyl-Strychnin *Jolyet* u. *Cahours* 41. Jodide der Strychninbasen *S. M. Jørgensen* 463. Strychnin als Antidot bei Chloralvergiftung *O. Liebreich* 673.
- Stryphninsäure. Constitution, Nitro-Amido-Stryphninsäure *W. Gibbs* 342.
- Succinimid, Jodsuccinimid *N. Bunge* 509.
- Succinylphenol *P. Weselsky* 518.
- Sulfverbindungen. Triäthylsulfid, Aethylendiäthylsulfid, Trimethylsulfidjodür -bromür etc. *Fr. Dehn* 479.
- Sumpfgas. Siehe Aethylwasserstoff.

T.

- Tantal. Constitution der natürlichen Tantalverbindungen *C. Rammelsberg* 216.
- Tantalit. Constitution *C. Rammelsberg* 87.
- Tarkonium aus Narcotintriiodid *S. M. Jørgensen* 461.
- Temperatur. Erniedrigung derselben durch Auflösen von Salzen *Fr. Rüdorff* 68.
- Tetrol. *H. Limpricht* 211.
- Thallium. Gebrauch von Thalliumprotoxyd zur Prüfung auf Ozon *Lamy* 60. Löthrohr-Reaction *Sorby* 337.
- Thee. *Batka* 657.
- Theobromintetraiodid. *S. M. Jørgensen* 463.
- Thermochemische Bestimmungen, Ungenauigkeit der von Favre und

- Silbermann gemachten *Jul. Thomsen* 701.
- Thermoscop für die Vorlesung *A. W. Hofmann* 256.
- Thiacetsäure. Zersetzung beim Erhitzen *A. Ladenburg* 53.
- Thiobenzamid. Einwirkung von Jod *A. W. Hofmann* 645.
- Thonerde. Constitution der schwefelsauren Thonerde *E. Erlenmeyer* 291.
- Thymol aus *Ptychotis-Ajowan* *Hugo Müller* 130. Zersetzung durch Phosphorsäureanhydrid *A. Engelhardt* u. *P. Latschinoff* 510.
- Tolanalkohol aus *Bezil* *Limpricht* 610.
- Toluid. Acet-Toluid *Merz* u. *Weith* 433. Tricarbohexanilid *A. W. Hofmann* 459. Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Sulfoarbtoluid *H. J. Buff* 498. Krystallform des Sulfoarbtoluids *Groth* 500. Mono- und Dinitro-Acettoluid *F. Beilstein* und *Kuhlberg* 661.
- Toluidin. Pseudo-Toluidin mit HJ behandelt *Berthelot* 15. Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Toluidin *Wurtz* 81. Synthese von Pseudotoluidin *W. Körner* 219. Parachlor-toluidin *L. Henry* u. *B. Radziszewski* 308. 599. Toluidin aus Amidodracylsäure und Anthranilsäure *Rosenstiehl* 430. Aus Bromtoluol *Rosenstiehl* u. *Nikisoroff* 558. Beziehungen des Pseudotoluidins zu den Benzolderivaten *W. Körner* 559. Para-(Pseudo-)Toluidin aus Bromtoluol *O. Wallach* 626. Chlortoluidin *Wróblewsky* 661.
- Toluol aus Pseudotoluidin *Berthelot* 15. Dreifach gechlortes 136. Monobromtoluole *Rosenstiehl* u. *Nikisoroff* 558. *O. Wallach* 626. Festes und flüssiges Nitrotoluol oxydirt *Rosenstiehl* 430. 562. *W. Körner* 559. *F. Beilstein* u. *Kuhlberg* 510. 661. Toluol mit Chromsäurechlorid behandelt *E. Carstanjen* 634. α und β Nitrochlor-toluol *Wróblewsky* 661.
- Toluylen. Verhalten der Toluylenverbindungen *Limpricht* u. *Schwanert* 133. Zwei Modificationen des Toluylenalkohols *Limpricht* 610.
- Toluylsäure (α) = Phenyllessigsäure. Tolylsulfosäure. Behandlung der gechlorten mit schmelzendem KOH *G. Vogt* 284. Schmelzen mit KOH *L. Barth* 525. 650 *A. Engelhardt* u. *P. Latschinoff* 661.
- Traubensäure. Krystallisation und Circularpolarisation der traubensauren Salze *C. Rammelsberg* 34. 36.
- Trichloressigsäure. Verhalten ihrer Salze im Organismus *O. Liebreich* 269.
- Tridymit, künstlicher *G. Rose* 390. Vorkommen in der Natur *G. Rose* 398.
- Trimethylglycerinammonium. *V. Meyer* 186.
- Turacin. *Church* 314.
- Turmalin. Constitution *C. Rammelsberg* 349.
- Tyrosin. Constitution *L. Barth* 530. Vorkommen im Organismus *O. Schultzen* u. *M. Nencki* 567.

U.

- Uebersättigung von Flüssigkeiten. *Lecoq v. Boisbaudran* 218.
- (Urethan.) Halbgeschwefeltes Aethyl-Urethan *A. W. Hofmann* 117. Geschwefeltes Aethyl-Urethan 118. Halbgeschwefeltes Allyl-Urethan 119. Geschwefeltes und halbgeschwefeltes Phenyl-Urethan 120.

V.

- Valenz. *Williamson* 192.
- Valerianaldehyd. Mit Oenanthaldehyd erhitzt *A. Borodin* 552.
- Vanadium, Vanadiumchloride, Stickstoffvanadium *H. E. Roscoe* 424.
- Ventilation. Für Vorlesungsversuche *A. W. Hofmann* 264.
- Verbindung von Gasen bei niedriger Temperatur *Gautier* 715.
- Verbrennung. Gewichtszunahme während derselben. (Vorlesungsversuch)

A. W. Hofmann 237. *H. Kolbe* 630.
Vorlesungsapparat für Verbrennungs-
erscheinungen *A. Kekulé* 418. *A. W.*
Hofmann 437.

Verbrennungswärme. Berechnung
ders. bei organischen Verbindungen
Jul. Thomsen 482. *A. Baeyer* 576.
Verbrennungswärme der Steinkohlen
Scheurer-Kestner u. *Meunier* 557.

Victoriagelb. *C. A. Martius* u. *H.*
Wichelhaus 206.

Vorlesungsversuche. *A. W. Hof-*
mann 237. 437. *Fr. Kessler* 369.
A. Kekulé 418. *H. Kolbe* 630.
Böttger 652.

W.

Wachs im Getreidestroh *B. Radzis-*
zewski 639.

Wärme, spezifische *Mendelejeff* 662.
Spezifische Wärme der Gase und die
wahre Wärmecapazität *Aug. Horst-*
mann 723.

Wassergas. Verdichtung des Sauer-
stoffs und Wasserstoffs beim Ueber-
gang in dasselbe. (Vorlesungsversuch)
A. W. Hofmann 244.

Wasserstoff. Spectrum *Salet* 59. 76.
Entdeckung von Wasserstoff in den
Sonnenprotuberanzen *Lockyer* 85.
Lockyer u. *Frankland* 165. 337.

Weinsäure. Krystallform und Cir-
cularpolarisation weinsaurer Salze *C.*
Rammelsberg 34. 36.

Weissblech. Benutzung der Abfall-
laugen aus Weissblechfabriken (Patent)
J. Vanghan 508.

Weizenkleie. Gehalt an Nährsalzen
J. v. Liebig 6.

Wismuthsilber. *C. W. Kayser* 309.

X.

Xylidin. Isomere Xylidine *A. W. Hof-*
mann u. *C. A. Martius* 411. Xylidin
aus reinem Isoxylol *N. Tawildarow*
553. Acetylxylidin, Acetomonobrom-
xylidin, Moxylidin *B. Genz* 686.

Xylidinroth. *A. W. Hofmann* 377.

Xylol. Einwirkung von Chromsäure-
chlorid *E. Carstanjen* 635.

Xylolsulfosäure. Mit KOH ge-
schmolzen *A. Engelhardt* u. *P. Lat-*
schinoff 661.

Y.

Yttrotantalit. Constitution *C. Ram-*
melsberg 216.

Z.

Zersetzungserscheinungen durch
Licht hervorgebracht *Morren* 556.

Zimmtalkohol mit Brom behandelt
Grimaux 124.

Zimmtsäure aus Perubalsam *J. Kach-*
ler 513. Schmelzpunkte von Gemi-
schen der Benzoësäure u. Zimmtsäure
Ders. 515.

Zink. Maassanalytische Bestimmung
durch gelbes Blutlaugensalz *A. Re-*
nard 189.

Zinn Krystallinische Modification dess.
J. Fritzsche 540.

Zinnober. Circularpolarisation *C. Ram-*
melsberg 32.

Zucker Einwirkung von PCl_5 auf
die Zuckerkörper *A. Baeyer* 54. Ent-
färbung durch Ozon *Lee* 64. Kry-
stallisation *Williamson* 64. Zucker-
industrie *Wallace* 64. Concentriren
von Zuckerlösungen *A. Fryer* 129.
Invert-Zucker *Dubrunfaut* 714. 744.
Maumené ibid.

